

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
Ивановский государственный химико-технологический университет
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Московский государственный университет им. М.И. Ломоносова
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Костромской государственный университет
Научный совет РАН по физической химии
Российская академия естественных наук**

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

X МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

9 – 13 сентября 2019 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8:544.6 (043.2)

«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»,
X Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 9-13
сентября 2019 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А.
Крестова РАН, 2019. - 110 с. **ISBN 978-5-905364-15-0**

Редактор: Парфенюк В.И.

Компьютерная верстка: Долинина Е.С, Чуловская С.А.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Информационные партнеры:



Спонсоры конференции



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



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

ISBN 978-5-905364-15-0

© Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2019

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:

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

Ученый секретарь:

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. Базанов М.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Балмасов А.В. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Белкин П.Н. (КГУ, Кострома)
проф. Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
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)
проф. Кайдриков Р.А. (КНИТУ, Казань)
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Колесников В.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
проф. Кривцов А.К. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Кришталик Л.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
акад. РАН Лунин В.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
акад. Лутовац М. (Белград, Сербия)
проф. Нараев В.Н. (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)
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 КазНЦ РАН, Казань)

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Кузьмин С.М. (ИХР РАН, Иваново)
Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)
Тесакова М.В. (ИХР РАН, Иваново)
Чуловская С.А. (ИХР РАН, Иваново)
Шеханов Р.Ф. (ИГХТУ, Иваново)
Филимонова Ю.А. (ИХР РАН, 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, Черноголовка)
проф. Нараев В.Н. (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)
проф. Фомичев В.Т. (ВГАСУ, Волгоград)
проф. Янилкин В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Белкин П.Н.

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

belkinp@yandex.ru

Электролитно-плазменные технологии как разновидность электрохимических методов демонстрируют тенденцию к развитию с расширением возможных областей использования, которые включают нанесение покрытий, диффузионное упрочнение, очистку и обеззараживание различных объектов. Общим признаком этих технологий можно считать образование парогазовой оболочки (ПГО) между раствором электролита и обрабатываемой деталью. Увеличение напряжения в электролизере приводит к переходу от традиционного электролиза к режиму прерываний тока со сплошной, но неустойчивой ПГО, далее – к режиму стационарного нагрева, в котором сплошная ПГО становится устойчивой. При напряжениях 280–320 В температура детали-анода резко падает, в этом режиме осуществляется электролитно-плазменное полирование (ЭПП) металлов и сплавов, характеризующее высокой скоростью обработки, низкой шероховатостью полированного слоя, отсутствием агрессивных и токсичных реагентов и другими преимуществами. В настоящее время определены составы электролитов и режимы обработки широкого класса сплавов. Предложено значительное число оригинальных технических решений, в том числе защищенных патентами, однако некоторые фрагменты механизма ЭПП оставались дискуссионными, в частности, роль электрических разрядов, механизмы удаления металла, наличие или отсутствие прямого контакта металла с плазмой [1]. В настоящее время получены ответы на некоторые вопросы.

Периодические контакты электролита с анодом подтверждены измерением тепловых потоков в электролизере, доказывающих интенсификацию парообразования в системе. Предложен механизм анодного растворения в растворах хлорида или сульфата аммония, начинающегося с хемосорбции молекул воды и образования гидрокомплексов железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}$, которые, взаимодействуя с хлорид-ионами или сульфат-ионами, в конечном счете, приводят к появлению хорошо растворимых адсорбционных комплексов, распадающихся на ионы Fe^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} [2]. Установлено, что перенос заряда через ПГО осуществляется преимущественно фарадеевскими процессами растворения металла и выделения кислорода. Важную роль играют оксо- и пероксо-интермедиаты, образование которых способствует повышению выделению кислорода и уменьшению толщины оксидного слоя. Также показано, что свечение в прианодной области объясняется анодной люминесценцией. Пероксо-интермедиаты легче расщепляются по обеим связям O–H и O–O и в силу этого могут способствовать образованию возбужденных частиц с энергиями, достаточными для излучения. Линии азота и серы, соединения которых присутствуют в растворе, не выявлены, что не подтверждает ожидаемую ионизацию парогазовой оболочки под действием электрических разрядов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

1. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов: учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 382 с.
2. Иванова Н.П., Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н. Механизм анодного растворения коррозионностойких и конструкционных углеродистых сталей в условиях электроимпульсного полирования. Наука и техника, 2013, № 1, С. 24–30.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ ПОЙССОНА-БОЛЬЦМАНА С ЯВНЫМ УЧЕТОМ ПОЛЯРИЗУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ В КОНТЕКСТЕ ТЕОРИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Будков Ю.А.^{1,2}

¹National Research University Higher School of Economics, School of Applied Mathematics, Moscow, Russia;

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia
ybudkov@hse.ru

Уравнение Пуассона-Больцмана (ПБ) является самым простым и, в то же время, очень эффективным инструментом для описания распределения заряженных частиц вблизи макроскопических заряженных поверхностей во многих областях, таких как электрохимия, химическая инженерия, биофизика и т. д. [1].

Во-первых, сама теория ПБ среднего поля не позволяет нам учитывать эффекты ионных корреляций, которые очень важны для растворов электролитов со средней и высокой концентрацией. Во-вторых, рассмотрение растворителя как сплошной диэлектрической среды делает невозможным изучение влияния молекулярной структуры растворителя. Эти два фактора побудили исследователей улучшить уравнение ПБ в последние два десятилетия [2].

В настоящем докладе будет представлен обзор наших недавних теоретических результатов [3,4,5] по формулировке модифицированных уравнений ПБ для растворов электролитов и ионных жидкостей с небольшими добавками поляризуемых молекул (примесей). Будет продемонстрировано применение полученных уравнений самосогласованного поля к теории двойного электрического слоя. Будут обсуждены и проанализированы эффекты поляризуемости и постоянного дипольного момента примесных молекул и их концентрации в объеме на дифференциальную емкость двойного электрического слоя.

1. Jacob N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 2011 Academic Press.
2. Naji A., Kanduc M., Forsman J., Podgornik R. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 150901
3. Budkov Yu.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G. *EPL*, 2015, 111, 28002
4. Budkov Yu.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G. *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 184703
5. Budkov Yu.A., et al. *Electrochim. Acta* 2018, 284, 346

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ. АНОМАЛИИ СОСТАВА, СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

Дикусар А.И.

Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова,
Приднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко, Тирасполь
dikusar@phys.asm.md

В докладе обсуждаются наблюдаемые аномалии (с точки зрения классических и утвердившихся при описании закономерностей электрохимических процессов) состава, скорости осаждения и свойств покрытий сплавами из металлов группы железа с вольфрамом. Показано, что аномалия состава (в ранних работах по электроосаждению этих сплавов описываемые процессы относились к аномальным) в настоящее время относится к определенной группе процессов, называемых индуцированным соосаждением (комплекс металла группы железа “индуцирует” соосаждение W в сплав). В докладе приводится основанный на экспериментальных результатах, полученных автором с сотрудниками, механизм этого процесса (на примере электроосаждения Fe-W покрытий из цитратной ванны). Предложенный механизм позволяет объяснить аномалию скоростей осаждения на основе экспериментальных данных по окислению комплекса металла-осадителя (цитратного комплекса Fe(II)) на анодах различной природы. В результате влияния природы анода меняется скорость окисления, что приводит к изменению выхода по току катодной реакции. Предложенный механизм объединяет ряд ранее описанных механизмов индуцированного соосаждения [1-3]. На его основе объяснен (и экспериментально подтвержден измерениями на основе XPS) ранее обнаруженный макроскопический размерный эффект микротвердости покрытий [4] (при фиксированных электрохимических условиях микротвердость определяется объемной плотностью тока (ОПТ)). Предложенный механизм позволяет объяснить наводороживание получаемых покрытий. Показано, что применение растворимых анодов (железного и никелевого) позволяет в несколько раз (при фиксированной плотности тока) увеличить скорость осаждения в сравнении с нерастворимыми (графитовым, платиновым).

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (пр. № 15.817.02.05.А), европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г. Тирасполь).

1. Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc., 1996, 143, 884 – 893.
2. Krasikov V.L., Krasikov A.V. // Bulletin SPb STI (TU), 2016, 36, 12 – 23.
3. Krasikov A.V., krasikov V.A. // Bulletin SPb STI (TU), 2016, 37, 8 – 14.
4. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2015, 51, p.228.

ПОЛИПОРФИРИНЫ В РЯДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Парфенюк В.И.

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

Создание эффективных фотоактивных и полупроводниковых систем на основе органических веществ невозможно без изучения свойств и тщательного отбора вероятных прекурсоров для создания электропроводящих органических материалов, а также без совершенствования методов их формирования. Несколько десятилетий назад исследователи имели дело с полимерными материалами, которые обладали диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами. Перевод этих полимеров в проводящее состояние был обусловлен с кардинальными изменениями их строения, например, нагреванием до температур, при которых происходит пиролиз или частичная графитизация полимера. Открытие высокой проводимости допированного полиацетилена дало большой импульс в развитие методов синтеза и исследований свойств различных по химическому составу сопряженных полимеров. Общим свойством проводящих полимеров является наличие полисопряжения π -связей основной полимерной цепи. В некоторых случаях это достигается за счет химического или электрохимического допирования полимеров.

Электропроводящие полимеры — новый класс полимеров, появившихся сравнительно недавно. В последние годы это направление стремительно развивается. Традиционные электропроводящие полимерные материалы представляют собой композиции на основе различных полимеров и электропроводящих наполнителей (сажа, графит, углеродные трубки, фуллерены, металлические и металлизированные волокна и др.). Однако в настоящее время появились новые материалы, в которых электропроводностью обладают уже сами макромолекулы или определенным образом построенные межмолекулярные образования (полимеры), включающие в свою структуру как органические макромолекулы так и неорганические ионы. Чтобы полимер, как и металл, мог проводить электричество — его молекулы должны состоять из атомов углерода, соединенных по очереди одинарными и двойными химическими связями. По сути, это полисопряженные полимеры, которые обладают электрическими, электронными, магнитными и оптическими свойствами металлов, но сохраняют механические свойства обычных полимеров. Существующая на сегодняшний день научная информация, относящаяся к исследованиям в области получения и изучения свойств органических проводящих пленок, в основном, относится к высокомолекулярным полисопряженным соединениям: полианилину, полипирролу, политиофену и др., которые образуют класс органических электропроводящих полимеров.

Внимание к современному состоянию вопроса в области создания порфиринсодержащих электрополимеров обусловлено двумя факторами. Во-первых, возможностью иммобилизовать порфирины в традиционный электропроводящий полимер в молекулярном/ионном виде или в виде агрегатов. Во-вторых, тем фактом, что электрополимеризация соединений порфиринового ряда происходит, как правило, благодаря наличию в порфинах функциональных заместителей, которые по своей природе аналогичны мономерам традиционных электрополимеров.

В докладе приводятся и анализируются данные по исследованию процесса электрополимеризации мезозамещенного 5,10,15,20-тетракис(пара-аминофенил)порфина в этиловом спирте и дихлорметане, а также представлен и обсужден механизм проводимости полипорфириновой пленки, полученной электрохимическим способом на основе указанного порфина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА

Фишгойт Л.А.

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

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

Образцы для исследования были синтезированы электрохимическим осаждением из соответствующих растворов с гипофосфит-ионов. Особенности химического состава и структуры получаемых покрытий были проанализированы с использованием результатов методов XRD и EDX. Принципиально важные данные о химическом состоянии металлоидов в аморфных (нанокристаллических) покрытиях были получены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS, вариант “valence-to-core”) в Европейском центре синхротронных исследований (г. Гренобль, Франция). Анализ спектров К β спутниковых линий металлов позволил сделать вывод о том, что, как в исходных (аморфных), так и в отожженных (кристаллических) образцах покрытий (независимо от способа их получения) металлоиды присутствуют в виде соответствующих соединений металл-металлоид.

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

Определены магнитные свойства электролитически осажденных сплавов Co-P с содержанием фосфора до 11 ат.%. Проанализировано влияние концентрации компонентов сульфатно-цитратного электролита для электрохимического осаждения сплавов Co-P на содержание фосфора в сплаве. Методом ДСК проведен анализ процессов, происходящих при термообработке сплавов Co-P. На основании полученных данных установлена зависимость состава сплавов системы Co-P от содержания гипофосфита натрия в растворе при электрохимическом осаждении. Показано, что сплавы данной системы, полученные из сульфатно-цитратных электролитов, перекрывают диапазон концентраций фосфора в сплаве от 0 до 11 ат.%, при этом содержание фосфора в сплавах Co-P не удается поднять выше 12 ат.%. Исходные электроосажденные покрытия ферромагнитны во всем изученном диапазоне концентраций. При повышении концентрации фосфора в Co-P покрытиях, подвергнутых термообработке, наблюдается небольшой рост коэрцитивной силы, а остаточная намагниченность и намагниченность насыщения изменяются слабо. При концентрации фосфора более 9-12 ат.% сплав в исходном состоянии имеет смешанную аморфно-кристаллическую структуру.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Янилкин В.В.

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

Ресурсы Земли в энергии, сырье, утилизации отходов ограничены и для комфортного существования человечества необходимы энерго- и ресурсосберегающие, экологически привлекательные технологии получения практически полезных веществ и материалов. Среди таких технологий безусловный приоритет имеют технологии на основе каталитических процессов, энергетически менее затратных, высокоселективных и высокоэффективных. На этом пути определенные надежды возлагаются на гетерогенные катализаторы, в частности на псевдогомогенные металлические нанокатализаторы и нанокомпозиты на их основе. Исследования таких нанокатализаторов в химическом и электрохимическом синтезе и системах преобразования энергии (топливные элементы, аккумуляторы, элементы, батареи) проводятся очень широким фронтом.

В настоящее время наиболее успешным и востребованным способом получения наночастиц металлов и композитов на их основе является химический синтез восстановлением ионов металлов различными восстановителями при различных температурах с образованием стехиометрического количества окисленной формы восстановителя в качестве отхода. Сегодня на режиме синтеза, отходах, средах не акцентируют внимание, однако в перспективе и синтез металлических нанокатализаторов должен быть энергетически малозатратным (energy economy), атом-экономным (atom economy), с малым числом стадий (step economy), без использования восстановителей (reductant economy) и без образования вредных отходов (toxic waste) в «зеленом» растворителе (вода). Разрабатываемый нами метод медиаторного электросинтеза наночастиц металлов и нанокомпозитов на их основе удовлетворяет этим современным требованиям. Наночастицы металлов получают в объеме раствора с высокой фарадеевской эффективностью в одну стадию при комнатной температуре в различных средах, в том числе и воде.

В данном сообщении обобщены результаты оригинальных исследований по медиаторному электрохимическому синтезу и изучению каталитической активности биметаллических Ag-Pd, Rh-Pd наночастиц, нанокompозитов Ag/CoO-CoO·xH₂O, Ag/наноцеллюлоза. Форма, размер, структура и состав наночастиц установлены методами динамического светорассеяния, УФ-видимой и ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, микронзондового элементного анализа, порошковой рентгеновской дифракции. Каталитическую активность тестировали в практически важных реакциях восстановления нитроароматических соединений и сочетания Сузуки в водной среде. Рассмотрена роль подложки и стабилизирующей оболочки в катализе. Установлено возрастание каталитической активности при стабилизации наночастиц металлов в оболочке мицеллообразующего катионного поверхностно-активного вещества – хлорида цетилтриметиламмония.

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

УСТНАЯ СЕССИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ

Белова В.С., Носков А.В., Балмасов А.В., Прияткин Г.М.

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

Для измерения потенциалов двигательных единиц скелетных мышц в медицинских исследованиях применяют метод электромиографических измерений с использованием игольчатых электродов. Выпускаемые в настоящее время игольчатые электроды содержат большое количество драгоценных металлов (платина, золото, палладий) и являются при этом одноразовым изделием, поэтому актуальной задачей является нахождение более дешевых материалов, имеющих при этом высокую коррозионную стойкость и обеспечивающих стабильность измеряемых потенциалов, а также низкий уровень шумов при регистрации сигнала.

Целью настоящей работы являлся выбор электродных материалов для разработки технологии изготовления основных элементов концентрических игольчатых электродов. Для оценки коррозионной устойчивости электродных материалов были проведены хроновольтамперометрические исследования различных металлов в 0,9% растворе NaCl, моделирующем биологическую среду человека. Измерения проводили с помощью потенциостата Elins P30J в режиме линейной развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с. Установлено, что для платины и хромоникелевых сталей в интервале потенциалов до 0,5 В анодные токи имеют низкие значения, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости этих материалов. В случае серебра на анодных поляризационных кривых наблюдается максимум тока, обусловленный протеканием процесса образования хлорида серебра на поверхности электрода.

Хронопотенциометрические исследования, проведенные в растворе хлорида натрия при бестоковом потенциале, показали, что из всех исследованных металлов стабильнее всего ведет себя серебро – для него изменение потенциала за время эксперимента (40 – 60 мин) составляет всего 2 мВ. В случае хромоникелевых сталей изменение потенциала составляет 5-7 мВ, при этом наблюдаются осцилляции потенциала с амплитудой до 10 мВ. Потенциал платинового электрода сильно зависит от наличия микропримесей в растворе и за 10 минут эксперимента его изменение может составлять до 70 мВ.

Стабильность электродных потенциалов может быть повышена за счет формирования на поверхности металлов электроактивных слоев с помощью электрохимического окисления. При этом образуются электродные системы, имеющие высокую обратимость, обеспечивающую быструю стабилизацию потенциала. С использованием такого подхода были разработаны методы электрохимической модификации поверхности металлов и изготовлены опытные образцы игольчатых электродов. Экспериментальные электроды были проанализированы по следующим показателям: стабильность измеряемого потенциала за время исследования 30-60 минут, уровень шумов при регистрации сигнала, электрический импеданс, площадь поля записи сигнала. Изготовленные по разработанной технологии электроды не уступают лучшим мировым образцам по всем показателям, при этом уровень шумов при регистрации сигнала не превышает 15 мкВ, электрический импеданс иглы составляет не более 30 кОм, что лучше зарубежных аналогов.

АППАРАТНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СОСТАВА ВНЕШНЕГО МОНОАТОМНОГО СЛОЯ ПОВЕРХНОСТИ

Волков С.С.^{1,2}, Аристархова А.А.², Китаева Т.И.², Тимашиев М.Ю.², Толстогузов А.Б.²,
Трухин В.В.², Кочуров А.А.¹, Пузевич Н.Л.¹

¹Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище им. генерала армии
В.Ф. Маргелова, Рязань, Россия
volkovstst@mail.ru

²Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань, Россия

Моделирование и построение механизмов физико-химических процессов, происходящих на поверхности, затруднено недостаточностью экспериментальных сведений, особенно о состоянии внешних монослоев поверхности. С развитием тонкопленочных технологий, науки о поверхности и аналитического приборостроения были разработаны методы диагностики свойств поверхности с применением электронных ионных и фотонных зондов. Для анализа внешних монокристаллических слоев на поверхности твердых тел разработаны методы спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий (СОРИНЭ) и спектроскопии атомов отдачи (САО), основанные на облучении поверхности ионами низких энергий (100-5000 эВ) и регистрации энергетического спектра вторичных и отраженных ионов, содержащего пики с характеристическими энергиями отраженных ионов в результате парного упругого столкновения с атомами внешнего монослоя, однозначно связанными с массой отражающего атома поверхности и с энергиями атомов отдачи. По величинам энергий пиков определяется масса атома поверхности с использованием формул парного столкновения. По величинам тока в пике (по величине пика) определяются концентрации отражающих атомов и атомов отдачи. Так как сечение взаимодействия иона с атомом поверхности в диапазоне энергий до 10 кэВ больше или сравнимо с размером постоянной решетки, то отражение от второго слоя атомов не будет парным и отраженные ионы будут иметь энергию и угол рассеяния, отличающиеся от парного соударения. Такое положение подтверждено экспериментальными исследованиями на образцах с заведомо монокристаллической пленкой, в частности, адсорбцией цезия на вольфраме, на арсениде галлия, изучением полярных граней арсенида галлия и других двойных полярных кристаллов.

По данным метода САО, пики рассеянных ионов и атомов отдачи могут регистрироваться в едином спектре вторичных ионов. Спектрометр содержит ионную пушку для ионов инертных газов He^+ , Ne^+ , Ar^+ , с током 10^{-8} А, с энергией 2 – 5000 эВ, с чистотой, обеспечиваемой фильтром Вина (10^{-4}) и давлением остаточных газов 10^{-11} Торр. при давлении рабочего инертного газа 10^{-5} Торр. Угол расхождения пучка не хуже 2° ; минимальный диаметр пучка менее 100 мкм. Энергетические анализаторы использовались в зависимости от задачи типа «цилиндрическое зеркало» или сферический дефлектор на поворотной платформе для изменения угла рассеяния в пределах $10^\circ - 160^\circ$. Ориентация кристаллических образцов могла изменяться в по азимуту на 360° и углу падения $0 - 90^\circ$. Энергетическое разрешение анализаторов составляло 0,2 – 1 %, энергетическое разрешение спектрометра – 1 - 7 %. Лучшая чувствительность спектрометра составляла $2 \cdot 10^4$ имп/(нА.сек). Предел обнаружения при послойном анализе в спектрометрах ионного рассеяния в диапазоне низких энергий (1-5 кэВ) до $\sim 10^{17}$ ат/см³ в сравнении с достигнутым $\sim 10^{19}$ ат/см³. Динамический диапазон при этом составляет $\sim 10^6$ от уровня 100%. Разработанные спектрометры с методами СОРИНЭ и САО были использованы для анализа состава и взаимного расположения атомов различных объектов: термо-, фото-, вторичных эмиттеров, электродов гальванических элементов. материалов, кремниевых пластин в производстве микросхем на различных этапах изготовления чипов, технологические жидкие среды и жидкие металлы и др. Отдельный цикл исследований был посвящен анализу состава поверхности электродов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей.

ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Волков С.С.¹, Николин С.В.², Китаева Т.И.², Кузнецов И.Ю.¹, Сучугов Б.Н.¹

¹Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище им. генерала армии

В.Ф. Маргелова, Рязань, Россия

volkovstst@mail.ru

²ОАО «Плазма», Рязань, Россия

Работа гальванических (химических) источников тока объясняется протеканием электрохимических реакций на поверхностях электродов. Работа свинцово-кислотного аккумулятора объясняется реакциями двойной сульфатации. Выполненные сотрудниками НИТИ (г. Рязань) исследования в поисках сульфатов по определению состава одного внешнего моноатомного слоя поверхности электродов свинцово-кислотных аккумуляторов показали, что следов химических реакций, создающих электронный обмен электродов с электролитом, достаточный для обеспечения работы аккумулятора, не обнаружены [1].

Нами показано экспериментально наличие электрического тока в процессе образования контактной разности потенциалов между двумя электрически нейтральными электродами. Величина и длительность тока (количество энергии), вызываемого контактными явлениями в обычном проводящем электронном (металлическом) контуре, малы. Конструкция гальванического элемента представляет собой своеобразный конденсатор. Он обладает энергией с зарядово-нейтральными электродами и не обладает свободной энергией в электростатически заряженном состоянии электродов. Полная величина перешедшего заряда из одного электрода в другой определяется емкостными характеристиками системы. Если взять конденсатор с нейтральными электродами из разных материалов и соединить их внешние поверхности проводником, то по проводнику протечет ток образования контактной разности зарядовых потенциалов. Количество переходящих электронов из электрода с малой энергией связи электронов в электрод с большой энергией связи определяется электрической емкостью конденсатора, образуемого электродами с разными работами выхода. Для воздушного конденсатора эта емкость мала, и ток образования контактной разности потенциалов измерить чрезвычайно трудно. При размещении между пластинами конденсатора из разных материалов диэлектрика или лучше сегнетоэлектрика ($\epsilon > 100000$) ток зарядки пластин до контактной разности потенциалов возрастает до измеряемой величины простыми методами [2, 3].

Ток и электродвижущая сила в сумме с контактной разностью потенциалов имеют спадающий характер, а ток гальванического элемента в процессе работы имеет почти неизменную величину и по окончании ресурса резко падает. Если при образовании контактной разности потенциалов зарядку каким-либо образом убирать, то переход электронов продолжится и ток между электродами будет постоянной величины. Такой процесс осуществляется размещением электродов с разной работой выхода в растворе электролита [4]. При замыкании нейтральных пластин такого конденсатора электроны электрода с малой работой выхода (назовем его «отрицательным») переходят в электрод с большой работой выхода (назовем его «положительным»). Электроны образуют в соединительном проводнике ток. Заряженность электродов составляет очень малую величину из-за высокой проводимости электролита и большой скорости нейтрализации ионов на поверхностях электродов. Полное количество протекающего во внешней цепи заряда будет определяться количеством заряда ионов электролита. По исчерпании зарядового ионного ресурса раствора электролита ток резко упадет.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА В РАСТВОРЕ КИСЛОТ НА ESR ВАНАДИЙ- КИСЛОТНОГО ПРОТОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА

Воропай А.Н.^{1,2,3,4}, Иванов. В.В.^{1,4}, Кузьмин И.Н.², Иванов С.В.²

¹Закрытое акционерное общество «Межрегиональное производственное объединение
технического комплектования «ТЕХНОКОМПЛЕКТ», Дубна, Россия

²Войсковая часть 25776, Москва, Россия

³Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

⁴Общество с ограниченной ответственностью «ИОН», Дубна, Россия
voropay@techno-com.ru

В связи с развитием альтернативной и распределенной энергетики и движением в сторону децентрализованного энергоснабжения уделяется большое внимание тому способам аккумулирования энергии. Поэтому большое значение имеет развитие химических источников тока, как наиболее универсального способа аккумулирования электроэнергии. Для стационарных накопителей большой перспективой обладают протонные аккумуляторные батареи [1], которые пригодны для длительного аккумулирования энергии и имеет хорошие стоимостные характеристики с перспективами снижения стоимости запасенного кВтч энергии [2].

Основным элементом ванадий-кислотной проточной аккумуляторной батареи (FVRB) является проточная ячейка, параметры которой лимитируют мощность и эффективность данной батареи. Эффективность (отношение отданной энергии при разряде к полученной энергии при заряде) определяется эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR) батареи, которое в свою очередь лимитируется параметрами углеродного войлока в растворе электролита, которое составляет для исходного войлока GFD 4.6 EA составляет 13.8 Ом*см² при конструкции FVRB «графит / GFD 4.6 EA / Nafion 117 / GFD 4.6 EA / графит» с электролитом содержащим 1.6 моль/л ванадия и 3 моль/л серной кислоты.

ESR углеродного войлока определяется скоростью электрохимической реакции ионов ванадия на поверхности углеродных волокон [3], которая повышается с увеличением концентрации на поверхности различных кислородных групп, в основном гидроксильных, где реакция идет по методу замещения протона в группе на ион ванадия или ванадила с последующим изменением валентности и замещением последнего на протон [4]. Поэтому для снижения сопротивления ячейки необходимо функционализировать поверхность углеродного волокна с целью повышения концентрации гидроксильных поверхностных групп.

В данной работе функционализация проводилась в растворе концентрированных серной и азотной кислот как в работе [5]. Как показывают результаты тестирования ячеек, функционализация поверхности позволяет кратно снизить сопротивление углеродного войлока, которое составляет 1.9 и 7.5 Ом*см² для войлока обработанного при 60 и 90 °С соответственно. Высокое значение сопротивления для последнего связано, видимо, с разрушением поверхности углеродного волокна и, как следствие, снижение его электропроводности.

1. Renewable Energy 114 (2017) 1123-1133.
2. Journal of Power Sources 330 (2016) 261-272.
3. Journal of the Electrochemical Society 163 (2016) A1164-A1174
4. Electrochimica Acta 37 (1992) 1253-1260
5. Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых. Сборник научных трудов VI Всероссийской конференции. Национальный исследовательский Томский политехнический университет (2015) 237-240.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ МИКРОТВЕРДОСТИ Fe-W ПОКРЫТИЙ ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Готеляк А.В.

Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко,
Тирасполь, Республика Молдова
sasha_uk-r@mail.ru

Электроосаждение бинарных сплавов металлов группы железа (Fe, Co, Ni) в последнее время привлекает все большее внимание, так как добавление вольфрама повышает микротвердость и износостойкость покрытий. Размер зерен колеблется в диапазоне 4-20 нм, что позволяет считать данные покрытия нанокристаллическими [1]. Электроосаждение этих сплавов часто относят к категории аномальных [2], поскольку, например, вольфрам невозможно электроосадить из водных растворов, но, благодаря индуцированному соосаждению [3] он осаждается в сплав с металлами группы железа. Рассмотрим более детально осаждение Fe-W покрытий: оптимальными значениями плотностей тока являются значения в пределах 2 А/дм^2 , так как при значениях ниже 1 А/дм^2 значение выхода по току (ВТ) резко снижается до 0. При этом использование растворимого стального анода позволяет в существенной степени (до 65% в сравнении с 30% при использовании нерастворимого графитового анода) повысить значение ВТ. При этом также в существенной степени изменяется микротвердость осаждаемых покрытий, что связано с размерным эффектом. Природа размерного эффекта микротвердости такова, что при осаждении из стационарного и постоянного объема электролита наиболее высокие значения микротвердости демонстрируются при малых площадях осаждаемого покрытия. При этом эффект не проявляется при осаждении «чистых» металлов (Ni и Cr) но обнаруживается при электроосаждении тугоплавкого вольфрама с металлами группы железа (Fe, Co, Ni).

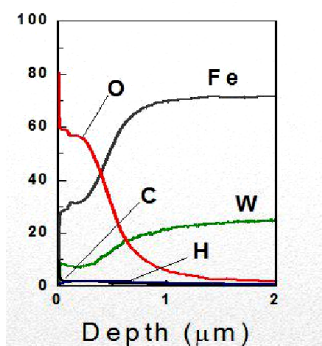


Рис. 1. Концентрация компонентов в поверхностном слое (до 2 мкм) покрытия

В поверхностном слое сконцентрирована большая часть кислорода, которая и оказывает, вероятней всего, влияние на наличие размерного эффекта микротвердости, было осуществлено снятие слоя толщиной порядка 1 – 2 мкм, при этом размерный эффект уже не наблюдался.

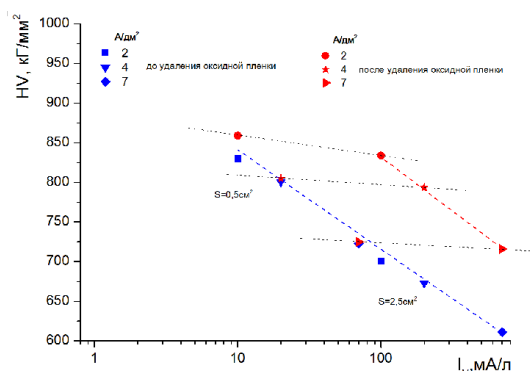


Рис. 2. Изменение микротвердости покрытий в зависимости от ОПТ при различной плотности тока до и после снятия оксидной пленки

Работа выполнена в рамках европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г.Тирасполь).

1. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals. // Modern Aspects of Electrochemistry. 2008, 42, p.191-301.
2. Tsyntsar N., Cesiulis H., Donten M., et al. // Surf.Eng. Appl. Electrochem. 2012, v.48, p.491-520.
3. Brenner A. Electrodepositions of alloys. Principle and Practice. // Academic Press., New – York and London. 1963. 658 p.

КОМПОЗИТНЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Гришина Е.П.^{1,2}, Кудрякова Н.О.¹, Раменская Л.М.¹, Вагин К.В.^{1,2}, Агафонов А.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
epg@isc-ras.ru

Природные алюмосиликаты, в частности, глины, нашли широкое применение в различных сферах деятельности человека благодаря высокой адсорбционной способности и химической инертности. Обладая высокой удельной поверхностью и системой наноразмерных пор, глины способны адсорбировать и удерживать на своей поверхности и в порах большое количество веществ, имеющих различную химическую природу и функциональное назначение. Одно из возможных практических приложений таких материалов – создание псевдо-твердых ионпроводящих материалов, например, твердых электролитов для электрохимических устройств.

В данной работе были получены псевдо-твердые ионпроводящие нанокompозитные материалы на основе ионных жидкостей (ИЖ) с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия и глинистых минералов – галлуазита (Hal), бентонитовой глины (Bent) и кислотно активированного монтмориллонита K10 (ММТ). Были охарактеризованы свойства глинистых минералов – определены их структура, удельная поверхность и средний размер пор, размер частиц и Z-потенциал, температура разложения. Физико-химические свойства ионных жидкостей в составе композитов в сравнении с чистыми ИЖ были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (визуализация структуры глин и композитов), дифференциальной сканирующей калориметрии (определение температуры стеклования ИЖ), термогравиметрического анализа (определение температуры деструкции ИЖ), вискозиметрии и кондуктометрии (определение транспортных свойств ИЖ), вольтамперометрии (определение «электрохимического окна» ИЖ).

На основании проведенных исследований установлено, что различие в структурных характеристиках глин заметно влияет на уровень изменения физико-химических и электрохимических свойств ионных жидкостей, входящих в состав нанокompозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-29-12012 мк

ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Fe-W ПОКРЫТИЙ

Данильчук В.В.

Приднестровский Государственный Университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Молдова
vik-dani@mail.ru

Эффективным методом получения покрытий Fe-W, является их электроосаждение из цитратных растворов. В технологии электроосаждения выбор анодов играет важную роль [1].

Выход по току (ВТ) имеет максимум в определенной области плотностей тока (рис. 1), что обусловлено двумя факторами: во-первых, плотностями тока ниже 10 мА/см², при которых заряд в основном расходуется на восстановление комплекса цитрата Fe(III) до соответствующего двухвалентный комплекс (железо(II)-цитрат) [2], что приводит к падению ВТ до нуля; и во-вторых, высокие плотности тока (> 40 мА/см²), заряд частично расходуется на реакцию выделения водорода и/или восстановление органических частиц в ванне.

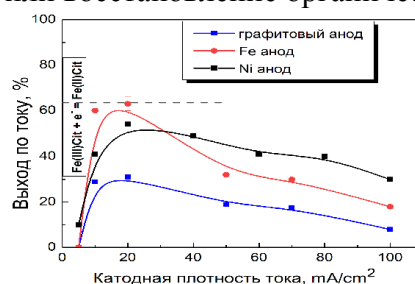


Рис. 1. Изменение ВТ от плотности катодного тока при электроосаждении Fe-W сплавов с использованием различных анодов

На рис. 2 показаны электрохимические процессы, где комплекс нитрата Fe(II) расходуется в трех реакциях: восстановление до металлического Fe (III) с образованием промежуточного Fe(OH)_{ads}, каталитическое восстановление с образованием металлического W (II) и (V) и анодное окисление на Pt или графитовом анодах (Ia). Если концентрация металлического комплекса изменяется с высокой скоростью (объемная плотность тока (ОПТ) высокая), промежуточное соединение может окисляться водой (VI) с образованием оксидов, поглощением водорода и снижением микротвердости покрытия. Растворение железного анода (VII) и выделения водорода (VIII) происходят параллельно с этими процессами.

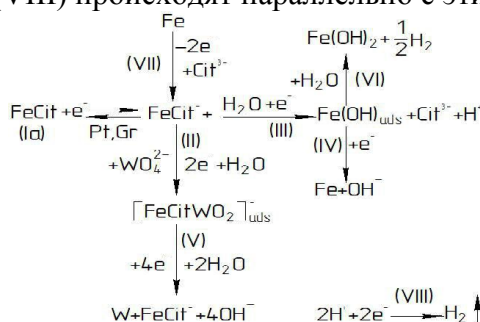


Рис. 2. Схема электрохимических процессов при электроосаждении сплава Fe-W

Количественное исследование поглощения водорода поверхностью сплавов Fe-W, осажденных из цитратных ванн проведено в [3]. Покрытия идентифицированы как Fe-W-H.

Работа выполнена в рамках европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г.Тирасполь).

1. Gamburg Yu.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer. 2011. 438p.
2. Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2019. № 55. (2). P. 119-129.
3. Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н. // Электронная обр. матер. 2018. Т. 54 (6). С. 1-8.

ИОНОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-1-МЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД

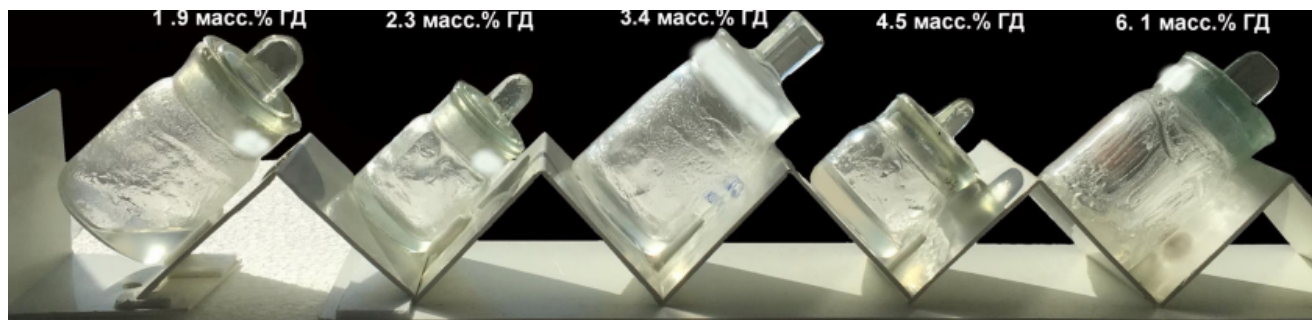
Зотова Е.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М.

¹Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
epg@isc-ras.ru

Благодаря умеренной токсичности, устойчивости к возгоранию, термической и химической стабильности, ионные жидкости (ИЖ) рассматриваются как класс материалов, имеющих хорошие перспективы для применения в «зеленой химии». Иммобилизация ионных жидкостей в твердой матрице или на твердых носителях обеспечивает возможность использовать их уникальные свойства в твердом состоянии, что позволяет избежать некоторых недостатков, связанных с риском утечки. Квази-твердые композиционные электролиты на основе ИЖ могут быть отличной заменой жидких электролитов в электрохимических устройствах [<http://www.nanometer.ru>. Дата обращения : 20.05.2019].

В данной работе были приготовлены органо-неорганические ионогели на основе ионной жидкости 1-бутил-1-метилпирролидиния бис(трифторметилсульфонил)имид [BMPyr][NTf₂] с различным содержанием гелирующей добавки ГД (рис).



Для ионогелей получена диаграмма «состав – величина удельной электропроводности κ » в температурном диапазоне от -40 до $+150^{\circ}\text{C}$. Было установлено, что полученные гелевые электролиты теряют текучесть при обычных температурах при содержании гелирующей добавки >3 масс. %, гели с содержанием добавки ≥ 4 масс. % не проявляли текучести при 150°C .

Полученные зависимости величины κ корректно могут быть описаны уравнением Вогеля-Фулчера-Таммана (VFT) для стеклющихся жидкостей. Рассчитанные идеальные температуры стеклования T_0 для исследованных систем имеют значения $-(107-118)^{\circ}\text{C}$, что находится на уровне величины T_0 для [BMPyr][NTf₂] (-114°C).

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Минобрнауки России № 01201260481

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ И ФТОРИД-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Камышева К.А., Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

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

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения сплавов олово-никель и олово-кобальт из оксалатно-аммонийных и фторид-хлоридных электролитов на сталь 08КП.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах $\text{Sn}^{2+}\text{--M}^{2+}\text{--C}_2\text{O}_4^{2-}\text{--NH}_3\text{--F}^-\text{--Cl}^-\text{--SO}_4^{2-}$ (где $\text{M} = \text{Ni, Co}$), и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения начальная концентрация $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, SnSO_4 – от 0 до 20 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 120 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 55 г/л, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 45 г/л, NH_4F – от 0 до 60 г/л, NaCl – от 0 до 5 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Анализ структуры покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver 47 Pro (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Phenom Pro X с интегрированной системой энерго-дисперсионного спектрального анализа (EDS) и с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Р-30J «Элинс» 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.

Оксалатно-аммонийные электролиты характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока от 0.5 до 3.0 А/дм², которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков. Кроме того, высокая рассеивающая способность этих электролитов (до 37.2%) даёт возможность нанесения покрытий олово-никель и олово-кобальт на сложнопрофильные изделия. 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. Повышение поляризации при электроосаждении сплавов из оксалатно-аммонийных электролитов обеспечивает увеличение микротвердости и коррозионной устойчивости гальванических покрытий.

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с государственным заданием (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АНОДНОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АЗОТИРОВАННОЙ СТАЛИ

Караблева С.С., Дьяков И.Г., Кусманов С.А, Тамбовский И.В., Тамбовская М.И.

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Комбинирование процессов анодного насыщения и полирования поверхности позволяет исключить имеющиеся недостатки химико-термической обработки, поэтому разработка и оптимизация режимов, а также изучение протекающих физико-химических процессов при комплексной обработке являются актуальной научной задачей.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 45. Насыщение поверхности азотом проводили в электролите на основе хлорида аммония 15% и нитрата аммония 5% при температуре 750 °С в течение 5 мин с закалкой в электролите. Последующее полирование поверхности деталей проводили в 3% растворе хлорида аммония при напряжении 300 В, температуре электролита 80 °С в условиях его принудительной циркуляции с вариацией продолжительности процесса от 30 до 300 с.

В результате рентгеновского анализа образцов после анодного азотирования на поверхности выявлен слой оксидов (FeO и Fe₃O₄), ниже которого обнаруживается модифицированный слой нитридов железа, мартенсит и остаточный аустенит. Поверхностный оксидный слой имеет пористую неоднородную структуру, отслаивается при закалке в электролите или механическом воздействии, что увеличивает шероховатость поверхности по параметру R_a в 1,5 раза (исходная шероховатость составляет 1,0±0,1 мкм). Последующее анодное полирование обеспечивает выравнивание рельефа поверхности и с увеличением времени обработки шероховатость поверхности снижается от 1,5 до 0,2 мкм.

Толщина азотированного слоя до анодного полирования составляет 80 мкм и уменьшается на 30–40 мкм после полирования в течение 30–60 с, что коррелирует с данными уменьшения массы деталей и скоростью анодного растворения. При увеличении продолжительности полирования до 120 и 300 с диффузионный слой микроструктурно не обнаружен.

Микротвердость поверхностного слоя стали после диффузии азота и закалки в электролите увеличивается до 1050–1070 HV. Электролитно-плазменное полирование поверхности в течение 30–120 с не приводит к уменьшению поверхностной твердости, но при этом снижается толщина упрочненного слоя. С увеличением продолжительности полирования до 5 мин микротвердость стали снижается до 900 HV.

Коррозионные испытания в растворе хлорида натрия стальных образцов показали, что полирование поверхности в течение 45–60 с способствует снижению плотности тока коррозии до 7,5–6,0 мкА/см², а потенциал коррозии сдвигается в положительную область по сравнению с азотированной поверхностью. Плотность тока коррозии для необработанной стали 45 составила 11 мкА/см², а после азотирования – 8,5 мкА/см².

Интенсивность изнашивания после диффузионного насыщения снижается на порядок по сравнению с необработанным образцом, а после полирования азотированной поверхности на 2 порядка независимо от продолжительности процесса. Анализ дорожек трения показал, что необработанные образцы характеризуются большей степенью окислительного износа в условиях адгезионного изнашивания. При трении азотированной и полированной поверхности следов контртела обнаружено не было, при этом доля светлых участков без оксидных слоев увеличивается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Князев А.В., Сибилева С.В., Лешко С.С., Чесноков Д.В.

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия

a-knyazev2007@yandex.ru

Благодаря сочетанию физико-химических свойств и коррозионной стойкости титановые сплавы являются перспективными материалами, применяемыми в медицине, авиа-, судо-, приборостроении и других отраслях промышленности. Однако титановые сплавы оказывают негативное влияние на коррозионную стойкость контактирующих с ними более электроотрицательных металлов, а изготовленные из них крепежные изделия подвержены схватыванию в резьбовых соединениях. Избежать недостатков титановых сплавов возможно, модифицируя различными методами поверхность изготовленных из них изделий. Наиболее широко применяемое в настоящее время анодирование в стационарном или импульсном режимах имеет ряд недостатков: агрессивные электролиты, большое количество дополнительных операций в технологическом цикле, предварительное травление изделий, жесткий температурный режим и большая продолжительность процесса.

Одним из наиболее перспективных способов модификации поверхности изделий из титановых сплавов на сегодняшний день является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО). Большое внимание, уделяемое ПЭО в России и за рубежом, связано с возможностью формирования покрытий, обладающих комплексом трудносочетаемых свойств – высокой износостойкостью, высоким электросопротивлением, биосовместимостью и др. Кроме того ПЭО дает возможность применения экологически безопасных электролитов, позволяет модифицировать формируемые покрытия, управляя их химическим составом. Особенности процесса позволяют сократить технологический цикл за счет исключения операций предварительного травления и химического обезжиривания без потери качества получаемого покрытия. Несомненным преимуществом ПЭО является возможность получения покрытий с различными свойствами из одного электролита путем варьирования электрических параметров процесса.

В данной работе рассмотрено влияние параметров плазменного электролитического оксидирования титанового сплава ВТ6 на характеристики формируемых покрытий, оценены морфологические особенности формируемых покрытий, показана возможность формирования ПЭО покрытий с различными свойствами из одного электролита.

ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С-Н СВЯЗИ АРЕНОВ – ЭФФЕКТИВНЫЙ И ВОСТРЕБОВАННЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИХ МОДИФИКАЦИИ

Кокорекин В.А.^{1,2}, Старосотников А.М.¹, Бастраков М.А.¹, Петросян В.А.¹

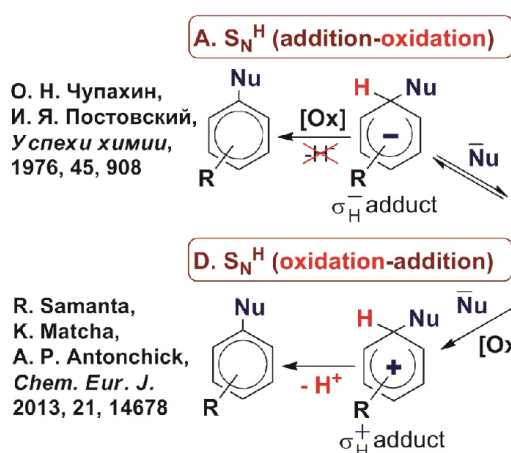
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Сеченовский университет, Москва, Россия

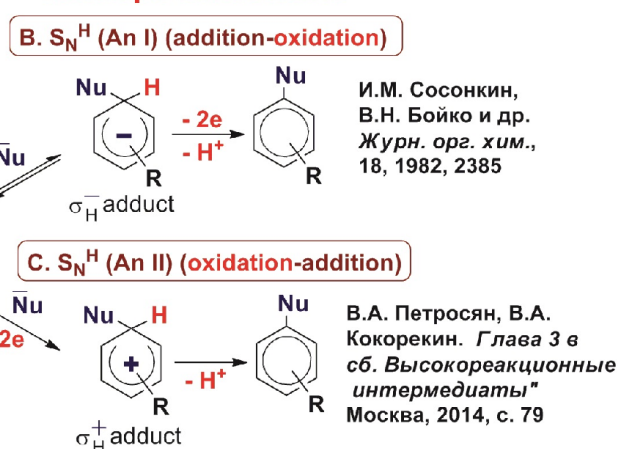
kokorekin@yandex.ru

Функционализация аренов, обеспечивая их многообразие, открывает путь к получению широкого спектра ценных соединений для нужд медицины, сельского хозяйства и ряда других стратегически важных областей. В настоящее время востребованным инструментом модификации аренов стала функционализация их С-Н связи как на основе металлокомплексного катализа (Н.М.Л. Davies, D. Morton, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 10256), так и на базе окислительной «metal-free» методологии (см. Схему).

Химическое окисление



Электроокисление



В последние годы активно развивается электроокислительная С-Н функционализация (пп. В, С) как наиболее перспективный и экологичный подход. Он не требует галогенорганики, сложных и нередко дорогостоящих катализаторов, а анод успешно заменяет окислители, используемые, как правило, в избытке и лишь однократно.

Как результат, авторами реализован широкий ряд процессов анодной С-Н функционализации ароматических и гетероароматических систем (пиразол[1,5-*a*]пиримидины с донорными/акцепторными группами, гидрокси- и алкоксибензолы, пирролы, нитрозамещенные бензофуруксаны и бензофуразаны и др.) различными нуклеофилами (тиолы, тиоцианат-, азолат-, цианид- и алкоксилат-ионы и др.) с выходом к целой серии продуктов С-С и С-Нет сочетания, большая часть из которых ранее не описана. Для ряда полученных соединений обнаружена выраженная антимикробная активность в отношении бактерий (*S. aureus*, *E. coli*), грибов (*C. albicans*, *A. niger*) или вирусов (ВИЧ-1).

В целом, полученные результаты обосновывают реализацию всех направлений исследований, равно как и возможные перспективы их прикладного развития.

Работа выполнена при поддержке РНФ (номер проекта 19-73-20259)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

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

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bazanov@isuct.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 нитрозамещенные соединения. Важным моментом может служить тот факт, что в исследуемой области потенциалов наряду с редокс-процессами превращения порфиринового макрокольца и ионов металлов (для комплексов) могут наблюдаться процессы электровосстановления функциональных групп. Именно поэтому, отличительной особенностью исследованных соединений являлось то, что нитрогруппы располагались как в периферийных заместителях, так и непосредственной связи с порфириновым макрокольцом.

В атмосфере аргона для нитрозамещенных порфиринов (рис. а) определены области редокс-потенциалов, связанных с электровосстановлением π -электронной системы макроцикла и нитрогруппы.

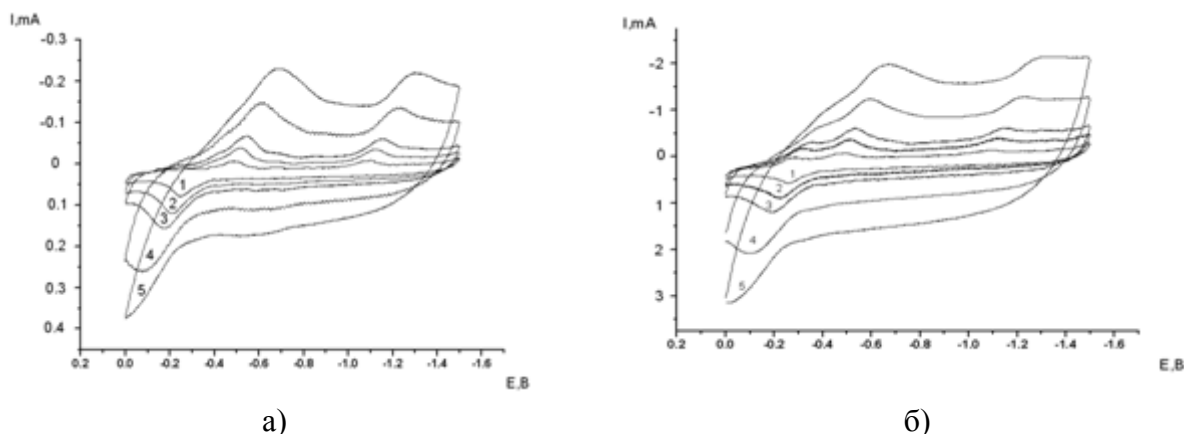


Рис. Влияние скорости сканирования на I,E -кривые для электрода с 10,15(20)-динитро-5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметил-порфином: а) при введении в электролит Ag; б) при насыщении электролита O_2 . v , мВ/с: 1-5; 2-10; 3-20; 4-50; 5-100

Как видно из полученных данных на I,E -кривых наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, положение которых зависит от скорости сканирования (v). С увеличением v положение катодных максимумов сдвигается в область отрицательных значений потенциала, а анодных — в область положительных. При этом значение потенциалов (полусумма катодных и анодных максимумов) изменяется незначительно. Дополнительное введение в электролит газообразного кислорода (рис. б) приводит к возникновению дополнительного максимума в области потенциалов ($-0.1 \div -0.4$ В), который связан с процессом электровосстановления молекулярного кислорода. Последующая обработка экспериментальных данных позволила рассчитать эффективное число электронов для процессов электровосстановления нитропроизводных порфиринов и O_2 . Высказаны соображения касающиеся взаимосвязи химического строения исследованных соединений и их электрокаталитической активности.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ СТАЛИ ПОСЛЕ ЕЕ ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО НАГРЕВА

Корякина С.Р., Воронина А.П., Кусманов С.А., Силкин С.А., Тамбовский И.В.

Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Актуальной задачей современного материаловедения является использование комбинированных технологий обработки материалов, позволяющих многократно улучшать свойства поверхности. Данная задача реализуется в применении технологии электролитно-плазменного насыщения и полирования для увеличения износостойкости, устойчивости к коррозии в агрессивных средах и твердости поверхности стали.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из малоуглеродистой стали 20. Насыщение поверхности азотом и углеродом осуществляли в электролите на основе хлорида аммония 15%, нитрата аммония 5% и глицерина 8% при температуре 850 °С в течение 5 мин с закалкой в электролите. Последующее полирование поверхности проводили в 5% растворе сульфата аммония в условиях его естественной конвекции при температуре электролита 90 °С и напряжении 300 В с вариацией продолжительности процесса от 30 до 300 с.

Изучение морфологии поверхности стали после анодной нитроцементации показало, что анодное растворение и высокотемпературное окисление поверхности обеспечивают сглаживание рельефа и снижают шероховатость по параметру R_a от $1,0 \pm 0,1$ мкм до $0,38 \pm 0,09$ мкм. Полирование нитроцементованной стали в течение 30–60 с протекает неравномерно. Нижняя часть детали растворяется интенсивнее, в результате шероховатость снижается от $0,38 \pm 0,10$ до $0,30 \pm 0,05$ мкм. Верхняя часть детали подвергается меньшему растворению, что приводит к развитию рельефа и увеличению шероховатости до 1,5–2 мкм. После полирования в течение 300 с шероховатость поверхности выравнивается до $0,76 \pm 0,06$ мкм по всей площади образца.

При электролитно-плазменном полировании с увеличением продолжительности процесса от 30 до 300 с наблюдается убыль масса образца от 20 до 160 мг. Химический анализ показал, что концентрация ионов железа в электролите с увеличением времени полирования возрастает от 11 до 76 мг/л, что коррелирует с данными убыли массы образца. В этих условиях средняя скорость анодного растворения поверхности изменяется от 0,7 до 0,5 мг/с от времени обработки.

Анодное насыщение поверхности азотом и углеродом приводит к формированию диффузионного слоя толщиной до 50 мкм. Полирование в течение 30–180 с снижает толщину слоя от 45 до 35 мкм, а обработка поверхности в течение 300 с – в 3,5 раза. Микротвердость модифицированного слоя в 7 раз выше по сравнению с необработанным материалом и составляет 980–1000 HV. Полирование поверхности от 30 до 60 с не приводит к снижению поверхностной твердости, однако с увеличением времени полирования до 300 с микротвердость снижается до 800 HV.

Трибологические испытания в условиях сухого трения с контртелом из оксида алюминия показали снижение интенсивности изнашивания поверхности борированной стали от 96 мкг/м до 54 мкг/м после полирования в течение 60–180 с.

Коррозионные испытания показали снижение плотности тока коррозии от $40,8 \pm 3,9$ мкА/см² для необработанной стали 20 до 22 мкА/см² для нитроцементованной стали, подвергшейся полированию.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА ПРИ ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАЗДЕЛЕНИИ РЕАКЦИОННЫХ ЗОН АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Кочергин В.К.¹, Комарова Н.С.², Коткин А.С.², Манжос Р.А.², Кривенко А.Г.²

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
valerka-kochergin@yandex.ru

Электрохимическое расщепление графита является простым, эффективным и экологически чистым методом получения малослойных графеновых структур (МГС). Этот метод позволяет синтезировать графеноподобные структуры с различной степенью допирования атомами *p*-элементов (O, S, N), а также наноккомпозиты МГС с оксидами переходных металлов. С практической точки зрения, такие материалы являются перспективными для использования в качестве бесплатиновых катализаторов восстановления кислорода в топливных элементах. При электрохимическом расщеплении графита с использованием импульсов высокого напряжения, налагаемых между двумя помещенными в раствор электродами, и при достижении определённой плотности тока синтез МГС происходит в режиме электролизной плазмы [1, 2]. Дальнейшим развитием этого метода является переход к использованию биполярной схемы подачи напряжения. В данной работе была реализована «закрытая» схема, в которой биполярный электрод (БЭ) находится в полностью разделённом катодном и анодном пространстве двух электрохимических ячеек, а импульсы напряжения подаются на фидерные электроды (ФЭ), имеющие по сравнению с ним существенно большую площадь поверхности.

Установка для электрохимического расщепления графита включала в себя две термостатируемые ячейки, раствор в которых перемешивался с помощью магнитных мешалок. БЭ представлял собой два графитовых стержня длиной 8 см сечением 2 мм х 2 мм, соединённых между собой массивной медной пластиной и погруженных в растворы различных электролитов. В качестве фидерных электродов использовали графитовые стержни длиной 10 см сечением 10 мм х 10 мм, погруженные в раствор на 4 см. В такой конфигурации разрушения фидерных электродов не происходило, в то время как на БЭ плотность тока превышала 20 А/см², что приводило к генерации электролизной плазмы с образованием МГС, происходящим при плазмозлектрохимическом расщеплении графита, подробно описанном в [1, 2].

Полученные в каждой из ячеек малослойные графеновые структуры были исследованы с привлечением элементного анализа, электронной сканирующей микроскопии, UV-VIS-, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также методом вращающегося дискового электрода были получены параметры реакции восстановления кислорода для смесей МГС, синтезированных в различных ячейках и отличающихся как поверхностной концентрацией кислородсодержащих функциональных групп, так и степенью допирования атомами *p*-элементов.

В целом, применение метода биполярной электрохимии позволяет проводить одновременный синтез двух видов МГС в электролитах различного состава, что открывает возможности для создания композитных электродных материалов путём их смешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

1. Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Коткин А.С. // ХВЭ. 2018. Т. 52. № 3. С. 248.

2. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P. // Instrument. Science Technol. 2019. V. 47. № 5. P. 535.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР

Кривенко А.Г.

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

В настоящее время одним из наиболее перспективных электродных материалов для разнообразных электрохимических устройств (химические источники тока, топливные элементы, суперконденсаторы и т.д.) считаются различные наноформы углерода: мелкодисперсные сажи, фуллерены, нанотрубки, разнообразные виды графеноподобных структур и их комбинации. Однако наибольшее число публикаций фактически посвящено исследованию малослойных графеновых структур (МГС), к которым обычно относят графеноподобные частицы с неровными краями с характерными латеральными размерами ~50-1500 нм и толщиной около 2-10 нм. Необходимым условием для широкого применения МГС является несложный и дешевый способ их получения. По-видимому, одним из наиболее простых представляется метод электрохимического расщепления графита, что обусловлено рядом преимуществ данного подхода по сравнению с другими распространёнными способами синтеза МГС: экологичность (использование нейтральных растворов с умеренной концентрацией солей, в отличие от всех химических методов, использующих концентрированные кислоты), одностадийность, простота очистки синтезируемого материала, возможность получения как практически неокисленных и бездефектных графеновых частиц, так и частиц с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп и допирующих атомов. В основе всех вариантов электрохимического синтеза МГС лежит наложение на углеродный (графитовый) электрод анодного или катодного потенциала (E), величина которого существенно различается в работах различных авторов и находится в диапазоне от 3-5 до 200-300 В. Также существенно различаются и временные характеристики такого воздействия, которое можно разделить на стационарное (время нарастания напряжения $\tau \geq 5-10$ мс) и импульсное ($\tau < 1.0$ мс). В свою очередь, последние можно условные разделить на низковольтные $E \leq 15$ В и высоковольтные $E > 15$ В. В качестве среды синтеза чаще всего используются водные растворы органических и неорганических солей и существенно реже неводные электролиты и ионные жидкости. Предполагается, что при низковольтном воздействии на границе раздела протекают преимущественно электродные реакции, как правило, окисление или восстановление используемого электролита, а при высоковольтном к ним добавляется и ряд энергоёмких физических процессов, для которых не существует строгой кинетической формализации вследствие их многообразия и малоизученности. В случае импульсного высоковольтного воздействия при характерном времени нарастания напряжения менее 1 мкс, к таковым, в первую очередь, можно отнести взрывное выделение газообразных продуктов электродных реакций, сопровождающееся генерацией активных интермедиатов, вскипание перегретой жидкости и образование парогазовой оболочки, ионизацию газа в этой оболочке и создание вокруг электрода неравновесной низкотемпературной плазмы, а также вполне вероятное наличие значимых кавитационных, электрофлотационных и гидродинамических эффектов. Однако, несмотря на проблемы в понимании природы эффектов, вызываемых импульсным высоковольтным воздействием на границе раздела, использование различных вариантов плазмоэлектрохимического синтеза позволяет получать обладающие электрокаталитическими свойствами МГС с контролируемой степенью функционализации поверхности кислородсодержащими функциональными группами и регулируемым количеством окислов переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00310а.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И МОНТМОРИЛЛОНИТА K10

Кудрякова Н.О.¹, Гришина Е.П.¹, Раменская Л.М.¹, Вагин К.В.^{1,2}, Агафонов А.В.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

*² Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, Россия
wagin_konstantin@mail.ru*

Перспективным направлением в области проектирования твердотельных электрохимических устройств является разработка квази-твердых электролитов на основе ионных жидкостей (ИЖ). Применение ионных жидкостей, обладающих высокой термической устойчивостью и низким давлением паров позволит создавать устройства, устойчиво работающие в условиях высоких (до 200°C) температур. В качестве загустителей могут применяться различные минеральные наполнители, включая природные и синтетические алюмосиликаты.

Цель данной работы – получение и исследование физико-химических свойств твердоподобных наноматериалов на основе ионной жидкости с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIm]^+$) и кислотно активированного монтмориллонита K10 (ММТ).

С применением различных физико-химических методов были определены структурные особенности ММТ, удельная поверхность (195 м²/г) и средний размер пор (4 нм), элементный состав (масс. %: О - 62.85; Na – 0.15; Mg – 0.80; Al – 5.81; Si – 27.66; Cl – 0.19; K – 0.63; Ca – 0.14; Ti – 0.16; Fe – 1.62), размер частиц (220-430 нм) и Z-потенциал (-28 мВ).

Механохимическим способом (путем прямого смешивания с применением вибромешалки и ультразвука) были получены наноккомпозитные материалы ионная жидкость – ММТ с молярным соотношением компонентов 2:1. Для приготовления дисперсии ММТ были использованы дицианамид и трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия. Методом кондуктометрии на переменном токе измерена удельная электропроводность полученных композитов в диапазоне температур от -20 до +80°C (с шагом 10°C). Температурные зависимости удельной электропроводности подчиняются уравнению Вогеля-Фулчера-Таммана (VFT). Рассчитанная идеальная температура стеклования T_0 ИЖ в составе композита сопоставлена с температурой стеклования T_g , полученной методом сканирующей электронной микроскопии.

Показано, что термохимическое поведение ионной жидкости в составе композита незначительно отличается от поведения соответствующих объемных ИЖ. Однако удельная электропроводность при взятом соотношении компонентов смеси снижается по сравнению с чистой ИЖ вследствие ее иммобилизации поверхностью глинистого минерала и фиксации в нанопорах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12012 мк

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ Al_2O_3 -ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА СТАЛИ 08 КП

Кудрякова Н.О.¹, Гришина Е.П.^{1,2}, Раменская Л.М.¹, Савичева А.Д.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия
epg@isc-ras.ru

В ряду керамических покрытий, получаемых золь-гель методом, большой интерес представляют тонкие пленки оксида алюминия Al_2O_3 , так как они характеризуются отличными диэлектрическими свойствами и высокой термической устойчивостью, поэтому могут эффективно защищать металлическую основу от коррозионных воздействий как при обычных, так и при повышенных температурах. Золь-гель метод, позволяет сформировать оксидно-металлические (керамические) покрытия на любом металле. Одним из вариантов получения коллоидных систем, пригодных для нанесения тонкослойных керамических покрытий является процедура, предложенная Йолдасом [1].

В данной работе Al_2O_3 -покрытия были получены на низколегированной стали 08кп по методу Йолдаса с применением различных кислот (фосфорной, азотной, уксусной, малеиновой) в качестве катализаторов гидролитической поликонденсации изопропоксида алюминия. Структуру покрытия визуализировали с применением электронной сканирующей микроскопии. Антикоррозионные свойства покрытия оценивали в 3.5 % растворе хлорида натрия при температуре 25°C с применением электрохимических методов исследования – потенциометрии, вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии.

Установлено, что тонкую однородную оксидную пленку можно получить из золь бемита, приготовленных с применением азотной и уксусной кислот, так как последние способствуют наиболее эффективной пептизации частиц $\text{AlO}(\text{OH})$.

Показано, что слой бемита при термической обработке и преобразовании его в γ - Al_2O_3 способен предотвращать высокотемпературную коррозию стали. При оптимальных условиях нанесения удается получить беспористые покрытия, благодаря которым в 3.5 % NaCl коррозионный потенциал стали облагораживается более чем на 0.5 В, а потенциал анодно-анионной активации процесса электрохимического растворения металла смещается в положительном направлении более чем на 1.5 В. Мониторинг свойств границы раздела металл/оксид/электролит, проведенный методом электрохимической импедансной спектроскопии, показал достаточно длительное защитное действие покрытий в условиях данного эксперимента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030_р_а "Развитие новых подходов для получения антикоррозионных покрытий на основе оксида алюминия"

1. Yoldas B. E. Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same. //United States Patent No. 3,944,658. Mar. 16, 1976.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОДЕКАНДИОНАТА ДИАММОНИЯ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Кузнецова А.С., Мехряков А.Я., Волков С.В.

ОАО «Электонд», Сарапул, Россия

kuznetsova.alex.91@gmail.com

Известно, что электропараметры алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов (АОЭК) напрямую зависят от характеристик используемого рабочего электролита. При этом сложный состав электролитов, низкая селективность процесса образования ионогенов, а также побочные продукты реакции этерификации, в том числе вода, затрудняют разработку и оптимизацию производства конденсаторов с рабочим напряжением более 400 В с расширенным температурным диапазоном от минус 40 до + 105 °С.

Одним из путей решения данной проблемы является использование готовых аммонийных солей дикарбоновых кислот [1,2]. В работе [2] были изучены параметры растворов четвертичных аммониевых солей малеиновой и цитраконовой, а также гексадекандикарбоновой кислот в таких растворителях, как диметилформамид, пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, *m*-пропионитрил и этиленгликоль. Однако, параметры электролитов на основе аммонийных солей дикарбоновых кислот в этиленгликоле на данный момент изучены недостаточно полно. Известно [2], что для получения высоковольтных электролитов используют карбоновые кислоты, содержащие более 4 метильных фрагментов, такие как азелаиновая, себациновая, декандионовая, додекандионовая кислоты и т.д. Поэтому для получения высоковольтных электролитов на основе аммонийных солей карбоновых кислот был выбран додекандионат диаммония (ДДА). Для определения оптимальной концентрации, на первом этапе была исследована зависимость изменения сопротивления от концентрации ДДА в этиленгликоле. Было показано, что увеличение концентрации ДДА экспоненциально уменьшает значения сопротивления при н.у. и пониженных температурах, при этом увеличивая напряжения искрения и формовки, однако, концентрация 0.15 М является точкой насыщения, добавление большего количества соли приводит к выпадению осадка при проведении испытаний при пониженных температурах (до минус 60 °С). Таким образом, для синтеза электролита на основе ДДА была выбрана концентрация 0.08 М.

На следующем этапе было проведено исследование по подбору оптимального соотношения этиленгликоль:вода. Было установлено, что увеличение количества воды приводит к уменьшению сопротивления и увеличению напряжений искрения и формовки, однако при этом наблюдается значительное снижение температуры кипения электролита, что может уменьшить температурный диапазон работы конденсаторов. Экспериментальным путем было подобрано оптимальное соотношение этиленгликоль:вода, равное 37:3. Для увеличения стабильности соли в основном составе электролита было использовано небольшое количество триэтаноламина.

Таким образом был получен скорректированный состав рабочего электролита с соотношением этиленгликоль:вода 37:3 и 0,08 М ДДА, добавкой небольшого количества триэтаноламина и 0,02 моль *o*-нитроанизола. Электропараметры данного состава соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к электролитам для АОЭК с температурным диапазоном от минус 40 до + 105 °С, поэтому данный электролит был предложен для дальнейших испытаний в макетах конденсаторов с рабочим напряжением 450-485 В.

1. Ue M. // *Electrochemistry*. 2007. V 75. N 8. P. 568 – 572.
2. Mori Sh., Ue M. // *Patent US4715976*. 1986.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭДС НА ПРИМЕРЕ ДИСЕЛЕНИДОВ ТИТАНА

Кузнецова А.Ю.¹, Титов А.Н.^{1,2}, Суслов Е.А.^{2,3}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия
suslov-ea@mail.ru

Метод ЭДС довольно хорошо зарекомендовал себя при изучении слоистых интеркалатных соединений вида (в частности для селенидов титана Fe-TiSe_2). Высокая чувствительность метода ЭДС позволяет получить информацию о фазовых равновесиях в таких интеркалатных системах. Для изучения могут быть использованы как классические электрохимические ячейки ($\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiSe}_2$), так и модифицированные электрохимические ячейки ($\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ и $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$). Обоснование такого подхода приведено в работе [1] для получения информации об электронной структуре системы Fe-TiSe_2 .

По изменению характера зависимости $E \sim f(x)$ было определено и подтверждено спектральными методами, что при составе $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ происходит изменение природы связей в системе. Разрываются связи Ti-Fe-Ti и образуются связи Fe-Fe . При таком переходе происходит скачкообразное изменение значений ЭДС при увеличении содержания железа

Опираясь на полученный ранее опыт, была изучена система Ni-TiSe_2 . Для этого применялись модифицированные электрохимические ячейки вида $\text{Cu}|\text{Cu}^+|\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$, в качестве электролита использовали безводный раствор CuI в ацетонитриле.

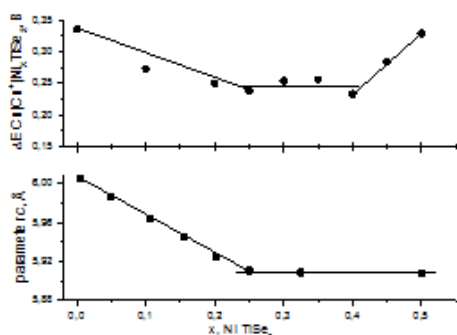


Рис. 1. Зависимости ΔE и параметра элементарной ячейки c от содержания никеля в Ni_xTiSe_2 .

На рис. 1. приведены зависимости параметра элементарной решетки c , а также значения ΔE электрохимических ячеек $\text{Cu}|\text{Cu}^+|\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ от содержания никеля в фазе Ni_xTiSe_2 . На основании характера зависимостей можно сделать предположение, что в интервале $0 < x < 0.25$ образуются связи Ti-Ni-Ti , электроны никеля при интеркаляции переходят в зону Ферми, а сам уровень Ферми монотонно растет. В интервале $0.25 < x < 0.4$ либо решетка достигает максимального сжатия, либо связи Ti-Ni-Ti перестали образовываться. И мы можем полагать, что уровень Ферми остается постоянным. В интервале $x > 0.4$ наблюдается рост разности потенциалов, что свидетельствует о снижении уровня Ферми, и, вероятно, электроны никеля уходят из зоны проводимости.

Мы также можем предположить, что при составах $x > 0.4$ в системе Ni_xTiSe_2 разрываются связи Ti-Ni-Ti и образуются связи Ni-Ni , формируя цепочки в Ван-дер-Ваальсовой щели (аналогично системе Fe_xTiSe_2).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 18-32-20141\18).

1. A.S. Shkvarin, Y. M. Yarmoshenko, A. I. Merentsov, E. G. Shkvarina, E. A. Suslov, M. S. Brezhestovsky, O.V. Bushkova, A.N. Titov // *RSC Advances* 2016. V. 6, P. 106527-106539.

РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ «ЗЕЛеной» ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Пленочные материалы на основе порфиринов находят все более широкое применение для создания фотоэлементов, органических светоизлучательных диодов, транзисторов, электрохромных покрытий, сенсоров и катализаторов. Важным этапом создания этих устройств является формирование порфириносодержащего слоя с заданными характеристиками. Одним из привлекательных способов формирования таких слоев, благодаря простоте оборудования, низкой стоимости процесса и возможности получать хорошо воспроизводимые пленки контролируемой толщины, является электрохимическое осаждение полипорфириновой пленки.

В работе рассмотрены процессы осаждения полипорфириновых пленок (рис. 1) из растворителей с низкой токсичностью: ДМСО и воды. Показано, что при осаждении пленок аминофенилпорфиринов и гидроксифенилпорфиринов из ДМСО в потенциодинамическом режиме необходимо присутствие растворенного кислорода в реакционной смеси. Продемонстрирована возможность осаждения пленки в потенциостатических условиях при потенциалах электровосстановления кислорода. Предложен механизм формирования полипорфириновой пленки в этом случае. Показано, что в процессе электрохимического осаждения полипорфириновая пленка допируется ионами фонового электролита.

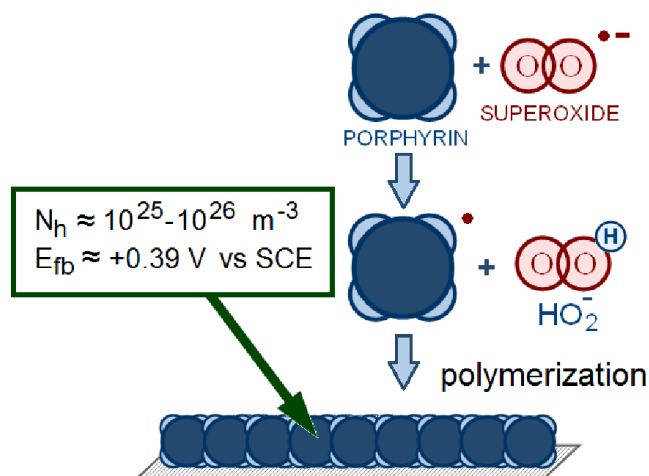


Рис. 1. Принцип формирования порфириновой пленки при взаимодействии прекурсора с электрохимически генерируемым супероксид анион-радикалом.

На основании электрохимических подходов к исследованию полученных результатов определена ширина запрещенной зоны полученных полупроводниковых материалов, определен тип основных носителей заряда в них и удельная проводимость. Показано существенное влияние условий осаждения как на кинетику формирования полипорфириновой пленки, так и на функциональные характеристики материала.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ 2,5-ДИ-МЕ-ПИРАЗИН-ДИ-N-ОКСИДА – МЕДИАТОРА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА И ОДНОСТЕННЫХ И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Кулаковская С.И.¹, Куликов А.В.¹, Свиридова Л.Н.², Стенина Е.В.², Рябенко А.Г.¹,
Золотухина К.В.¹

¹Институт Проблем Химической Физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия
kultasi@icp.ac.ru

²Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Механизм окисления 2,5-ди-ме-пирозин-ди-N-оксида (Pyr_1) – медиатора электрокаталитического окисления метанола (MeOH) изучен на электродах из стеклоуглерода (СУ), одностенных (ОСУНТ) и многостенных (МСУНТ) углеродных нанотрубок в растворе 0.1 М Bu_4NClO_4 в ацетонитриле методами циклической вольтамперометрии, ЭПР– электролиза, импедансной и рамановской спектроскопии (КР-спектроскопия).

Обнаружено, что в отсутствие MeOH ток окисления Pyr_1 на нанобумажных электродах из ОСУНТ и МСУНТ превышает в несколько раз ток окисления ферроцена (репера). Этот эффект объяснен адсорбцией Pyr_1 на поверхности этих электродов, при этом концентрация Pyr_1 на поверхности увеличивается и, соответственно, ток его окисления возрастает. Адсорбция Pyr_1 на нанобумажном электроде из МСУНТ в 0.1 М Bu_4NClO_4 в ацетонитриле в отсутствие и в присутствии метанола исследована методом импедансной спектроскопии (позволяющей получить зависимость дифференциальной емкости двойного электрического слоя от потенциала электрода).

Методом КР-спектроскопии установлено, что взаимодействие компонентов исследуемых растворов (Bu_4NClO_4 , MeOH и Pyr_1) с образцами из ОСУНТ приводит к появлению дефектов в структуре ОСУНТ. При добавлении MeOH и далее Pyr_1 к раствору 0.1 М Bu_4NClO_4 в ацетонитриле количество дефектов возрастает. Следовательно, поверхность взаимодействия электрода и исследуемого раствора увеличивается и ток окисления Pyr_1 будет расти.

Исследовано влияние MeOH на циклические вольтамперограммы окисления Pyr_1 и интенсивность ЭПР сигнала его катион-радикала. Каталитические токи зарегистрированы на электроде из СУ и нанобумажных электродах из ОСУНТ и МСУНТ в процессе окисления Pyr_1 в присутствии MeOH . Изучено влияние кислоты (CH_3COOH) и воды, как основания, на каталитический процесс.

Полученные результаты объяснены в предположении $\text{E}_1\text{C}_1\text{E}_2\text{C}_2$ механизма двухстадийного электродного процесса, характеризующегося каталитическим током, регистрируемым на второй электродной стадии. Предполагается суммарное двухэлектронное каталитическое окисление MeOH в составе комплекса с катион-радикалом Pyr_1 .

Установлено, что каталитическая эффективность окисления MeOH в присутствии Pyr_1 на СУ электроде равна 6, при использовании нанобумажных электродов из ОСУНТ и МСУНТ - 16, следовательно, каталитическая эффективность в случае электродов на основе наноструктурированного углерода увеличивается в 2.7 раза. Отметим, что процесс электрокаталитического окисления MeOH в присутствии Pyr_1 на электродах из ОСУНТ и МСУНТ протекает идентично.

СНИЖЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ АНОДНЫМ ПОЛИРОВАНИЕМ

Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Белов Р.Д., Бесчетникова К.И., Сокова Е.В., Белкин П.Н.
Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Электролитно-плазменные методы модифицирования поверхностей, направленные на повышение эксплуатационных свойств металлов и сплавов, перспективны за счет высокой скорости обработки, совмещения диффузионного насыщения с закалкой в одном технологическом процессе, возможности получения наноразмерных структур, локальной обработки и др. В то же время их практическое использование сдерживается наличием недостатков. Например, при катодном электролитно-плазменном азотировании (КЭПА) происходит значительное повышение шероховатости поверхности за счет протекания микроразрядов. Целью данной работы является изыскание возможности снижения шероховатости поверхности стали, подвергнутой катодному азотированию, последующим анодным электролитно-плазменным полированием (АЭПП).

КЭПА подвергались цилиндрические образцы из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 10 мм в течение 5 мин на установке с продольным обтеканием образцов охлажденным до $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ электролитом (водный раствор хлорида натрия 10 мас. % и аммиака 5 мас. %) со скоростью его подачи 2,6 л/мин при вариации температуры насыщения от 700 до 800°C . Последующее АЭПП поверхности стали проводили в течение 1 мин в 3%-ном растворе хлорида аммония при напряжении 300 В и температуре электролита $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$ и его расходе 1,5 л/мин.

Изучение морфологии поверхности стали после КЭПА показало, что под действием микроразрядов происходит образование кратеров (рисунок), приводящих к повышению шероховатости поверхности (таблица). Фиксируемое снижение массы образцов свидетельствует о съеме металла локальным оплавлением микроразрядами.

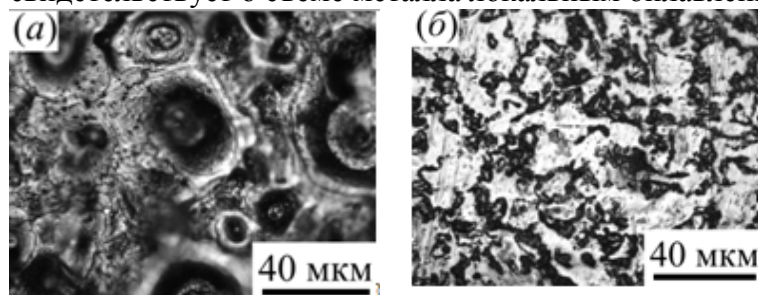


Рис. Морфология поверхности стали после КЭПА при 800°C (а) и последующего АЭПП (б)

В результате последующего АЭПП шероховатость поверхности снижается в 3–5 раз, достигая более низкого значения, чем на необработанном образце, за счет анодного растворения. Максимальная микротвердость 990 HV после КЭПА при 800°C осталась неизменной.

Таблица. Значения шероховатости поверхности R_a и убыли массы образца Δm после КЭПА при различных температурах и последующего АЭПП. R_a до КЭПА равна $1,0 \pm 0,1$ мкм

Температура КЭПА, $^\circ\text{C}$	После КЭПА		После АЭПП	
	R_a , мкм	Δm , мг	R_a , мкм	Δm , мг
700	1,91	64,7	0,50	64,1
750	2,45	79,2	0,49	66,7
800	2,13	81,7	0,68	99,4

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации, грант № МД-1021.2019.8.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИМПУЛЬСАМИ МИКРОСЕКУНДНОГО ДИАПАЗОНА

Ликризон Е.В., Строгонов А.А., Яковец И.В.

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

Жаропрочные Cr-Ni сплавы ввиду их физико-механических характеристик сложно обрабатывать традиционными методами. Для обработки при получении сложнопрофильных деталей используется электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) [1].

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) – современный метод обработки деталей сложной формы из труднообрабатываемых материалов, основанный на анодном растворении детали (заготовки) в условиях малых межэлектродных зазоров при высоких плотностях тока и высоких скоростях эвакуации из зоны обработки продуктов электродных реакций и выделяющегося в этих условиях тепла [1-3]. Использование импульсных режимов обработки – один из эффективных методов электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металлов и сплавов и, в частности, электрохимического формообразования. Выбор параметров импульсной обработки может быть основан на различных принципах: согласованием импульсов тока (напряжения) с частотой вибрации ЭИ, обеспечением оптимальных условий эвакуации продуктов обработки из МЭП или установления минимального МЭП в условиях обработки.

Выполняемая работа посвящена определению возможности повышения локализации анодного растворения при использовании импульсного тока микросекундного диапазона длительностей. Кроме того, она имеет своей целью применение импульсной обработки к ЭХРО материалов, используемых в производстве деталей труднообрабатываемых традиционными методами, из-за их сложной формы.

Для выполнения работы были использованы жаропрочные сплавы ЭИ617, ЭИ893 и жаропрочная сталь ЭИ612. В настоящей работе были исследованы 4 электролита: хлоридный (117 г/л NaCl), нитратный (230 г/л NaNO₃), нитрат-хлоридный (65 г/л NaCl + 150 г/л NaNO₃), хлорид-нитратный (100 г/л NaCl + 80 г/л NaNO₃). Для обработки использовались гальваностатические прямоугольные импульсы длительностью 20 мкс, время паузы от 60 до 180 мкс, а скважность была равной от 3 до 10. Плотность импульсного тока изменяли от 10 до 100 А/см².

Исследование зависимости удельной скорости растворения ВТС от плотности постоянного и импульсного тока показало, что для сплавов ЭИ893 и ЭИ617 такая зависимость, в частности, в хлоридном электролите отсутствует. Однако для жаропрочной стали ЭИ612 такая зависимость наблюдается, но только для скважности $S > 3$. Повышение скважности и, как следствие, повышение средней плотности тока анодного растворения достигается, однако, использование скважностей, равных 4 и 5, приводит к относительно слабой зависимости ВТС от плотности тока, а при $S = 3$, такая зависимость практически отсутствует.

Использование импульсной обработки описываемых параметров позволяет обеспечить полирование поверхности исследуемой стали ЭИ612 до значений $R_a \approx 0,29 - 0,17$ мкм при плотностях тока в импульсе 40-100 А/см² и $S = 4$.

Работа выполнена в рамках европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г.Тирасполь).

1. Давыдов А.Д., Козак Е. // Высокоскоростное электрохимическое формообразование, М.Наука, 1990.
2. McGeough J.A. // Principles of Electrochemical Machining, New York, 2002.
3. Schuster R., A Euro J. // ChemPhysChem., 2007, v.8 (1), p. 34-39.

РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЦЕПЕЙ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

Лягаева Ю.Г.^{1,2}, Руденко А.О.¹, Вдовин Г.К.^{1,2}, Медведев Д.А.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
dmitrymedv@mail.ru

Понимание особенностей ионного переноса в сложнооксидных материалах важно для их эффективного применения в электрохимических устройствах, таких как твердооксидные топливные элементы и электролизеры, мембранные реакторы и электрохимические конвертеры. Для достижения высоких и стабильных выходных параметров устройств необходимо целенаправленно регулировать электрохимические свойства электролитных мембран посредством улучшения ионного переноса через объем зерна и вдоль их границ. В настоящей работе для модельной симметричной ячейки Ag|BCG|Ag с протонпроводящим электролитом BCG (где BCG = $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) методами эквивалентных цепей (ЭЦ) и распределения времен релаксации (ДРТ) были успешно определены объемная и зернограничная составляющие проводимости. Модельная ячейка была получена прессованием и спеканием порошка, предварительно синтезированного цитрат-нитратным способом из солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$. Электрохимические испытания симметричной ячейки были выполнены в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03$ атм) в диапазоне температур от 275 до 500 °С. Было показано, что анализ спектров импеданса с помощью ЭЦ может привести к ошибке в определении парциальных сопротивлений за счет близости значений характеристических частот и емкостей для электрохимических процессов, связанных с электролитом и электродом. В результате совместного применения ЭЦ и ДРТ были детально интерпретированы спектры импеданса, а также получены корректные данные об электрических свойствах протонпроводящего электролита, составляющего основу ячейки с симметричными электродами.

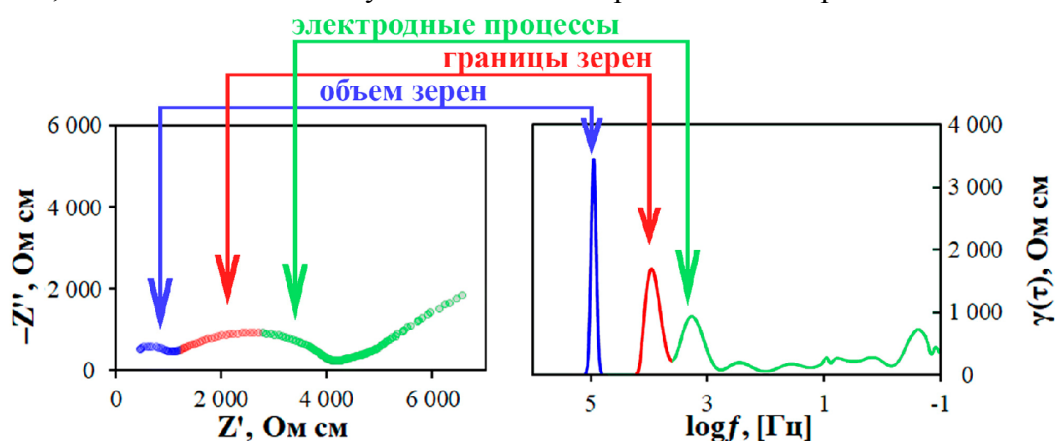


Рис. 1. Соответствие спектров импеданса (слева) и соответствующей ДРТ функции (справа). Данные представлены для исследуемой симметричной ячейки, функционирующей при 350 °С.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ (грант 18-73-00001). Анализ порошковых и керамических материалов был проведен в Центре коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

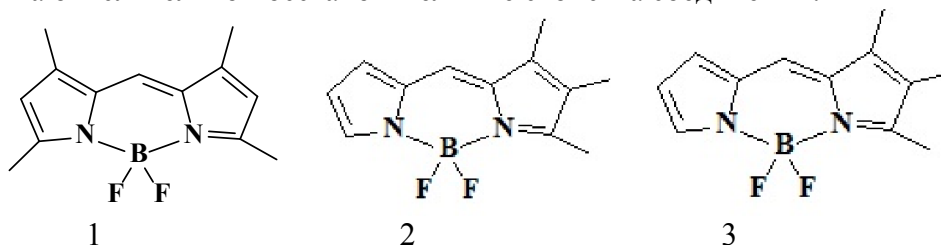
ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ BF_2 -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Макимова А.А., Березина Н.М.

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

Одной из актуальных задач современной химии является получение новых материалов, в частности, люминофоров, пригодных для применения в промышленности, лазерной технике, биохимии, молекулярной биологии.

Нами впервые методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические превращения 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирролилметена дифторборат (1), 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-2,2'-дипирролилметена дифторборат (2), 3,4,5-триметил-2,2'-дипирролилметена дифторборат (3) в диапазоне потенциалов 0.7 ... -1.7 В в водно-щелочном растворе 0.1 М КОН в инертной среде. Оценена активность соединений в реакции электровосстановления O_2 . Прослежено влияние функционального замещения в комплексах дипирролилметенах дифторборатах на окислительно-восстановительные свойства соединений.



В водно-щелочном растворе в среде аргона на вольтамперных кривых для соединений 1 и 2 в диапазоне потенциалов +0.7...-1.7 В протекает один процесс электроокисления и три процесса электровосстановления. Окисление комплексов 1 и 2 наблюдается при $E_{1/2} = 0.22$ и 0.23 В. Для соед. 3 не был зафиксирован процесс окисления в данных условиях эксперимента. Комплекс дважды обратимо восстанавливается.

Также с изучением электрохимического поведения комплексов BF_2 – дипирролилметенов, выполнен эксперимент по исследованию процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, модифицированных комплексами. Рост каталитической активности соед. 1-3 приводит к эффекту деполяризации, проявляющемуся в смещении волны электровосстановления молекулярного кислорода, $E_{1/2}(\text{O}_2)$ и E_p в область положительных значений по сравнению с системой без катализатора ($E_{1/2}(\text{O}_2) = -0.35$ В), свидетельствует об участии комплексов BF_2 -дипирролилметенов в электрокатализе рассматриваемого процесса. Их каталитическая активность в реакции ионизации кислорода возрастает, согласно снижению потенциала электровосстановления O_2 и потенциала в пике E_p в рядах: 2 { $\Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 70$ мВ} < 1 { $\Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 50$ мВ} < 3 { $\Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 40$ мВ}.

Сравнительный анализ результатов, полученных в нашей работе, показал, что для комплексов BF_2 -дипирролилметенов в водно-щелочном растворе характерны процессы электроокисления и электровосстановления. Установлено, что увеличение числа электронодонорных заместителей в комплексах BF_2 -дипирролилметенов уменьшает потенциалы процессов электровосстановления комплексов и приводит к росту их электрокаталитической активности реакции восстановления O_2 .

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА ОКСИДОВ КОБАЛЬТА С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ СТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ПЛАЗМЫ

Манжос Р.А.¹, Комарова Н.С.¹, Коткин А.С.¹, Кочергин В.К.², Кривенко А.Г.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
rmanzhos@icp.ac.ru

Допированные атомами *p*-элементов углеродные наноструктуры и их наноконпозиты с оксидами переходных металлов обладают заметной каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (РВК). Перспективными представителями таких электродных материалов являются малослойные графеновые структуры (МГС) и их наноконпозиты с оксидами кобальта. Для массового использования рассматриваемых катализаторов необходим простой, эффективный и экологически приемлемый способ производства МГС. Этим требованиям удовлетворяет метод электрохимического расщепления графита, позволяющий синтезировать МГС с заданной степенью декорирования поверхности функциональными группами и допирования гетероатомами. В представленной работе данный подход был применён для получения наноконпозита МГС с оксидами кобальта.

Наноконпозит получали в результате одностадийного процесса на установке, разработанной в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН, которая позволяет подавать на графитовые электроды, погруженные в раствор электролита, заданную последовательность импульсов напряжения амплитудой до 300 В, длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс. При использовании графитовых электродов, существенно отличающихся по размеру, импульсы напряжения 150–300 В вызывали образование плазмы вокруг электрода с меньшим размером. Синтез проводили в растворе 1 М Na₂SO₄ + 0.01 М CoSO₄ в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы. Именно в этом режиме был получен наноконпозит, который продемонстрировал максимальную каталитическую активность в РВК. Анализ состава, размера и формы МГС и связанных с ними частиц оксидов кобальта был проведен с помощью элементного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, UV-VIS-, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Было установлено, что МГС представляют собой графеноподобные частицы с неровными краями с характерными латеральными размерами 0.05–1 мкм и толщиной 2–5 нм. Анализ C 1s РФЭ-спектра наноконпозита свидетельствует о том, что в его состав входят МГС, поверхность которых декорирована кислородсодержащими функциональными группами: OH/C–O–C (9.8 ат. %), C=O (3.3 ат. %) и COOH (1.1 ат. %). Согласно Co 2p спектру кобальт в наноконпозите присутствует в виде смеси оксидов кобальта (II) и (III), суммарное содержание которых составляет 30 масс. %. Оценку каталитической активности наноконпозита проводили методом вращающегося дискового электрода. Установлено заметное уменьшение величины перенапряжения РВК при значительном увеличении тока восстановления кислорода по сравнению со стеклоугеродом в интервале потенциалов от –400 до –700 мВ. При этом число электронов, участвующих в электродной реакции, составило ~3.6.

Таким образом, наблюдаемое для наноконпозита снижение перенапряжения и изменение механизма РВК обусловлено наличием оксидов кобальта в составе полученного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20236) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ МАЛЕАТ-ИОНА

Марыгина Ю.И., Протасова И.В., Калужина С.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

marigina-yulia@mail.ru

Никель и его сплавы часто используют не только в качестве противокоррозионных покрытий, но и в качестве катализаторов гидрирования органических соединений. Направленно меняя структуру и свойства никелевых электродов можно управлять процессами с их участием. В данной работе было рассмотрено влияние добавления малеат-иона в раствор 0,1 М NaOH на электрохимические свойства никелевых электродов. Объектами исследования выступали плоский никелевый электрод и модифицированный в 2М NaOH электролитический Ni,Zn - сплав на никелевой подложке. Модифицированный Ni,Zn-сплав на никелевой подложке представляет собой дисперсный никель с преимущественным размером кристаллов 40 мкм и коэффициентом относительной шероховатости 4, сформированный в результате селективного растворения цинка из поверхностного электролитического Ni,Zn - сплава [1].

Экспериментально показано, что добавление в рабочий раствор малеат-ионов приводит к увеличению стационарных потенциалов никелевых электродов, при этом значение стационарного потенциала дисперсного никеля остается на 200 мВ отрицательнее, чем гладкого электрода. Добавление малеат-иона к раствору NaOH приводит к ускорению суммарного катодного процесса по сравнению с раствором чистой щелочи. Увеличение скорости катодного процесса в присутствии $C_4H_2O_4^{2-}$ может быть обусловлено ускорением стадии разряда воды за счет дополнительного источника потребления продукта реакции – адсорбированного водорода. Накопленный приповерхностном слое электродов водород, так же служит источником атомарного водорода, участвующего в гидрировании малеат-иона. Изучение влияния малеат-иона на наводороживание проводилось через анализ кинетики процесса ионизации водорода, растворенного в электродах, хроноамперометрическим методом при потенциале анодного окисления водорода из гидрида никеля [2]. Установлено, что для дисперсного никеля толщина наводороженного слоя больше, чем для гладкого. Механизм процесса ионизации водорода остается неизменным при переходе как от гладкого никелевого электрода к дисперсному никелю, так и при изменении состава раствора за счет добавления малеат-иона. Однако, потребление водорода в реакции гидрирования малеат-иона на никелевых электродах заметно снижает содержание растворенного водорода в объеме гладкого никелевого электрода, и, практически не сказывается на толщине наводороженного слоя в случае дисперсного никелевого электрода (табл.1.).

Таблица 1. Зависимость толщины наводороженного слоя на никелевых электродах

	0,1 М NaOH					0,1 М NaOH+ 0,01 М C ₄ H ₄ O ₄				
	10	20	30	60	90	10	20	30	60	90
Массивный Ni	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Дисперсный Ni	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$8,6 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$

Основываясь на полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что влияние добавления малеат-иона на электрохимические свойства никелевых электродов проявляется через его потребление адсорбированного водорода. При этом в случае дисперсного никеля не происходит снижения свойств электрода, как накопителя водорода.

1. Марыгина Ю.И., Протасова И.В., Калужина С.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т.20. №1. С.93-101
2. Пчельников А.П. Электрохимия и коррозия наводороженных никеля, меди и медноникелевых сплавов в водных электролитах: дис. докт. хим. наук. М., 2005, 241 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ САМОРАЗРЯДА АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ И ЕГО КОМПЕНСАЦИИ ИСТОЧНИКОМ ТОКА НА ОСНОВЕ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

Набатчиков А.В., Рогачёв В.Д.

Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище им. генерала армии В.Ф. Маргелова, Рязань, Россия
aleksandr-nabatchikov-rzn@yandex.ru

Аккумуляторные батареи, как в процессе хранения, так и при эксплуатации (нахождение в полевых условиях) неизбежно подвержены саморазряду, что требует для обеспечения их работоспособности, компенсации потерь. Актуальность работы обусловлена необходимостью хранения стартерных аккумуляторных батарей в режиме полной заряженности для обеспечения максимального ресурса работы и готовности вооружения и военной техники к применению.

Целью работы являлись теоретические и экспериментальные исследования процессов саморазряда стартерных аккумуляторных батарей и режимов её компенсации малыми токами.

Проведенные исследования показали, что величина потерь зарядовой ёмкости в зависимости от времени зависит от различных факторов, в частности от температуры, от состава фоновых примесей в растворе электролита, от влажности корпуса и т.д.

Для контроля состояния промышленных образцов отсутствуют методы индивидуальной настройки величины тока компенсации саморазряда аккумуляторных батарей. В результате одни батареи при подзаряде их малыми токами недозаряжаются, а другие перезаряжаются, что приводит к преждевременному их выходу из строя. Известные устройства для компенсации саморазряда аккумуляторных батарей имеют индивидуальную настройку величины тока компенсации, что обеспечивает точную компенсацию саморазряда, но питаются от промышленной сети [1].

В данной работе проведен анализ эксплуатации стартерных аккумуляторных батарей при работе ВВТ в различных климатических зонах не определенных техническими требованиями и ухудшающих их работоспособность вплоть до полного отказа. Проведены теоретические исследования изменения эдс аккумуляторов, зарядовой ёмкости, плотности электролита в зависимости от времени при различных температурах и других климатических условиях (эксплуатация в различных климатических зонах). Определены основные временные закономерности саморазряда стартерных аккумуляторных батарей в зависимости от режимов, сроков и условий эксплуатации, и эффективные принципы и условия компенсации саморазряда стартерных аккумуляторных батарей. Разработаны технические требования к устройствам компенсации саморазряда аккумуляторных батарей и усовершенствованно устройство компенсации саморазряда стартерных аккумуляторных батарей с источником тока на основе фотоэлектрических преобразователей световой энергии, согласно работы [2]. Устройство компенсации саморазряда аккумуляторных батарей использовалось в качестве автономного источника, обеспечивающего индивидуальную настройку по компенсации саморазряда каждой аккумуляторной батареи, имеет защиту от короткого замыкания и не требует для питания промышленной сети или других источников электроэнергии.

1. Устройство для компенсации саморазряда аккумуляторных батарей с источником тока на основе фотоэлементов / В.Д. Рогачёв, А.В. Набатчиков, С.В. Родин // Вестник РГРТУ. Науч.-техн. журн. 2017. № 4 (выпуск 62). С. 149–153.
2. Устройство для компенсации саморазряда аккумуляторных батарей: заявка на изобретение Рос. Федерация: МПК H02J7/10, H02H7/18 / Рогачёв В.Д., Набатчиков А.В., Родин С.В. / № 2018 122 342; заявл. 18.06.2018; решение о выдаче патента от 23.04.2019.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАЗМЕР ИХ ЧАСТИЦ

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

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

Синтез и исследование физико-химических и функциональных свойств гидрогелей различной природы представляют интерес для создания новых материалов, которые широко предлагаются или уже применяются в различных областях жизнедеятельности человека: пищевой промышленности, сельском хозяйстве, для разработки гигиенических средств, накопителей энергии и пр. Благодаря способности удерживать большое количество жидкости, биосовместимости, мягкой консистенции, высокой пористости, сочетанию упругости и эластичности, особое значение гидрогелевые материалы для создания материалов биомедицинского назначения (имплантов, мягких лекарственных средств местного применения, перевязочных материалов, косметических композиций и т.д.).

Гидрогель диоксида кремния – это коллоидная система, микроструктура которой состоит из агрегированных частиц диоксида кремния, образующих непрерывную трехмерную сетку, а поры заполнены большим количеством водной среды. Гидрогели диоксида кремния являются биосовместимыми, нетоксичными, биodeградируемыми материалами и в отличие от полимерных гидрогелей, которые интенсивно исследуются и уже применяются на практике, обладают повышенной устойчивостью к действию биологической среды, например, температуры, энзимов, микробных атак. Поэтому гидрогели диоксида кремния являются перспективной основой для разработки биомедицинских материалов. Функциональные свойства этих материалов будут зависеть от различных факторов, в том числе, от заряда частиц гидрогелей и их размера. Хорошо известно, что заряд частиц оказывает значительное влияние на взаимодействие частиц между собой и с клетками, а от размера частиц и их распределения по размерам зависит скорость деградации материала, его вязкоупругие свойства. В данной работе гидрогели диоксида кремния были синтезированы золь-гель методом. Образование золя диоксида кремния катализировалось раствором HCl. Учитывая перспективу применения гидрогеля в биомедицинских целях, процесс конденсации и гелеобразования катализировался раствором фосфатного буфера с pH 7.4, и конечный продукт имел pH, близкую к pH 7.0. Гидрогели были получены при различных концентрациях кислоты (0.25 М – 4.0 М), а также при различном порядке смешивания (буферный раствор добавлялся в золь или золь добавлялся в буферный раствор).

Дзета потенциалы и размер частиц синтезированных гидрогелей были определены методом динамического рассеяния света, используя анализатор размера частиц Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). Так как формирование двойного электрического слоя в значительной степени зависит от силанольных групп на поверхности частиц диоксида кремния, то методом термического анализа были оценены концентрации поверхностных OH групп на синтезированных образцах. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что полученные гидрогели имеют низкий дзета-потенциал и являются нестабильными коллоидными системами. Показано, что порядок смешивания компонентов при нейтрализации системы не оказывает влияние на величину дзета-потенциала синтезированных образцов за исключением образца, полученного при использовании 2 М кислоты (дзета-потенциал меняется от -15.1 мВ при добавлении буфера в золь до -9.6 мВ при добавлении золя в буфер). Этот фактор оказывает заметный эффект на гидродинамический диаметр и количество OH групп на поверхности материалов. Установлено, что увеличение концентрации катализатора (0.25 М – 2.0 М) увеличивается количество поверхностных OH групп. Полученная информация полезна для оптимизации условий синтеза гидрогелей с заданными функциональными свойствами.

НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ АНОДНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ АМИНОГЕТАРЕНОВ В АЗОГЕТАРЕНЫ

Петросян В.А., Лялин Б.В.

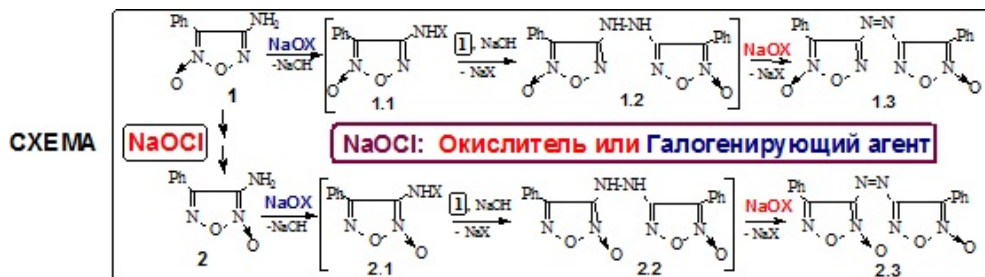
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

e-mail: petros@ioc.ac.ru

Многообразие азоаренов обеспечивает широкий спектр их практического применения от красителей и реагентов в оргсинтезе до фармактивных и энергоемких соединений. К числу основных методов получения азоаренов относится химическое окисление соответствующих ариламинов с использованием солей тяжелых металлов или же иных, часто токсичных, и лишь однократно используемых окислителей. Такие процессы экологически малопривлекательны. Их цель – повысить эффективность, изменяя природу окислителей, тогда как сокращение отходов реакций, как правило, не рассматривается.

С этих позиций особый интерес представляет развитая нами оригинальная стратегия синтеза азогетаренов (пиразольного, фуразанового, фуроксанового и др. рядов) электроокислительным *N-N* сочетанием аминоаренов с использованием анода как «green oxidizing agent». Впервые в водной среде реализованы низкоч затратные, экологически привлекательные и легко масштабируемые процессы электросинтеза азогетаренов с участием электрогенерируемых NiO(OH), NaOCl, NaOBr, Br₂ как редокс-медиаторов или со-реагентов. Итогом этих исследований стал эффективный синтез представительного ряда ранее не описанных азосоединений с выходом до 88%.

Ценная информация получена при изучении механизмов исследованных процессов. Так, отмечена способность электрогенерированных NaOHaI выступать в роли окислителей и (или) галогенирующих агентов. Принципиально важен впервые описанный нами процесс окислительной изомеризации фуроксанов под действием NaOCl (см. Схему, стадии 1→2). Дальнейшие превращения полученных изомеров через стадии галогенирования (1→1.1; 2→2.1) и *N-N* *гомо*- (1.1→1.2) и *кросс*-сочетания (2.1→2.2) приводят к соответствующим изомерным гидразофуоксанам *транс*-конфигурации.



На заключительной стадии эти изомеры окисляются (1.2→1.3 и 2.2→2.3) под действием NaOCl до изомерных азофуоксанов. Предложенные механизмы процессов подтверждены результатами циклической вольтамперометрии и электролиза.

В целом, проведенный нами комплекс оригинальных работ [1-3] является важным, отвечающим мировому уровню этапом в развитии химии азосоединений. Ряд приглашений с устными докладами на зарубежные конференции (Лондон, Лас-Вегас, Осака, Дубай и др.) – свидетельство несомненного интереса к результатам этих исследований.

1. Lyalin B.V., Sigacheva V.L., Kokorekin V.A., Petrosyan V.A. // Arkivoc. 2017. V. 2017. № 3. P. 55
2. Lyalin B.V., Sigacheva V.L., Kokorekin V.A., Petrosyan V.A // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. № 28. P. 2741.
3. Lyalin B.V., Sigacheva V.L., Fershtat L.L., Makhova N.N., Petrosyan V.A. // Mendelev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 518.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ NO-МЕТАБОЛИТОВ В НАДКЛЕТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ МАКРОФАГОВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Попова В.А., Короткова Е.И.

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
vap25@tpu.ru

Макрофаги относятся к клеткам иммунной системы, отличаются способностью распознавать, улавливать и уничтожать чужеродные объекты, представляющие угрозу для организма. Макрофаги обеспечивают поддержание противоопухолевого иммунитета: зафиксировав появление в организме атипичных раковых клеток, макрофаги нападают на них и пожирают. В зависимости от опухолевого микроокружения макрофаги способны формировать популяции макрофагов, ассоциированных с опухолью (МАО). При этом МАО способны иметь различный фенотип: М1 и М2-поляризованные типы [1,2]. Если популяция МАО, поляризованных по типу М1, подавляет развитие новообразования, то М2 способствуют росту опухоли [3]. Таким образом, можно предположить, что манипулируя фенотипом МАО, можно повлиять на результат при лечении рака. Функциональным маркером образования макрофагов типа М1 является оксид азота (NO), который с высокой скоростью продуцируется под действием фермента индуцибельной NO-синтазы. Поэтому, при проведении терапевтических манипуляций количественная оценка производимого NO может служить важным маркером происходящего репрограммирования макрофагов. Однако NO живет всего 4 с, а затем окисляется, в основном до нитритов, поэтому прямое определение уровня NO, производимого макрофагами затруднено.

В данной работе влияние индукторов поляризации на фенотип макрофагов оценивали по основному маркеру образования М1 – NO, через количественную оценку нитрит-ионов в надклеточной жидкости. В качестве метода для косвенного определения уровня NO использовали анодную вольтамперометрию, обладающую рядом преимуществ перед другими методиками, в связи с высокой чувствительностью, экспрессностью и доступностью. Макрофаги получали из моноцитов, выделенных из периферической крови доноров при добавлении различных индукторов: интерлейкина-4 для М1 и липополисахарида для М2. В качестве доноров выступали люди без видимых патологий и люди с раком легких.

Эксперимент проводился на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (Россия, Томск). Трехэлектродная ячейка состояла из индикаторного графитового электрода, Ag/AgCl/(KCl) использовали в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода. Анализируемые объекты предварительно проходили стадию пробоподготовки. Определение нитритов проводили методом анодной вольтамперометрии в фоновом буферном растворе Бриттона-Робинсона (pH=4,02) при $E_{\text{нак}}=0,4$ В, $t_{\text{нак}}=4$ с и $W=100$ мВ·с⁻¹.

Количество нитритов в жидкости макрофагов типа М2 варьировалось в пределах 0,71-0,92 мкМ, в то время как в образцах М1 данное значение составляло 20,5 мкМ. Это может свидетельствовать об образовании макрофагов 1 типа. Разработанную методику планируется применять как косвенную оценку продуцируемого NO для контроля процесса при репрограммировании макрофагов в процессе лечения рака.

Данная работа была поддержана государственной программой РФ Госзадание «Наука» № 4.5752.2017

1. Mosser D.M., Edwards J.P. Natural Reviews Immunology. 2008. Т. 18. № 6. С. 958-969.
2. Takeya M., Komohara Y., Pathology International. 2016. Т. 66. № 9. С. 491-505.
3. Almatroodi S. A., McDonald C. F. Cancer Microenvironment. 2016. Т. 9. № 1. С. 1-11.

РОСТ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ WO_3 И MnWO_4 НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ ПЭО СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

Руднев В.С.^{1,2}, Васильева М.С.^{1,2}, Килин К.Н.¹, Лукиянчук И.В.¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

rudnevvs@ich.dvo.ru.ru

Функциональные свойства покрытий, формируемые методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) зависят от многих факторов, в том числе, от состава и организации их поверхности. Поэтому весьма актуально установление приемов и закономерностей, позволяющих направленно менять состав и архитектуру поверхности ПЭО-покрытий на микро- и наноуровне. В сообщении представлены результаты термического поведения W- и Mn-, W-содержащих ПЭО-покрытий на титане.

Анодные оксидные покрытия формировали при плотности тока $i = 0.1 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин в водных электролитах: (I) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ и (II) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Полученные образцы с ПЭО-покрытиями отжигали в муфельной печи на воздухе при температурах 200, 350, 500, 700 или 850°C на протяжении 1-4 ч.

После отжига образцов при температурах 700 или 850°C на их поверхности образуются сообщества правильно ограненных микро- и нанокристаллов, рис. 1. На поверхности покрытий

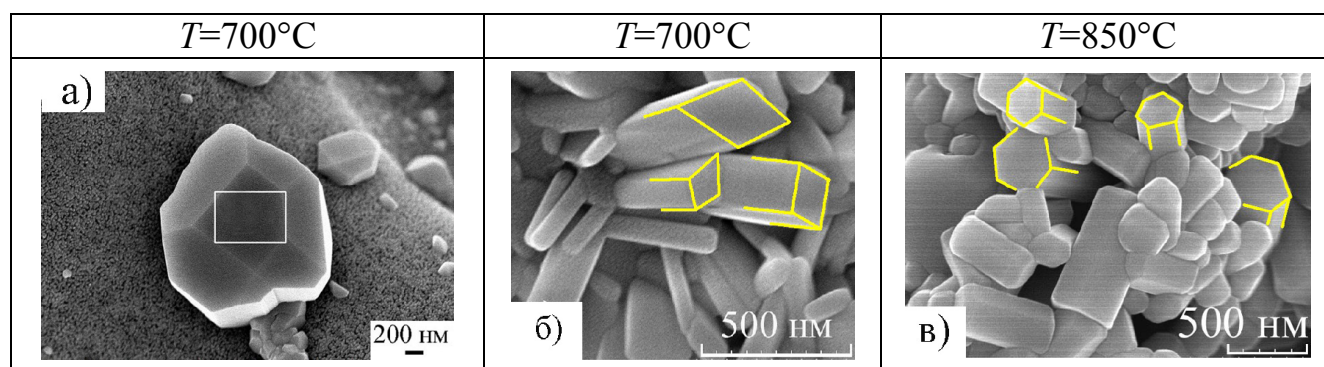


Рис. 1. Покрытие сформированы (а) в электролите (I) и (б,в) в электролите (II).

(I) образуются нано- и микрокристаллы WO_3 ; с ростом температуры отжига от 700 до 850°C их число и размеры увеличиваются. На поверхности покрытий (II) после отжига при 700 и 850°C образуются кристаллы MnWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, соответственно.

В докладе будут обсуждаться предполагаемые механизмы роста микро- и нанокристаллов.

Полученные в настоящей работе, а также имеющиеся в литературе результаты, показывают, что окислительный отжиг может быть эффективным приемом изменения состава и архитектуры поверхности ПЭО-покрытий сложного оксидного состава, и, следовательно, управления их функциональными свойствами, зависящими от этих характеристик.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИТОВ АЛЮМИНИЙ/СТЕКЛОТКАНЬ

Руднев В.С.^{1,2}, Кабанов В.В.^{1,3}, Недозоров П.М.¹, Яровая Т.П.¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

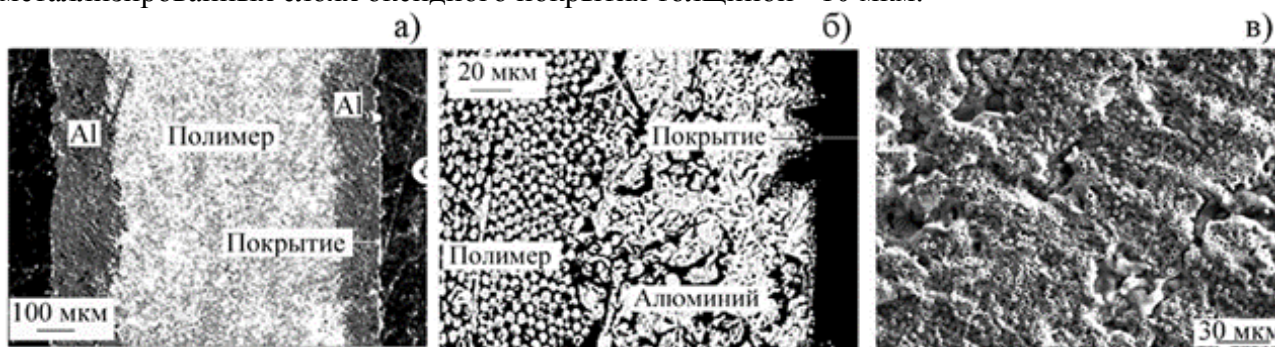
²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

³ООО «Плазмаавтоматика», Владивосток, Россия

rudnevvs@ich.dvo.ru.ru

В авиастроении применяют полимерные композиционные материалы на основе стекловолокон и углепластиков при изготовлении элементов конструкций летательных аппаратов.

Для получения композиционных материалов с электропроводным слоем и повышенной огнестойкостью мы предложили подход, включающий следующие основные операции: (1) нанесение методом плазменного напыления покрытия из алюминия или его сплавов не на готовое изделие, а на исходный материал для получения полимерного композиционного материала - препрег (ткань на основе стекло- или углеволокна, пропитанная неотвержденными полимерными связующими); (2) формовка композитного материала с металлизированным слоем препрега на поверхности по существующим технологиям; (3) обработка композита методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) для получения на металлизированной поверхности керамического (оксидного) слоя, изолирующего алюминий от контакта с газовой атмосферой, а также с определенными функциональными свойствами (гидрофобными, ферромагнитными, биоцидными, износостойкими и др.). На рисунке показаны сечение образца после ПЭО-обработки (а, б) и морфология поверхности (в) сформированного на металлизированных слоях оксидного покрытия толщиной ~10 мкм.



В докладе будут представлены и обсуждены особенности ПЭО-обработки композитов «стекловолокно/алюминий». Влияние нанесенных слоев на огнестойкость полученного композита. Показано, что ПЭО обработка позволяет формировать на композитах оксидные покрытия с ферромагнитными или гидрофобными свойствами.

Таким образом предложена оригинальная стратегия получения металлизированных композитов на основе стеклоткани с функциональными оксидными покрытиями на поверхности.

Работа поддержана программой «Дальний Восток», грант № 18-3-034.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГРАДИЕНТЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОТОНОВ ДЛЯ ЛОГИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ИОНТРОНИКЕ И ИНФОХИМИИ

Рыжков Н.В., Нестеров П.В., Николаев К.Г., Скорб Е.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

ryzhkov@scamt-itmo.ru

На фоне растущего интереса к разработке новых способов хранения и обработки информации активно развивается химический подход к использованию ионов как носителей информации – ионтроника [1]. Такой способ обработки информации широко распространен в природе, например передача и обработка сигналов в нервной системе живых организмов происходит благодаря динамической поляризации нейронов при ионном транспорте через мембраны. Ожидается, что развитие этого подхода позволит интегрировать твердотельную электронику и биологические системы.

В нашей работе мы демонстрируем модельные электрохимическую и фотоэлектрохимическую системы, создающие локальные потоки протонов и способные осуществлять обработку и передачу сигналов. Пространственное и временное распределение ионов – основные инструменты ионтроники к кодированию, хранению и обработке информации. Электроды (фотоэлектроды), расположенные определенным образом, позволяют запускать “рН-волны” и реализовывать уникальное пространственное распределение концентрации протонов. Мы также показали, что полиэлектролитные сборки на поверхности электродов (фотоэлектродов) являются удобным инструментом для контроля горизонтального и вертикального распространения ионов.

Было продемонстрировано, что, например, диффузия протонов из двух квазиточечных источников моделирует логический вентиль AND (Рис. 1) [2]. В работе также показан, как геометрия расположения электродов (геометрия облучения для фотоэлектрохимических систем) влияет на характер распределения концентрации протонов. В настоящее время разрабатывается математическая модель, которая предсказывает карты распределения рН в зависимости от геометрии расположения рабочих электродов и, наоборот, предлагает геометрию расположения электродов для желаемого паттерна распределения протонов.

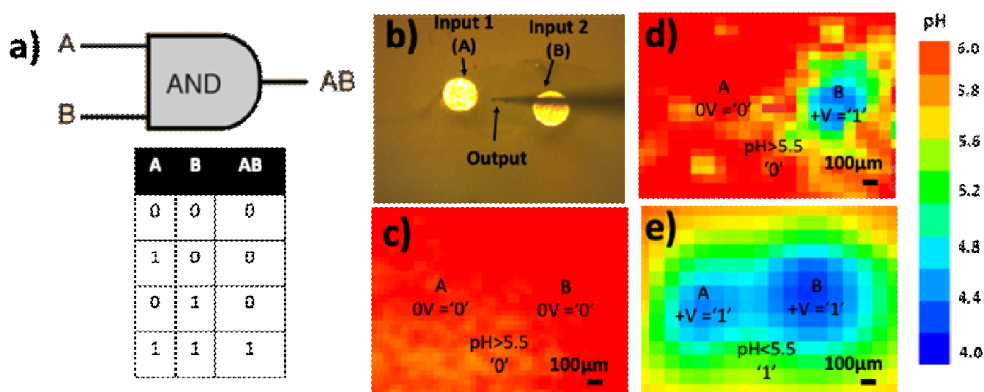


Рис. 1. а) Логический вентиль AND и соответствующая таблица истинности, б) система из двух рабочих электродов – квазиточечных источников ионных сигналов, с)-е) карты рН электродов, поляризованных в различных режимах.

1. Chun, H., Chung, T. D. (2015). Iontronics. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 8, 441-462.
2. Skorob, E. V., Mamchik, N. A., and Ryzhkov, N. V. (2019). Interfaces in solution for ion gradient and logic operation. *Frontiers in Chemistry*, 7, 419.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ВАНАДИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАТРИЕВЫХ БОРОВАНАДАТНЫХ СТЕКОЛ.

Саётова Н.С., Расковалов А.А.

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

В настоящее время всё больше внимания уделяется разработке материалов, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, причём акцент смещается в сторону натрий-ионной проводимости. Это связано, главным образом, с попытками перехода от литиевых источников тока к натриевым в связи с большей распространённостью последнего в земной коре и стремлением к удешевлению электрохимических устройств. Помимо разработки керамических функциональных материалов, значительное внимание уделяется и исследованию стекол и стеклокерамик, благодаря возможности их потенциального использования в электрохимических устройствах. В данной работе приведены результаты исследования физико-химических свойств и структуры стёкол системы $30\text{Na}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 30 \dots 47,5$ мол. %); состав был выбран на основании ранее проведённых исследований по аналогичной литиевой системе [1].

Полученные методом закаливания расплава образцы были подвергнуты термообработке для снятия остаточных термических напряжений и исследованы набором физико-химических методов. Согласно данным, полученным методом рентгенофазового анализа, все образцы являются аморфными. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что замещение оксида бора оксидом ванадия слабо влияет на характеристические температуры стеклования и кристаллизации. Электропроводность системы была определена методом импедансной спектроскопии. Согласно полученным данным (Рис. 1), электропроводность системы закономерно увеличивается по мере увеличения концентрации оксида ванадия, что сопровождается уменьшением энергии активации. По-видимому, перенос заряда в данных материалах осуществляется за счёт перескока электронов между ионами ванадия в различном валентном состоянии, а увеличение концентрации V_2O_5 приводит как к увеличению числа ионов V^{4+} , так и к уменьшению расстояния между соседними ионами $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$.

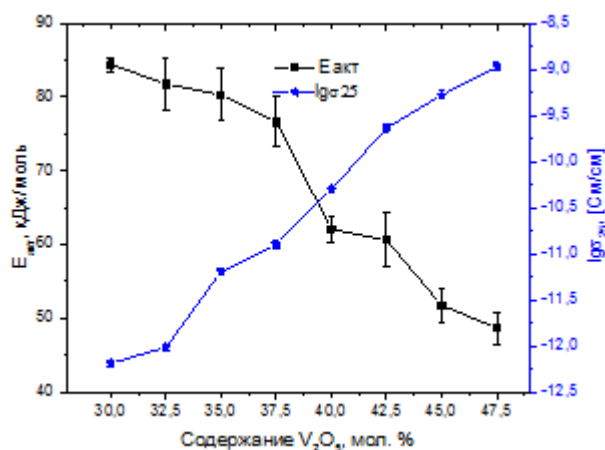


Рис. 1. Концентрационная зависимость электропроводности и энергии активации.

Исследование проведено с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

[1] Saetova, N. S., Raskovalov A. A., et al // Ionics. 2018. V. 24. P. 1929–1938.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ СТАЛИ 45 В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Силкин С.А., Алтухова О.Л., Кузнецова Е.А., Большакова Е.А., Морозов С.А.

Костромской государственный Университет, Кострома, Россия

longamin@mail.ru

Традиционные методы диффузионного насыщения характеризуются значительной длительностью обработки, технология микродугового оксидирования связана со сложными электролитами и дорогостоящими источниками питания, гальванические покрытия требуют тщательной подготовки поверхности и не обеспечивают достаточного сцепления с подложкой, электроискровые покрытия характеризуются невысокой производительностью и приводят к слишком высокой шероховатости поверхности. Электролитно-плазменные методы поверхностного насыщения изделий легкими элементами (азотом, углеродом, бором и др.) весьма перспективны для практического повышения эксплуатационных свойств металлов и сплавов благодаря ряду достоинств. К ним относятся высокая скорость обработки, низкая себестоимость, возможность получения перспективных наноразмерных структур, удобство выполнения локальной обработки, совмещение диффузионного насыщения с закалкой в одном технологическом процессе и др. Однако практическое использование этой технологии сдерживается наличием имеющихся недостатков, в частности, образованием на поверхности пористого и, в ряде случаев, рыхлого оксидного слоя, приводящего к повышению шероховатости поверхности, коэффициента трения и интенсивности изнашивания, а при достаточно пористой структуре и к увеличению скорости коррозии. Разработка комбинированной технологии, сочетающей электролитно-плазменное диффузионное насыщение с образованием модифицированной структуры металла в виде соединений и диффузионных слоев и последующее плазменное полирование поверхности, позволит повысить износостойкость и коррозионную стойкость обрабатываемого изделия.

Для разработки комбинированной технологии, необходимо знать особенности электролитно-плазменной полировки образцов после насыщения.

Данная работа посвящена изучению особенностей электролитно-плазменной полировки стальных поверхностей в качестве модели для дальнейшей полировки после электролитно-плазменного насыщения легкими элементами.

Электролитно-плазменной полировке подвергались цилиндрические образцы из стали 45, в электролите с содержанием сульфата аммония (2-7%), температурой 50-100°C, и временем обработки 0,5-10 минут. Напряжение обработки варьировалось в диапазоне 250-500 Вольт. Изучалось влияние убыли массы при полировке и изменение шероховатости. Показано, максимальное уменьшение шероховатости в диапазоне напряжения 275-300 вольт, температуре электролита 70-80 °C, и концентрацией сульфата аммония 5%. При увеличении температуры электролита уменьшается изменение массы образца, как и при увеличении концентрации сульфата аммония. Также показано влияние начальной шероховатости на минимальную шероховатость, достигаемую при полировке. Показано влияние добавок в электролит, для уменьшения подтравливания образца.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (проект № 18-79-10094) в Костромском Государственном университете.

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Силкин С.А., Корякина С.Р., Алтухова О.Л., Кузнецова Е.А., Скубилова А.Л., Морозов С.А.
Костромской государственный Университет, Кострома, Россия
longamin@mail.ru

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) поверхности изделий легкими элементами (азотом, углеродом, бором и др.) обладает рядом достоинств по сравнению с традиционными технологиями. К ним относятся высокая скорость обработки, низкая себестоимость, возможность получения перспективных наноразмерных структур, удобство выполнения локальной обработки, непрерывное обновление насыщающей среды и др.

ЭПО металлов и сплавов легкими элементами исследуют многочисленные научные коллективы. Можно разделить исследователей электролитно-плазменной обработки на две группы, изучающие анодную и катодную реализацию этой обработки. Наибольшая часть публикаций относится к вопросам материаловедения и химико-термической обработки. Опубликованы условия скоростной цементации, нитроцементации, азотирования, борирования и бороцементации конструкционных сталей из электролитов различного состава.

Одним из самых главных достоинств ЭПО является то, что за счет очень короткого времени удастся повысить поверхностную твердость и износостойкость в разы превышающие начальные значения. А вот одним из недостатков ЭПО является образование оксидного слоя, который в ряде случаев уменьшает стойкость к коррозии обработанной детали. Изучение коррозионной стойкости обычно ограничивается снятием поляризационных кривых и расчет тока коррозии на основании тафелевской экстраполяции, а реальных длительных испытаний в коррозионной среде проводит очень малое количество исследований.

Данная работа посвящена изучению скорости коррозии (массовой) образцов из стали 20 и 45 как без обработки, так и после цементации, нитроцементации, азотирования.

Цилиндрические образцы, после изоляции торцевых частей водостойким лаком, взвешивались и погружались в коррозионную среду (3,5 масс.% NaCl) и выдерживались там 1, 2, 6, 10 суток, после чего продукты коррозии удалялись щеткой, образец высушивался, и производилось повторное взвешивание.

Данные полученные в результате исследования позволяют заключить, что азотирование (насыщающий компонент аммиак, 750°C), цементация (насыщающий компонент глицерин, 850°C) практически не изменяют скорость коррозии (отклонения в пределах ошибки эксперимента), а образцы после нитроцементации (насыщающий компонент глицерин и нитрат аммония, 850°C) значительно более коррозионностойкие.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (проект № 18-79-10094) в Костромском Государственном университете.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ БОРИРОВАННОЙ СТАЛИ

Тамбовский И.В., Егоров Н.А., Карташова А.А., Кусманов С.А., Силкин С.А.

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Одним из перспективных методов поверхностной модификации металлических изделий является анодная электролитно-плазменная обработка, позволяющая обрабатывать изделия со сложной конфигурацией и многократно улучшать эксплуатационные характеристики материалов. Перспективным видится комплексное воздействие на материал электролитно-плазменной химико-термической обработки и полирования.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 45. Насыщение поверхности бором осуществляли в электролите на основе хлорида аммония 10% и борной кислоты 3% при температуре 850 °С в течение 5 мин с закалкой в электролите. Последующее полирование поверхности деталей проводили в 5% растворе сульфата аммония в условиях его естественной конвекции при температуре электролита 90 °С и напряжении 300 В с вариацией продолжительности процесса от 30 до 300 с.

В результате исследования морфологии поверхности установлено, что сформированный при анодном борировании оксидный слой на поверхности стали имеет рыхлую пористую структуру и частично отслаивается при закалке, что развивает шероховатость поверхности от $1,0 \pm 0,1$ до $1,7 \pm 0,4$ мкм. Шероховатость поверхности на участке структурно-целостного слоя снижается до $0,3 \pm 0,06$ мкм. Полирование борированных образцов в течение 5 мин способствует выравниванию рельефа до шероховатости $0,86 \pm 0,05$ мкм по параметру R_a , которое обеспечивается анодным растворением поверхности с уменьшением массы образцов от 22 до 140 мг при обработке от 30 до 300 с. Химический анализ показал, что концентрация ионов железа в электролите с увеличением времени полирования возрастает от 14 до 68 мг/л, что коррелирует с данными по убыли массы образцов. В этих условиях средняя скорость анодного растворения поверхности изменяется от 0,7 до 0,46 мг/с и имеет максимальное значение только в начале обработки.

Анодное насыщение поверхности стали в боросодержащем электролите приводит к формированию боридомартенситного слоя толщиной до 120 мкм. Полирование в течение 30 с уменьшает толщину слоя до 90 мкм, а продолжительность процесса 300 с – до 60–70 мкм. Микротвердость поверхностного слоя стали 45 после диффузии бора и закалки в электролите увеличивается до 1000 HV, что в 4 раза выше по сравнению с необработанным материалом. Электролитно-плазменное полирование поверхности не приводит к снижению поверхностной твердости и значительному уменьшению толщины упрочненного слоя, что доказывает малое воздействие электрохимического растворения на структурные изменения в модифицированном слое.

Трибологические испытания поверхности борированной стали 45 показали, что в условиях сухого трения с контртелом из оксида алюминия интенсивность изнашивания поверхности составляет 62,5 мкг/м. Анодное полирование в течение 180 с снижает этот показатель до 4,2 мкг/м.

Анодное насыщение поверхности стали бором в течение 5 мин и последующее полирование в течение 3 мин приводят к снижению плотности тока коррозии в 4 раза по сравнению с необработанным образцом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДОПИРОВАНИЕ ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(р-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА

Тесакова М.В.¹, Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Новые полимерные материалы привлекают внимание исследователей в связи с их возможным применением в качестве электродных материалов для накопителей энергии (аккумуляторов и конденсаторов), электрокатализаторов и биосенсоров, электромагнитных экранов и т.д. Кроме этого представляет большой интерес возможность электрохимического синтеза проводящих полимеров и электрохимических способов управления их свойствами [1].

В работе исследованы Red/Ox-процессы в пленках поли-5,10,15,20-тетракис(р-аминофенил)порфина, полученных межфазной полимеризацией, методом спектроскопии электрохимии. Электронные спектры поглощения снимались в растворе фоновой соли (ТВАР) в этаноле при пошаговом изменении потенциала: от 0 до +1.7 В и от 0 до -1.8 В. Вид спектра, полученного при окислении пленки, соответствует полипорфиру в полуокисленном состоянии [2] (рис. 1 а), что свидетельствует о допировании пленки. По данным электрохимического кварцевого микробаланса при потенциалах около 1.35 В в растворе фонового электролита без мономера происходит увеличение массы пленки на 1.6 мкг. Процесс увеличения массы пленки можно связать с насыщением полипорфина анионами фонового электролита (легирование пленки). Под воздействием отрицательных потенциалов форма спектров приближается к спектру восстановленной пленки [2] (рис. 1 б).

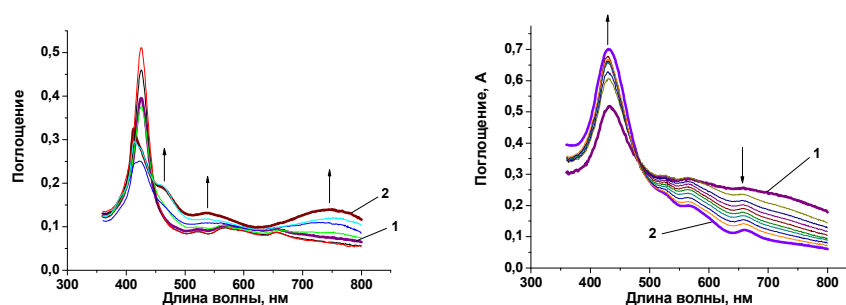


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: а - при окислении полипорфириновой пленки в этаноле с ТВАР: 1 – спектр пленки при 0 В, 2 – спектр окисленной пленки при +1.72 В, б - при восстановлении полипорфириновой пленки в этаноле с ТВАР: 1 – спектр пленки при 0 В, 2 – спектр окисленной пленки при -1.8 В.

Установлено, что полипорфириновые пленки, полученные методом межфазной полимеризации, находятся в восстановленном состоянии, т.е. являются диэлектриками. В результате допирования пленок, полученных химическим методом, за счет окисления в анодной области потенциалов происходит инжекция в полимер положительных зарядов – “дырок”. Полимер приобретает проводящие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).

1. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. Успехи химии. 1997. Т. 66. №5. С. 489-505.
2. Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 17378-17388.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕДИАТОРНОГО ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА НА ФОРМУ И РАЗМЕРЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Фазлеева Р.Р.¹, Насретдинова Г.Р.¹, Настапова Н.В.¹, Зиганишина А.Ю.¹,
Губайдуллин А.Т.¹, Осин Ю.Н.², Янилкин В.В.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

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

В последние несколько десятилетий наночастицы металлов (НЧМ) являются одними из наиболее активно исследуемых нанообъектов. Особый интерес к ним связан с уникальными физическими и химическими свойствами этих частиц и широким разнообразием их потенциального применения в области катализа, биомедицины, оптики, электроники, сенсорики и др.

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.

Свойства НЧМ зависят от размера и формы частиц. Поэтому в последнее время делается акцент на разработке методов синтеза монодисперсных частиц определенного размера и формы. Существует множество факторов, определяющих эти характеристики частиц, такие как: природа восстановителя, стабилизатора НЧМ, соотношение концентраций металл/стабилизатор, среда и т.д.

В данном сообщении представлены результаты исследования в рамках медиаторного электросинтеза влияния природы восстановителя, стабилизатора НЧМ, соотношения концентраций металл/стабилизатор, среды на размер и форму наночастиц серебра (НЧ-Ag).

Было проведено исследование роли растворителей (ДМФА, 40%-ный водный ДМФА, вода) в метилвиологен-медиаторном электросинтезе НЧ серебра, в результате которого было установлено, что природа растворителя проявляется только во влиянии на средний размер частиц от 20 до 40 нм и, как следствие, на длину волны их полосы поглощения. Установлено, что варьированием концентрации и длины цепи стабилизатора ПВП в указанном диапазоне можно управлять средними размерами получаемых НЧ-Ag в достаточно широком интервале от 4 до 60 нм. Изучено влияние природы медиатора в электросинтезе, по результатам которого появляется возможность варьирования как формой наночастиц от сферической и эллипсоидной до получения нанонитей и нанокомпозитов НЧ-Ag с медиатором, так и размерами получаемых наночастиц от 5 нм до 1 мкм.

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 17-03-00280 А).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА

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

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Уникальное строение и свойства порфиринов определяют интерес к этим объектам исследования. В последние годы порфирины получили применение в качестве хемосенсоров, катализаторов для окислительно-восстановительных реакций и химических источников тока, красителей, пигментов. Эффективное создание этих устройств невозможно без анализа влияния условий осаждения на свойства получаемых плёночных материалов. Электроды, покрытые электроактивными порфирин-полимерами, могут применяться в энергонакопителях, фотосенсорах, электроанализе и др. Поэтому, актуальным является как изучение процессов с участием порфиринов, приводящих к формированию полипорфириновых материалов, так и разработка и оптимизация устройств для их практического использования.

В настоящей работе для формирования тетраakis-5,10,15,20-(4-гидроксифенил)порфириновой плёнки применен метод электрохимического осаждения. Процесс осаждения полипорфириновых плёнок осуществляли из двух разных растворителей: из водного раствора 0.1 М NaOH и из ДМСО с добавкой фоновой соли ТБАП 0.02 М на ИТО электроды. В зависимости от условий осаждения толщина плёнок составила от 30 до 300 нм.

Было показано, что в процессе электрохимического формирования не нарушается структура исходного порфирина, порфириновые фрагменты связаны в порфириновую плёнку С-О-С мостиками. Плёнки проявляют red-ox активность, при этом спектральные характеристики плёнок обратимо изменяются под действием приложенного потенциала. Показано, что условия осаждения плёнок могут существенно повлиять на электрохромные свойства плёнок.

Так же было установлено, что при формировании полипорфириновых плёнок с использованием различных методов осаждения, начало процесса электровосстановления кислорода происходит при разных потенциалах. Эффективное число электронов участвующих в процесс электровосстановления так же изменяется. Для полипорфириновых плёнок, полученных в ДМСО пик электровосстановления кислорода, смещен в область меньших потенциалов, что указывает на её каталитическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678). Выражаем благодарность Центру коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (ИХР РАН, Иваново).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ФОСФОРОМ

Фишгойт Л.А., Князев А.В., Лобзов П.Ю., Чернавский П.А., Филиппова С.Е.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
dddyuya@gmail.com

Синтезируемые электрохимически кристаллические и аморфные сплавы Co-P представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. К основным преимуществам электрохимически получаемых сплавов можно отнести возможность получения покрытий с заданными свойствами непосредственно на защищаемом изделии, зачастую – отсутствие необходимости термической обработки, возможность получения бесшовных покрытий и т.д. В работе проведен синтез серий сплавов Co-P с содержанием фосфора до 11 ат.%, а также исследование магнитных свойств полученных сплавов при изменении содержания фосфора и после термообработки. Проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для объяснения происходящих в процессе термообработки изменений. Определены магнитные свойства электролитически осажденных сплавов Co-P с содержанием фосфора до 11 ат.%. Проанализировано влияние концентрации компонентов сульфатно-цитратного электролита для электрохимического осаждения сплавов Co-P на содержание фосфора в сплаве. Методом ДСК проведен анализ процессов, происходящих при термообработке сплавов Co-P. Показано, что содержание фосфора в сплавах возрастает при: увеличении в электролите концентрации гипофосфита натрия; снижении концентрации сульфата кобальта в растворах при $C(Na_3Cit) = 0,1$ М; увеличении концентрации цитрата натрия в растворах при $C(CoSO_4) = 0,3$ М. Максимальное содержание фосфора отмечается в сплавах, полученных из электролитов с эквимольным содержанием сульфата кобальта и цитрата натрия.

Максимальная концентрация – 11,5 ат.% фосфора в сплаве была достигнута при осаждении из электролита состава: $0,1$ М $CoSO_4$ + $0,5$ М NaH_2PO_2 + $0,1$ М Na_3Cit . Увеличение концентрации гипофосфита натрия более $0,5$ М приводит к ухудшению качества получаемых покрытий. То же происходит и при попытке увеличить плотность тока на образце выше $15 - 20$ мА/см². Сплавы Co-P ферромагнитны во всем изученном диапазоне концентраций фосфора. Структура сплавов с увеличением концентрации фосфора становится более грубой, появляются трещины, вызванные внутренними напряжениями, коэффициент прямоугольности петель гистерезиса снижается, коэрцитивная сила возрастает. Установлено, что коэрцитивная сила электроосажденных сплавов Co-P при концентрации фосфора до 11 ат.% постепенно возрастает и достигает ~ 350 Э для сплавов в исходном состоянии и ~ 250 Э для сплавов в термообработанном состоянии. Термообработка приводит к снижению коэрцитивной силы, что, при данных концентрациях фосфора, является следствием структурного упорядочения и снятия внутренних напряжений. Рост H_c может быть объяснен уменьшением доли магнитной фазы – Co, кроме того на коэрцитивную силу оказывает значительное влияние морфология поверхности. Существенного влияния концентрации фосфора и термической обработки на намагниченность насыщения и остаточную намагниченность сплавов Co-P не установлено. Намагниченность насыщения имеет тенденцию к увеличению при возрастании содержания фосфора в сплаве в случае исходных и термообработанных образцов.

При исследовании магнитных свойств сплавов Co-P в исходном состоянии и после ТО установлено, что увеличение концентрации фосфора ведет к уменьшению коэффициента прямоугольности петли гистерезиса. Методом ДСК было установлено наличие экзотермических пиков в диапазоне температур $200 - 250$ °С и $400 - 450$ °С., что объясняется образованием ГПУ-Co и фазы Co_2P .

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИТЕЛ К ВИРУСУ КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Христунова Е.П.^{1,2}, Дорожко Е.В.¹, Короткова Е.И.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Department of Solid State Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic

yekaterinakhristunova@gmail.com

Клещевой энцефалит (КЭ) вызывает стойкое поражение центральной нервной системы инфицированной вирусом клещевого энцефалита (ВКЭ) [1]. Заболевание часто приводит к пожизненным неврологическим осложнениям и может привести даже к смерти больного. После инфекции ВКЭ в организме развиваются специфические клеточные и гуморальные реакции, и в результате начинается активная выработка антител к этому патогену. Количество антител варьируется в зависимости от фазы заболевания и возраста человека. В последние годы отмечается всё больше случаев заражения ВКЭ людьми, что требует разработки чувствительных методик обнаружения антител. Кроме того, в Российской Федерации в течение 96 ч после укуса клеща для предотвращения развития КЭ наиболее часто используемая профилактическая мера - инъекция иммуноглобулинов к ВКЭ (пассивная иммунизация) [2]. В связи с этим важно проводить контроль иммунологических препаратов, содержащих антитела к ВКЭ. В настоящее время проведение иммуноферментного анализа (ИФА) является наиболее часто используемым методом для контроля и выявления антител к ВКЭ. Процедура проведения ИФА требует дорогостоящего оборудования, поэтому разработка альтернативных методик определения антител к ВКЭ крайне необходима.

В последнее десятилетие возрос интерес к проведению электрохимических анализов для количественного определения антител в клинических и биологических образцах, где вместо ферментной метки используют наночастицы металлов [3]. Такие электрохимические сенсоры, представляют собой новую тенденцию в аналитической химии [4]. Главной идеей работы является разработка электрохимического иммуносенсора, где НЧ серебра, в составе биоконъюгата, будут представлять собой метки, которые специфически связываются и позволяют идентифицировать целевой биологический материал. В основе разработки электрохимического иммуносенсора применялся формат твердофазного непрямого неконкурентного ИФА. В качестве подложки для иммобилизации биологического материала использовались микротитрационный планшет, углеродсодержащий электрод. Процесс обнаружения антител к ВКЭ, после аффинного связывания, был основан на предварительном растворении серебра в растворе азотной кислоты. Инверсионная вольтамперометрия была использована в качестве метода для регистрации сигнала от серебра. Эффективность разработанного электрохимического иммуносенсора была протестирована в двух иммунологических продуктах: человеческие иммуноглобулины против КЭ (ФГУП НПО «Микроген», Москва, Россия) с титром не менее 1:80 и 1:160 Ед/мл [5].

1. Holzmann H. // Vaccine 2003. V. 21. P. 36–40.
2. Bogovic P., Strle F. // World J. Clin. Cases. 2015. V. 3. P. 430–441.
3. Barhoumi H., Maaref, A., Jarevic-Renault N. // Sens. Transducers 2014. V. 27. P. 47–53.
4. Wan Y., Zhou Y.G., Poudineh M., Safaei T.S., Mohamadi R.M., Sargent E.H., Kelley S.O. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V.54. P. 13145–13149.
5. Khristunova Ye., Korotkova E., Kratochvil B., Barek J., Vyskocil V., Dorozhko E., Plotnikov E., Voronova O., Sidelnikov V. // Sensors 2019. V.19. P. 2103–2113.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ LiAsF_6 В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ- N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»,
Иваново, Россия

²ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Электрохимическая стабильность, как и электропроводность, являются важными эксплуатационными характеристиками для неводных электролитов, применяющихся в электрохимических приборах хранения энергии [1].

В данной работе исследованы потенциалы разложения растворов гексафторарсената лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат - N,N-диметилформамид по всему составу смешанного растворителя. Методика определения потенциалов разложения представлена в работе [2]. При потенциалах от $-2,0 \div -2,5$ В наблюдаются пики токов, связанные с восстановлением остаточной воды, не удаляемой осушителями [3]. При потенциалах отрицательнее $-3,2$ В происходит восстановление катиона Li^+ . Потенциалы разложения исследуемой системы зависят от состава растворителя. С увеличением содержания N,N-диметилформамида в электролитной системе происходит уменьшение потенциалов разложения в анодной области и смещение их в отрицательную сторону в катодной области. Подобное смещение потенциалов выделения лития в отрицательную сторону связано с затруднением стадии десольватации сольватированного иона лития при увеличении донорной способности растворителя. Поскольку N,N-диметилформамид обладает большим донорным числом по сравнению с пропиленкарбонатом, предпочтительная сольватация ионофора происходит с N,N-диметилформамидом. Анодная устойчивость связана с окислением растворителя. Так, в результате окисления пропиленкарбоната происходит образование интермедиатов за счет раскрытия кольца в структуре растворителя [4], а в случае N,N-диметилформамида окисление включает стадию отрыва электрона от азота амида, за которой следует стадия потери протона с образованием радикала $\text{HCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot$, который реагирует на электроде с другими компонентами системы [5]. Анодная устойчивость исследуемых растворов уменьшается с увеличением донорного числа растворителя.

Таким образом, исследуемая система обладает достаточно широким электрохимическим окном, составляющим в среднем $4,6$ В при разных составах смешанного растворителя, и пригодна для использования в электрохимических приборах хранения энергии. Однако окончательный вывод по применению данной системы в литиевых химических источниках тока может быть сделан после исследования электропроводности изучаемой системы.

1. Izutsu K. Electrochem. in Nonaqueous Solutions. Weinheim:Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.
2. Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С.38.
3. Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. // J. Mol. Liq. 2013. V. 187. P. 332.
4. Kanamura K., Umegaki T., Ohashi M., Toriyama S., Shiraishi S., Takehara Z. // Electrochim. Acta. 2001. V. 47. P. 433.
5. Электрохимия металлов в неводных растворах / Под. Ред. Колотыркина Я.М. М.:Мир, 1974. 440 с.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДНК-АПТАМЕРАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Шабалина А.В., Шарко Д.О., Готовцева Е.Ю.

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
Томск, Россия
shabalinaav@gmail.com

ДНК-аптамеры – одноцепочечные молекулы ДНК, способные с высокой степенью специфичности связываться с целевым объектом (белок, клетка и др.). Аптамеры имеют ряд преимуществ по сравнению с антителами и ферментами: аптамеры синтезируются химически, имеют достаточно высокую стабильность в «экстремальных» для типичных биологических объектов условиях, обладают высокой селективностью и аффинностью взаимодействия с целевым объектом. Кроме того, синтезированные аптамеры могут быть достаточно легко модифицированы введением праймеров для связывания молекулы с другими объектами (например, с поверхностью электрода), а также введением флуоресцентной или электроактивной метки, и проч. Подобные преимущества позволяют применять аптамеры для создания сенсоров биологических объектов – аптасенсоров. Электрохимические аптасенсоры привлекают пристальный интерес ученых; последние годы активно ведется разработка, создание новых и усовершенствование уже существующих электрохимических аптасенсоров к широкому классу целевых молекул (от бактерий до белков-онкомаркеров).

В данной работе были изучены золотые электроды, модифицированные ДНК-аптамерами, специфичными к раку легкого и глиобластому, которые ранее были разработаны научной группой под руководством А.С. Кичкайло из Красноярского государственного медицинского университета [1]. Аптамеры иммобилизовались на предварительно подготовленную золотую поверхность посредством ковалентного связывания через праймер с тиоловой группой. Для характеристики модифицированных аптамерами электродов применялись методы циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса как в растворе фоновых электролитов (фосфатный буферный раствор, pH=7,4), так и в присутствии редокс-медиатора – гексацианоферратов (II, III) калия.

Подготовка поверхности электрода оказывает критическое влияние на формирование модифицирующего аптамерного слоя. Обработка смесью серной кислоты и пероксида водорода широко используется для подготовки электродов к нанесению тиолированных слоев, однако приводит к частичному окислению поверхности, что мешает формированию плотного слоя. В работе было показано, что применение данного типа предварительной обработки неприемлемо, необходима дополнительная восстановительная обработка поверхности электрода. Также было показано, что использование достаточно распространенного блокирующего агента – меркаптоэтанола (МЭТ), для блокировки незаполненной аптамерами поверхности, не приводит к желаемому результату, а, напротив, отрицательно сказывается на воспроизводимости структуры аптамерного слоя на поверхности электрода. Предположительно, это можно объяснить реструктуризацией слоя аптамера в процессе нанесения МЭТ из спиртового раствора. В результате проведенной работы были сделаны выводы относительно оптимальных условий иммобилизации аптамеров на поверхность золотого электрода и структуризации слоев введением дополнительных блокирующих агентов.

Работа поддержана Грантом Президента Российской Федерации (МК-5248.2018.3).

1. Zamay G.S. et al. //Mol. Ther. Nucleic Acids. 2017. V. 6. P. 150.

ИЗУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ СИСТЕМАХ

Шарко Д.О., Корсакова Д.Р., Шабалина А.В.

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
Томск, Россия
lorindell.29@yandex.ru

Суперконденсаторами или ионисторами называют электрохимические устройства, способные накапливать, хранить и высвобождать энергию, благодаря наличию двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит (в виде связанного заряда – нефарадеевские системы) и/или за счет электрохимических процессов (фарадеевские системы) [1]. В настоящее время системы на основе суперконденсаторов получают все большее распространение в связи с их значительными преимуществами: высокими удельными мощностями, высокой скоростью заряда-разряда и малой деградацией материала на протяжении большого числа циклов заряда-разряда. В зависимости от типа суперконденсатора, используют различные материалы: от углеродных (нанотрубки, графен и др.) до оксидных систем (нанопорошки MnO_2 , Co_3O_4 , NiO , Fe_2O_3 и др.). Очевидно, что метод получения нанопорошка будет оказывать определяющее влияние на его структуру и свойства, и, следовательно, на потенциал его применения в составе суперконденсаторов. В литературе описано большое число методов получения оксидных материалов, в частности – оксидов железа, для данного применения. В настоящей работе была изучена возможность применения в суперконденсаторах наночастиц, полученных при импульсной лазерной абляции железа в воздухе и последующей термообработке при 200-500°C. Получение и характеристика данных материалов были описаны ранее [2].

Электрохимические измерения проводились на потенциостате-гальваностате Elins P8-nano; использовалась трех-электродная ячейка с угольно-пастовым рабочим электродом (30% исследуемого образца, графитовый порошок, вазелиновое масло), платиновой фольгой и хлорид-серебряным электродом сравнения (1М KCl). В качестве электролита использовался 1М раствор серной кислоты. Проводилась регистрация циклических вольтамперограмм при разных скоростях развертки потенциала. Расчет удельной емкости проводился по площади под кривой заряжения с учетом площади рабочей поверхности электрода.

Было показано, что в ряду изучаемых образцов наибольшей удельной емкостью обладает материал, полученный после термообработки при 500°C и состоящий из гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Наименьшую емкость показали исходный образец (после абляции) и обработанный при 200°C. Эти результаты не соответствуют данным по величинам удельной поверхности полученных материалов – у исходного и обработанного при 200°C порошков удельная поверхность в пять раз выше, чем у порошка, выдержанного при 500°C. Нами были выдвинуты предположения, что ключевое влияние оказывает состав материала, так как исходный материал представлен смесью магнетита и нитридов железа, а термообработанный при 200°C представлен чистой фазой магнетита (Fe_3O_4). Таким образом, можно сделать вывод, что полученные материалы можно использовать в суперконденсаторных системах с фарадеевским механизмом.

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ (проект № 8.1.20.2019).

1. Conway B.E. // N.Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ. 1999. 698 p.
2. Svetlichnyi V.A. et.al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 226.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С НИКЕЛЕМ И ЦИНКОМ ИЗ РАСТВОРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Мокрецов Н.Е.

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

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений pH электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала pH может служить введение в электролит соединений, способных образовывать с ионами *d*-металлов устойчивые водорастворимые комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения железа, никеля, цинка и сплавов никель-железо, цинк-железо из комплексных электролитов на основе щавелевой и янтарной кислот.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах $M^{2+}-Fe^{2+}-C_2O_4^{2-}-C_2H_4(COO)_2^{2-}-CH_3COO^- - B(OH)_3 - NH_3 - Cl^- - SO_4^{2-}$ (где $M = Ni, Zn$). Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов железа(II), никеля(II) и цинка(II) с анионами дикарбоновых кислот, и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются растворимые оксалатные и сукцинатные бис- и трис-комплексы. Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH.

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов никель-железо и цинк-железо начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 6 г/л, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 120 г/л, $C_2H_4(COOH)_2$ – от 0 до 87 г/л, $CH_3COONa \cdot H_2O$ – от 0 до 10 г/л, $B(OH)_3$ – от 0 до 30 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $ZnCl_2$ – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты щавелевокислого аммония и янтарной кислоты обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами никель-железо и цинк-железо, имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью.

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с государственным заданием (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Шибаетов Б.А., Донцов М.Г., Балмасов А.В.

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

Одной из важных задач, решаемых с помощью метода электрохимического полирования, является обработка внутренней поверхности труб и длинномерных каналов. В этом случае из-за ограниченного объема раствора в межэлектродном пространстве процесс электрополирования рекомендуется осуществлять в проточном электролите. Однако влияние гидродинамических условий на электрохимическое поведение сталей в смесях концентрированных кислот изучено недостаточно. Целью настоящих исследований являлось изучение влияния условий электролиза на показатели электрохимического полирования конструкционных легированных сталей и определение режимов, обеспечивающих получение высокого качества обработанной поверхности.

Исследования анодного поведения сталей проводили на установке с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) с использованием потенциостата Elins P-30J. Применение ВДЭ позволяет проводить процесс анодного растворения в контролируемых гидродинамических условиях, приближенных к условиям анодной обработки в проточном электролите. В качестве рабочих электродов использовали стержни из конструкционных легированных сталей Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА. Для сравнения использовали электролиты различных составов: широко применяемый на практике электролит на основе фосфорной, серной и хромовой кислот, содержащий (% масс.): H_3PO_4 – 65%, H_2SO_4 – 15%, CrO_3 – 5%, H_2O – 15% и сернофосфорнокислые электролиты с добавками различных органических растворителей: триэтанолamina (ТЭА) состава (% масс.): H_3PO_4 – 65, H_2SO_4 – 15, H_2O – 10, ТЭА – 10; 1,4-бутандиола разной концентрации: H_3PO_4 – 65%, H_2SO_4 – 15%, H_2O – 5-15%, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ – 5-15%; этиленгликоля H_3PO_4 – 65%, H_2SO_4 – 15%, H_2O – 5-15%, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – 5-15%; моноэтилового эфира этиленгликоля: H_3PO_4 – 65%, H_2SO_4 – 15%, H_2O – 15%, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ – 5%.

Установлено, что проведение процесса при комнатной температуре не позволяет получить высокого качества обработанной поверхности, так как стали Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА склонны к пассивации. Повышение температуры до 65-70°C способствует облегчению химического растворения оксидных слоев, что способствует увеличению выхода по току реакции анодного растворения металла. Увеличение скорости вращения дискового электрода также облегчает растворение пассивирующего слоя, приводя к росту анодного тока. Анодный процесс при этом протекает в условиях непрерывного формирования и растворения поверхностного слоя, что способствует сглаживанию микрорельефа. За счет этого обеспечивается получение минимальной величины шероховатости $R_a = 0,16$ мкм при обработке в электролите, содержащем хромовый ангидрид, и ее снижение до 0,08 мкм в растворах с добавками органических растворителей.

Внешний вид поверхности образцов после электрополирования в растворах с органическими добавками лучше, чем при использовании хромсодержащего раствора. При этом в случае фосфорносернохромовокислого электролита для получения блестящей поверхности необходимо применение более высокой плотности тока – порядка $3 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$. Показано, что использование электролита на основе фосфорной и серной кислот с добавкой триэтанолamina является целесообразным, поскольку при лучшем качестве обработанной поверхности по сравнению с фосфорносернохромовокислым раствором он является более экологически безопасным. Таким образом, применение фосфорносерноокислого электролита с органическими добавками взамен фосфорносернохромовокислого представляется перспективным, т.к. позволяет в 2 раза уменьшить шероховатость обработанной поверхности и снизить рабочую плотность тока.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В АРКТИКЕ НА АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ МОТОВЕЗДЕХОДОВ ПРИ ДЕСАНТИРОВАНИИ

Янкавцев А.В., Пузевич Н.Л.

Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище им. генерала армии
В.Ф. Маргелова, Рязань, Россия
aynkavcev@yandex.ru

В настоящее время идет освоение Арктики с использованием десантируемой автомобильной техники. Целью данной работы являлась оценка качества состояния аккумуляторных батарей при десантировании мотовездеходов парашютным способом в сложных климатических условиях дрейфующих станций в районы Крайнего Севера. Для решения этой задачи проведена научно-исследовательская работа по подготовке и отработке методики десантирования парашютно-грузовых систем П-7 и ПГС-1000Р с самолета ИЛ-76-МД при десантировании дизельного авиационного топлива, мотобуксировщиков и мотовездеходов на дрейфующую полярную арктическую станцию «Барнео», которая находится менее чем в 100 км от Северного полюса. Температура окружающего воздуха опускается до минус 50-60 °С и ниже, при этом зачастую сопровождается метелями, продолжающимися по трое-четверо суток, с порывами ветра до 30-35 м/с.

При эксплуатации автомобильной техники в низких температурах окружающего воздуха Крайнего Севера оказывает отрицательное воздействие на двигатель не только в процессе пуска и пускового прогрева, но и в начале движения, так как чем ниже температура воздуха, тем сильнее падает емкость аккумуляторной батареи (АКБ) [1]. Для повышения ориентационной устойчивости и надежности пуска двигателя предложено использование на десантируемой автомобильной техники гелевые АКБ [2], которые имеют большой пусковой ток, менее подвержены влиянию низких температур. Они также имеют низкий уровень саморазряда – около 3% в месяц. Устройство аккумуляторов и состояния раствора электролита, которые были выбраны и подготовлены к ориентационным изменениям понижения АКБ в процессе десантирования из самолета до раскрытия парашютной системы и при приземлении. В данных АКБ используется загущенный раствор электролита на основе серной кислоты в виде геля, что обеспечивает устойчивость АКБ к глубокому разряду.

Исследование показали, что десантирование аккумуляторных батарей в составе действующих машин (мотовездеходы и др.) оказывают повышенные силовые воздействия в формуле ударных импульсов на корпус и внутреннее крепление электродных блоков (борны, активная масса, выводы). Действие ударных импульсов на материалы АКБ в условиях, особо низких температур оказывается более критичным, чем в условиях предусмотренными техническими требованиями. Разработаны крепления аккумуляторной батареи, которые максимально предохраняют ее от вибрации в момент десантирования из самолета ИЛ-76МД. Посадочное место для АКБ усиливалось амортизатором и амортизационной прокладкой. Крепление АКБ в боковые стенки корпуса мотовездехода с амортизационной прокладкой, максимально предохраняют ее от разрушения внутренних электродов, а также при воздействии динамического удара в момент приземления. Перед десантированием мотовездеходов производится зарядка АКБ постоянным током с последующим контролем степени заряженности слаботочными методами.

1. Тимофеев Ю.Л., Тимофеев Н.Л., Ильин Н.М. Электрооборудование автомобилей: Устранение и предупреждение неисправностей. – М.: Транспорт, 2014. 301 с.
2. Курзуков Н.И., Ягнятинский В.М. Основные устройство, эксплуатация и обслуживание. – М: «Никель» 2011г 30 с

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАВНИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЛЮКОНАТНЫХ И ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Дикусар А.И.

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы

v_petrenko@phys.asm.md

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств покрытий из сплавов, получаемых соосаждением кобальта с вольфрамом. Высокая выравнивающая способность электролитов, т.е. способность формировать осадки, сглаживающие дефекты поверхности является необходимым условием получения высококачественных гальванических покрытий. Ранее было показано, что значительное снижение роста шероховатости таких покрытий (вплоть до сохранения ее на исходном уровне) на гладких образцах возможно лишь при использовании специальных добавок.

Профилографическим методом исследовали микрораспределение покрытия на образцах с пологим синусоидальным профилем (высота пика ~ 10 мкм, длина волны ~ 50 мкм). По профилограммам поверхности определяли выравнивающую способность R электролита, как изменение высоты пика микропрофиля поверхности с увеличением средней толщины покрытия. Изучено влияние плотности тока и состава цитратного и глюконатного электролитов на микрораспределение Co-W покрытий в гальваностатических условиях. Морфология и средний химический состав исследованы с использованием SEM с интегрированной системой EDX для определения элементного состава.

В отличие от процесса осаждения чистого никеля, в условиях осаждения сплава из цитратных и глюконатных электролитов, образующих комплексы с большой молекулярной массой, реализуются другие типы микрораспределения вследствие различных условиях диффузии. Расчет выравнивающей способности R показал, что в большинстве случаев осаждение сплавов из таких электролитов без специальных добавок приводит к увеличению высоты пика исследуемого микропрофиля, и только при больших толщинах покрытия (60 - 80 мкм) наблюдается некоторый сглаживающий эффект. Такая динамика изменения параметров микропрофиля показывает, что электролиты для осаждения сплавов рассматриваемого типа обладают низкими выравнивающими свойствами. R таких электролитов находится в диапазоне от -0.13 до 0.06. Улучшение микровыравнивания наблюдается, когда концентрация солей осаждаемых металлов в электролите увеличивается до 0,25 М ($R = 0,15$). Для сравнения, никелевые покрытия, полученные из электролита Уоттса, имеют значение R до 0,3, то есть микронеровность поверхности существенно уменьшается уже при толщине покрытия равной ~ 30 мкм.

Показано, что при осаждении исследуемых сплавов на выступах формируются кристаллические структуры различного типа. В силу этого возникает преимущественный рост осадка на выступах, сужение впадины и общее увеличение высоты выступа профиля. При эволюции профиля с ростом толщины осадка происходит заполнение впадины и сближение склонов выступа и начинается выравнивание. Такой тип формирования покрытия может быть связан с разными скоростями диффузионных процессов на выступах и впадинах.

Определен химический состав сплавов по микропрофилю, показана его зависимость от природы соосаждающихся ионов металлов, плотности тока, концентрации солей и при увеличении концентрации солей Co и W до 0,25 М в глюконатных электролитах способствует постоянству химического состава на всех участках микропрофиля.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (пр. № 15.817.02.05.А), европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г. Тирасполь).

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНОПЛАСТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ

Галанин С.И., Груздева Л.А.

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

Наиболее часто при гальванопластике используются сернокислые электролиты меднения, обладающие рядом существенных преимуществ. В литературе рекомендуются различные составы этих электролитов. Задачей являлось практическое сравнительное исследование гальванических осадков из таких электролитов с целью определения оптимального состава и режимов электролиза.

Исследования проводились в трёх электролитах при трёх режимах в каждом. Продолжительность электролиза определялась, исходя из условия равенства пропущенного электричества при каждом режиме: режим 1 – сила тока $I = 0,1$ А, продолжительность электролиза $\tau = 75$ мин; режим 2 – $I = 0,25$ А, $\tau = 30$ мин; режим 3 – $I = 0,5$ А, $\tau = 15$ мин.

Исследуемые образцы из листовой меди марки М1 размерами $25 \times 15 \times 0,72$ мм подвергались рекристаллизационному отжигу при температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$ для снятия внутренних напряжений после механических деформаций. Их поверхность шлифовалась и полировалась, затем химически обезжиривалась в 10% растворе серной кислоты. Аноды пластинчатые из рекристаллизованной меди марки М1.

Гальваническое осаждение проводилось в трёх сернокислых электролитах меднения (г/л). №1: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 180–220, H_2SO_4 (конц.) – 40–60, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ – 0,07, NaCl – 0,07; №2 – $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 180–220, H_2SO_4 (конц.) – 40–60, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 8–10; №3 – $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 180–220, H_2SO_4 (конц.) – 40–60. Определялась микрошероховатость поверхности гальванически осаждённой меди по R_z , структура покрытия, его вес и толщина.

Во всех электролитах при режиме №1 образуются покрытия с максимальной плотностью. Это связано с тем, что при высокой плотности тока катодная поляризация максимальна, что способствует увеличению количества центров кристаллизации и измельчению структуры осадков и, соответственно, росту их плотности. Однако на этом режиме наблюдается и максимальная шероховатость формируемых осадков, что можно объяснить относительно высокой скоростью осаждения металла, что приводит к увеличению размеров образующихся зёрен с толщиной осадка и росту шероховатости осадка.

На режиме №2 формируются осадки с оптимальным соотношением плотности покрытия, его толщины и плотности при относительно невысокой шероховатости.

На режиме №3 величина выделившегося металла минимальна. Это может говорить о возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока.

Шероховатость покрытия обратно пропорциональна плотности тока. Это можно объяснить ростом величины катодной поляризации с плотностью тока, соответствующим увеличением центров кристаллизации и в результате измельчением структуры осадка. С измельчением структуры осадка неизбежно увеличивается и его плотность.

В электролите №1 выделяется небольшое количество металла при относительно небольшой толщине и высокой плотности осаждённого слоя. Это может быть обусловлено мелкозернистой структурой осадка вследствие наличия в электролите тиомочевины. В электролите №2 наблюдается мелкокристаллический плотный осадок (из-за блескообразующей добавки $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с относительно высоким значением толщины покрытия. В электролите №3 плотность покрытия низкая при сравнительно высокой её толщине. С возрастанием плотности тока шероховатость изменяется незначительно.

Оптimalен электролит №2 – в нём образуются осадки наивысшей плотности и массы при удовлетворительном показателе толщины и блеска. Оптimalен режим №2 – покрытие образуется с наилучшим соотношением плотности, толщины и шероховатости.

ГАЛЬВАНОПЛАСТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПЛАСТИКИ

Галанин С.И., Жирова Т.И.

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

Гальванопластическое наращивание металла возможно при негативном и позитивном воспроизведении модельной поверхности. При негативном наращивании качество поверхности изделия обеспечивается подготовкой поверхности модели. При этом к обратной стороне поверхности не предъявляется никаких требований по качеству, так как чаще всего она закрывается конструктивными элементами будущего изделия. Толщина осаждённого металла достигает величин 0,1 – 0,3 мм и более. При позитивном наращивании с увеличением толщины осадка возрастает размер зёрен осаждаемого металла и искажается первоначальная форма поверхности. Поэтому толщины осадков здесь значительно меньше. Кроме того, поверхность должна блестеть и обеспечивать дальнейшее формирование на ней качественных декоративных покрытий золотом, серебром, родием.

При изготовлении изделий малой пластики, а также носимых ювелирных изделий пластиковые модели, на которые производится наращивание металла, как правило, не удаляются. Они придают дополнительную жёсткость изделиям, не влияя существенно на их вес, так как плотность пластиков невелика.

Одна из самых сложных операций – создание токопроводящего слоя на поверхности модели. Ранее такой слой создавался нанесением мелкодиспергированного графита или медных и бронзовых порошков. Проблемой здесь была пыльность наносимых порошков, искажение формы, плохое покрытие труднодоступных участков поверхности. В дальнейшем стали использовать специальные токопроводящие спреи, однако процесс формирования токопроводящего слоя с их помощью также не лишён ряда недостатков.

Один из способов решения проблемы – использование для моделей токопроводящих пластиков, например, ABS-пластика с примесями из углеродного волокна и электропроводящих компонентов. Он обладает превосходной механической прочностью, ударопрочностью, отличной теплоотдачей и высоким сопротивлением к низким и высоким температурам. Планируются экспериментальные исследования влияния формы моделей на качество формирования гальванопластического осадка из сернокислых электролитов меднения. Внешний вид образцов представлен на рис. 1.

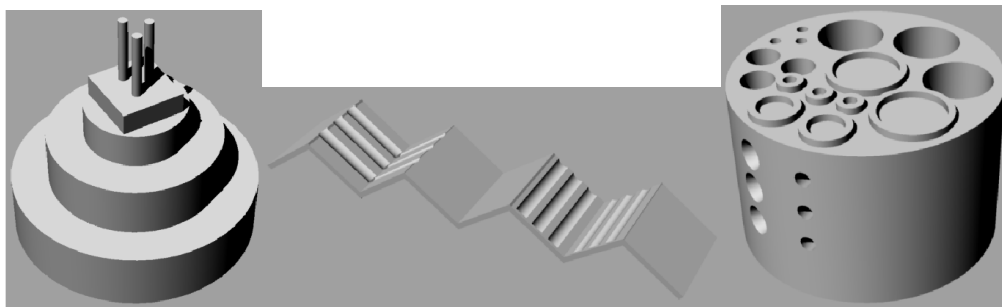


Рис. 1. Внешний вид экспериментальных образцов из пластика

Образцы позволят исследовать возможность осаждения металла в тонких отверстиях, на выступающих элементах и углублениях. По результатам сравнительного эксперимента будут определены:

- техническая возможность использования токопроводящих пластиков для изготовления моделей для гальванопластического получения ювелирно-художественных изделий;
- влияние режимов электролиза на формирование гальванопластических слоёв на поверхности токопроводящих пластиков.

ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ УСТРОЙСТВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

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

Институт прикладной физики, Кишинев, Молдова

vgologan@mail.ru

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что флуктуации тока (напряжения) в системе источник питания-ванна, которые генерированы источником питания, гальваническим процессом и другими элементами электрической цепи, оказывают существенное влияние на кинетику осаждения и свойства покрытий. Для изменения динамического состояния системы источник питания-ванна дополнительный элемент был подключен последовательно с источником питания, состоящий из индуктивности (L) и емкости (C), соединенные параллельно. Выбором L и C возможно существенное влияние на спектр переменных составляющих тока (напряжения), а следовательно и на процесс осаждения, структуру и физико-механические свойства покрытий.

В случае применения импульсного источника питания, возможно последовательное подключение в цепь только конденсаторов, соединенных в ячейке параллельно или параллельно в 2 ячейках, которые подключены с противоположным знаком.

С этой целью при осаждении медных покрытий из сульфитного электролита применялись однофазный и трехфазные выпрямители, с постоянными импульсами установленными настройкой тиристоров.

Было установлено, что при подключении емкостного устройства (ЕУ) возрастает амплитуда импульсов и величина паузы, значение частот в спектре с 3-5 кГц до 30-50 кГц и более, потенциал катода сдвигался в положительную область при прочих одинаковых условиях осаждения. Величина емкости и вид соединения конденсаторов оказывает заметное влияние на морфологию покрытий (рис.).

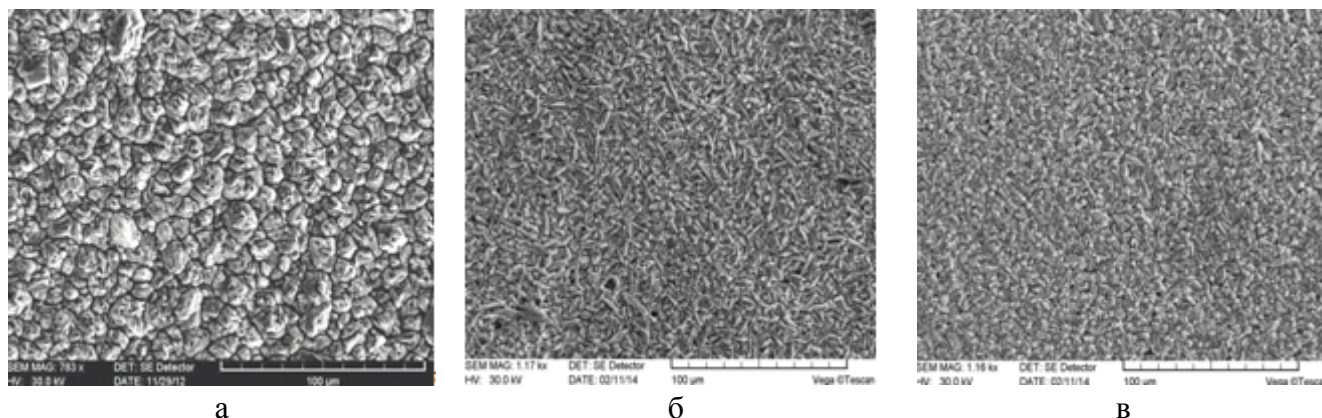


Рис. Морфология медных покрытий ($i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$, время осаждения 4 часа): а – без ЕУ; б – $C = 2000 \text{ μF}$; в – 92000 μF (2 ячейки по 46000 μF , соединенные параллельно с противоположным знаком).

Аналогичные результаты были получены и при осаждении никелевых покрытий.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на процесс осаждения и свойства покрытий при импульсной форме тока можно оказывать влияние не только выбором условия осаждения, но и емкостью и схемой соединения конденсаторов подключенных последовательно к источнику питания.

Работа выполнена при поддержке гранта CSSDT 15.817.02.05A (2015-2019) Р. Молдова.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА АУ/РРУ

Горончаровская И.В.¹, Евсеев А.К.¹, Шабанов А.К.¹, Андреев А.В.², Михайлов И.В.²,
Шашкова Т.М.³

¹ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

²ООО «НОВАФАРМ», Москва, Россия

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

goririna22@gmail.com

Модифицирование поверхности активированных углей (АУ) - потенциальных гемосорбентов является одним из путей улучшения их характеристик – повышения биосовместимости и придания им свойств селективности [1]. В качестве модифицирующих агентов могут выступать пленки проводящих полимеров, например полипиррола (РРy), которые подходят для использования в медицине вследствие их стабильности и биосовместимости [2].

Настоящая работа посвящена изучению влияния предварительного выдерживания активированного угля в растворе пиррола в течение различного времени (от 0 до 5 суток) на характеристики синтезируемых сорбентов АУ/РРy на основе активированного угля марки Norit RXS. Электрохимический синтез сорбентов проводили путем полимеризации пиррола на АУ в потенциостатических условиях при потенциале +800 мВ в течение 1 часа в электролите состава: 0,15М NaCl+0,1М Рy.

В результате исследований было обнаружено, что по сравнению с немодифицированным углем у всех сорбентов АУ/РРy вне зависимости от длительности предварительной обработки происходило смещение величин потенциалов при разомкнутой цепи в область более положительных значений (Рис. 1а), а также происходило снижение величин рН (Рис. 1б). Данное наблюдение может быть обусловлено как осаждением пленки полипиррола, так и дополнительным окислением поверхности при анодной поляризации.

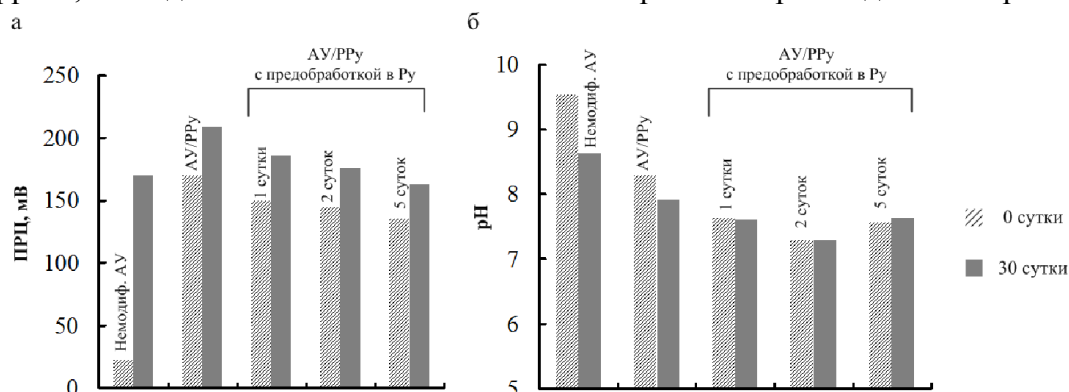


Рис. 1. Величины ПРЦ (а) и рН (б) сорбентов АУ/РРy при хранении в 0,15М NaCl

В то же время, предобработка АУ в растворе пиррола приводила к повышению стабильности характеристик синтезированных сорбентов при их хранении, что может быть связано с адсорбцией и последующей полимеризацией пиррола в более мелких порах угля и, соответственно, блокированием большей доли поверхности АУ с функциональными группами, определяющими свойства угля. Было установлено, что предварительная обработка АУ в течение суток является оптимальной.

1. Хубутия М.Ш., Гольдин М.М., Гараева Г.Р., Степанов А.А., Давыдов А.Д., Сорокина Н.Е. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 2. С. 115
2. Kumar A.M., Suresh B., Ramakrishna S., Kim K.S. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 99866

ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНАТОВ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА С КОМБИНИРОВАННЫМ РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Храмова А.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
iren-grigor@mail.ru

Материалы на основе оксидно-гидроксидных соединений алюминия и титана широко используют в качестве сорбентов, катализаторов и термостойких носителей катализаторов, для получения специальной керамики и функциональных покрытий. Для получения таких сложных систем предлагается использовать электрохимический способ, основанный на анодном окислении. Подобная технология позволяет получать чистые оксиды металлов с воспроизводимыми и контролируемыми свойствами.

В работе исследуется совместное электрохимическое окисление контактирующих между собой алюминия и титана (в составе комбинированного электрода Al-Ti) в водных растворах хлорида натрия и фтористоводородной кислоты. Показано, что анодное поведение металлической системы Al-Ti носит сложный характер и отличается от такового для алюминиевого и титанового электродов вследствие различной природы (соответственно, поляризационного сопротивления) поверхностей контактирующих металлов, погруженных в электролит. Установлено, что при значениях плотности анодного тока $\geq 3,0 \text{ mA/cm}^2$ и равных рабочих поверхностей алюминия и титана в составе комбинированного электрода скорость окисления титановой составляющей в 2-4 раза выше, чем скорость окисления индивидуального металла (вне контакта с алюминием). Экспериментально установлено, что интенсивность анодного растворения металлических составляющих комбинированного электрода регулируется путем изменения величины приложенного тока, состава раствора и соотношения площади рабочих поверхностей алюминия и титана.

В процессе электролиза с растворимым комбинированным анодом ($j=100 \text{ mA/cm}^2$, $\tau=80 \text{ мин}$, $S(\text{Al}):S(\text{Ti})=2:1$) и последующей термообработки (80°C , 8 ч) формируется оксидная система, состоящая из гидроксида алюминия со структурой бемита (92,3 масс. %) и оксида титана в форме анатаза (7,7 масс. %). Прокаливание этого продукта при температуре 550°C способствует разложению фазы бемита с образованием гамма-оксида алюминия и увеличению содержания анатаза в 7 раз. При высокотемпературной обработке осадка (1100°C) гамма-оксид алюминия переходит в наиболее устойчивую модификацию – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а диоксид титана из формы анатаза переходит в форму рутила. Увеличение температуры до 1400°C приводит к образованию титаната алюминия Al_2TiO_5 ($\geq 54 \text{ масс. \%}$), при этом сохраняются фазы корунда ($\leq 43 \text{ масс. \%}$) и рутила (до 3 масс. %).

Полученный осадок имеет весьма развитую поверхность и представляет собой совокупность агрегатов неправильной, преимущественно продолговатой гексагональной формы, которые в свою очередь формированы частицами сферической или близкой к ней форм. Частицы продукта, прокаленного при температуре 1100°C , имеют две четко выраженные формы: гексагональная форма кристалла (650-700 нм) относится к оксиду алюминия, игольчатая (ширина от 90 до 150 нм, длина от 2 мкм и выше) – к оксиду титана. Кроме того, имеется большое количество «гибридов» этих кристаллов, что может свидетельствовать о срастании кристаллов разных оксидов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА В ГАЛОГЕНИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Храмова А.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
iren-grigor@mail.ru

Материалы на основе оксидов титана и железа обладают комплексом ценных свойств, что позволяет использовать их в различных практических приложениях: в качестве газовых сенсоров и вакуумных датчиков, эффективных сорбентов и агентов для очистки природных и сточных вод, гетерогенных фотокатализаторов. Эффективным методом синтеза подобных оксидных систем является электрохимический способ, основанный на процессах анодной ионизации металлов и последующей гидратации продуктов анодной реакции.

В данной работе исследовано электрохимическое поведение контактирующих между собой железа и титана в составе комбинированного электрода в водных растворах, содержащих галогенид-ионы (Cl^- , F^-), влияние условий анодной поляризации на интенсивность его растворения и показана возможность получения сложных оксидов в процессе сопряженного анодного окисления металлов.

Показано, что в отличие от индивидуального титанового электрода (вне контакта с алюминием), скорость анодного растворения титановой составляющей комбинированного электрода в растворе 1.0 М $\text{NaCl} + \text{HF}$ (0.01-0.1 М) увеличивается более чем на порядок. Установлено, что при равных поверхностях металлов интенсивность растворения железной составляющей комбинированного электрода превышает таковую для титановой составляющей в 15-30 раз. В случае преобладания поверхности железной составляющей относительно титановой в пять раз скорости окисления титана и железа становятся сопоставимыми.

В результате электролиза в растворе 1.0 М $\text{NaCl} + 0.5$ М HF и высушивания его продуктов при 80 °С формируются гидроксид железа со структурой гетита FeOOH (93,6 масс. %) и сложный оксид железа и титана с структурой ульвошпинели $\text{Fe}(\text{FeTi})\text{O}_4$ (6,4 масс. %). После прокаливании осадка при 1100 °С зафиксировано наличие гематита (92 масс. %) и псевдобрукита (8 масс. %). В продукте, полученном в более концентрированном по фториду растворе (1.0 М), обнаружены фазы оксигидроксида железа и оксида титана со структурой анатаза. После его прокаливании при температуре 1100 °С образуется оксид железа со структурой гематита (33,3 масс. %) и сложный оксид железа и титана со структурой псевдобрукита (62,5 масс. %). С ростом плотности тока с 100 до 200 mA/cm^2 содержание фазы ульвошпинели в осадке, высушенном при 80 °С увеличивается в 2 раза. Установлено, что, чем выше содержание плавиковой кислоты в растворе хлорида натрия, тем большее количество титаната железа (псевдобрукита) образуется в конечном продукте.

Показано, что варьируя условия совместного анодного окисления железа и титана в хлоридно-фторидном электролите (величина поляризующего тока, концентрация плавиковой кислоты, соотношение площади рабочих поверхностей контактирующих металлов), можно целенаправленно управлять скоростью анодных реакций и получать продукты с разным соотношением титана и железа, что позволяет синтезировать предшественники титанатов железа заданного состава и структуры.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СОЗДАНИИ ШТАМПОВАННЫХ ЗНАЧКОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЭМАЛИРОВАНИЕМ

Григорьева П.И., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
milkamar1112@gmail.com

Значки появились ещё в незапамятные времена. Тогда в их качестве использовались различные камни, клыки животных, птичьи перья, металл, кость. Развивалась цивилизация, развивались люди, развивались технологии. И системы отличия становились сложнее. В настоящее время традиция носить на груди знаков отличия все еще существует в виде значков. Разумеется, компоненты, используемые при их изготовлении совершенствовались и изменили свой химический состав и форму.

В наши дни значки-пуговицы и эмалевые значки все ещё остаются популярными среди молодёжи. Существуют значки, имеющие юмористическую, философскую или памятную характеристику. Появление массового производства значков дало возможность использовать их в широком масштабе знаков отличия участников различных мероприятий.

2019 год стал официально годом театра. В связи с этим представлен проект тематических значков, который актуален и использован для проведения конкурсов и фестивалей, приуроченных к этому событию.

Самой распространенной техникой изготовления значков является штамповка с последующим процессом эмалирования.

Штамповка – один из способов производства значков при помощи специализированного оборудования – мощного гидравлического пресса, который создает многотонное давление на металл и при помощи специальных штампов выдавливает углубления в металле [1]. Штампованные значки выгодно отличаются от полиграфических значков залитых смолой - они выглядят более объемными – ведь металлические перегородки разделяющие эмали различных цветов немного приподняты над слоем эмали.

Каждый значок изготовленный штамповкой имеет дополнительное гальваническое покрытие, цвет которого (например, под золото или под серебро и т.д.) можно выбрать при подготовке макета значков. Такое покрытие очень устойчиво к царапинам и окислению, что позволяет значку сохранять свой первоначальный вид на многие годы.

Для того, чтобы придать значку дополнительный визуальный объём, а так же защитить значок от механических повреждений можно покрыть поверхность значка эпоксидной смолой.

В работе использована технология горячей эмали, которая чаще всего применяется для производства нагрудных знаков. В процессе изготовления используются густые силикатные пасты, которые спекаются в устойчивую к истиранию стекловидную массу при высокой температуре (800 - 850 °С). Горячие эмали используются в тех случаях, когда нужно изготовить изделия с полупрозрачными или прозрачными эмалями. Горячие, или перегородчатые эмали – один из самых древних видов эмали. До наших времен сохранились уникальные образцы, выполненные в этой технике мастерами Древнего Египта, Рима, Византии, Галлии и Древней Руси [2].

Сегодня перегородчатая эмаль переживает «второе рождение». Работы, выполненные в этой технике, невероятно востребованы.

1. Новиков В.П., Павлов В.С. // Ручное изготовление ювелирных украшений. Л.: Политехника 1991, 207 с.;
2. Онлайн-справочник по технологии производства значков, брелоков, сувениров из металла [Электронный ресурс] - metalgift.ru // URL: <https://metalgift.ru/technology> - (Дата обращения 27.05.19).

АНАЛИЗ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ДИБОРИД ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА- КОЛЛОИДА НИКЕЛИРОВАНИЯ

Дегтярь Л.А.^{1,2}, Жукова И.Ю.¹, Канашева Н.Х.¹

¹ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия

²ФГБОУ ВО «Донской государственный аграрный университет», п. Персиановский, Россия
degtyar@yandex.ru

Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств начальных компонентов. В настоящей работе мы объединили два направления получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП): композиционные электрохимические покрытия из электролитов-суспензий, созданных искусственным введением дисперсной фазы в электролит и композиционные электрохимические покрытия из электролитов-коллоидов, в которых дисперсная фаза образуется при приготовлении или в процессе электролиза. Обычно это оксидные, сульфидные и другие коллоидные соединения, образующиеся в приэлектродной области и включающиеся в электролитические осадки, иногда в значительном количестве [1-2].

Целью настоящего исследования является анализ физико-механических свойств и процессов формирования наноразмерного электрохимического покрытия никель-диборид циркония, полученного из электролита-коллоида никелирования.

Методом планирования экстремальных экспериментов Бокса-Уилсона оптимизирован сульфатно-хлоридный электролит-коллоид никелирования следующего состава, г/л: сульфат никеля — 250; хлорид никеля — 60; α -аминоуксусная кислота — 20; ZrB_2 (ультрадисперсный порошок УДП) — 30–40. Режим электролиза: катодная плотность тока — 2–4 А/дм²; pH электролита — 2–2,6; температура — 50 °С; в процессе электролиза необходимо перемешивать электролит. Выявлены оптимальные условия электролиза в присутствии УДП ZrB_2 . С этой целью определены интервалы значений катодной плотности тока и pH электролита, в которых образуется КЭП хорошего качества. Наличие эффективной буферной добавки (α -аминоуксусная кислота) в электролите позволяет вести электролиз при высокой катодной плотности тока. Введение ZrB_2 в электролит существенно влияет на величину предельного значения плотности тока. Осадки хорошего качества образуются плотностях тока 3–8 А/дм², что характерно для электролитов-коллоидов [2]. КЭП имеет высокую микротвердость (10–11 ГПа при нагрузке на индентор 100 г), что превышает микротвердость чистого никеля в 1,5–2 раза. Износостойкость в 2–5 раз больше, чем у хромовых покрытий. Внутренние напряжения 50–100 МПа.

Для гальванических покрытий характерна закономерность: чем мельче кристаллическое зерно и выше твердость, тем больше величина внутренних напряжений. В присутствии ZrB_2 микротвердость покрытий резко возрастает, а внутренние напряжения снижаются. Для объяснения этого несоответствия общей закономерности необходимо учесть влияние частиц второй фазы (частиц УДП ZrB_2 и коллоидных частиц, образующихся в электролите) на степень наводороживания осадка. На частицах второй фазы разряд ионов водорода (и, соответственно, более полное удаление молекулярного водорода) происходит быстрее, чем на поверхности никеля, поэтому степень наводороживания осадка снижается, что приводит к снижению внутреннего напряжения покрытия.

1. Kudrjavitzeva, I.D. // Trans. IMF. 1999. № 77(5). – P.178-180.

2. Degtyar L.A., Zhukova I.Y., Mishurov V.I. //Materials Science Forum. 2019. Vol.945. P. 682-687.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ТИТАНА И МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА

Калугин Л.Е., Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

kleo2712@yandex.ru

В ходе исследований выявлено, что применение процесса контактного обмена (КО), где более электроотрицательный металл является относительно легко удаляемым (Al, Ti, Zr), позволяет получать металлические композиции с малым содержанием оксидной фазы и регулируемым составом. Изучены процессы КО катионов металлов семейства железа (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) и высокодисперсного титана в водной среде. Показано, что, несмотря на большую разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов системы: Ti - (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), процесс КО становится возможным только при добавлении фтористоводородной кислоты, ввиду наличия на поверхности частиц титанового порошка тонкой плёнки, которая представляет собой совокупность оксидов: TiO_2 , Ti_2O_3 или TiO . Установлено, что скорость процесса и количество контактно осаждённого металла в ряду Fe-Co-Ni, уменьшается.

Процесс контактного вытеснения катионов металлов семейства железа (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) высокодисперсным титановым порошком состоит из двух периодов. Контактный осадок формируется преимущественно в основном периоде КО, который характеризуется существенным нагревом реакционной смеси и резким изменением концентраций реагентов во времени.

Из поляризационных измерений анодного растворения титана и катодного восстановления ионов железа, кобальта и никеля определены кинетические параметры электродных реакций и экстраполяцией поляризационных кривых установлены значения потенциала и тока КО в основном периоде. Кинетику КО исследовали методом Донченко-Антропова. Выявлена корреляция между результатами, полученными прямым определением скорости процесса и рассчитанными на основе поляризационных измерений.

Для второго периода КО характерно снижение скорости процесса и сдвиг потенциала в область более положительных значений относительно стационарного потенциала осаждённого металла. Показано, что скорость реакции во втором периоде контролируется процессом диффузии ионов металла в порах осадка.

С использованием методов рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) и рентгеновской дифрактометрии (РФ) на примере системы Ti – Co^{2+} , показано, что кобальт осаждается на поверхности титана, образуя систему типа твердого раствора замещения, и при этом оказывая тормозящее действие на скорость контактного обмена. Методом парциальных поляризационных кривых проанализированы процессы сплавообразования в системе Ti – Co^{2+} , Ni^{2+} , и установлено, что с увеличением содержания кобальта в сплаве снижается константа скорости разряда катионов никеля.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНФ № 17-13-01274 на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРАТНОВОЛНОВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ МОРФОЛОГИИ МЕДНОЦИНКОВОГО СПЛАВА В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Карфидов Э.А.^{1,2}, Никитина Е.В.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

neeketina@mail.ru

Исследования закономерностей селективного растворения играют важную роль как в коррозиологии, так и в изучения кинетики электрохимических процессов в целом, при этом необходим учет реальной неоднородности твердых металлических поверхностей. Однако, как правило, все эксперименты проводятся в низкотемпературных электролитах, таких как растворы кислот и щелочей [1,2]. В данной работе исследовалось селективное растворение сплавов на основе меди в расплавленном солевом электролите. Данный вид электролита обладает весьма специфическими свойствами, такими как высокая рабочая температура, значительно влияющая на скорость электрохимических процессов, отсутствие воды как растворителя. Ранее нами было изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов на основе меди в карбонатных и хлоридных расплавах при различных режимах электролиза (гальвано- и потенциометрическом), при различной температуре (320-700 °С) [3,4]. В данной работе был применен метод квадратно волновой потенциометрии для более детального контроля изменения морфологии поверхности. Работа была выполнена в хлоридной эвтектике KCl-LiCl при температуре 500 °С, в инертной атмосфере аргона. Объектом исследования служил промышленный медноцинковый сплав марки Л63 (37 мас. % цинка). Наиболее интересные результаты показали следующие режимы установления анодного потенциала относительно потенциала коррозии: а) +0.6, +0.1 и б) +0.1; +0.3; +0.4; +0.1 В. В первом случае выдержка на каждом шаге составляла 20 минут, во втором 10 минут.

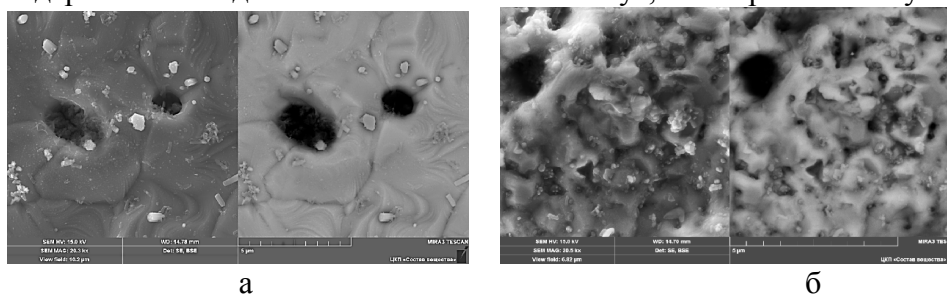


Рис. 1. Морфология поверхности сплава Л63, выдержанного при квадратно волновой потенциометрии

Приложение на первом этапе большего потенциала, и последующая выдержка при меньшем, позволяет получить крупную, точечную пористость с развитой внутренней поверхностью этих коррозионных поражений. Во втором случае, приложение на первом этапе меньшего перенапряжения позволяет создать на поверхности множественные, равномерно распределенные участки коррозионных поражений, которые затем увеличиваются в размерах при большем потенциале, а затем применением на финальном шаге наименьшего перенапряжения достигается дополнительное развитие и без того развитого объема пор. Подобные результаты согласуются с ранее сделанными выводами при изучении влияния на морфологию потенциостатического режима электролиза [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ №17-03-00715.

1. Козадеров О.А. // Конд. среды и межфазные границы. 2008. Т 10. № 2. С. 109.
2. Хоботова Э.Б. // Электронная обработка материалов. 2014. 50(1). С. 39–44.
3. Никитина Е.В // Russian Metallurgy. 2018. № 2. С. 128-132.
4. Карфидов Э.А. // Russian Metallurgy. 2019. №2. С. 101-104.

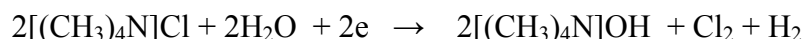
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ ГИДРОКСИДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ХЛОРИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

Конарев А.А.

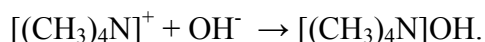
ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия
konarev.niopik@gmail.com

Четвертичные аммониевые гидроксиды, в частности, тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ), используются в различных отраслях промышленности 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, в качестве исходного сырья для получения безметалльных проявителей применяемых в литографических процессах микроэлектронного производства.

Исходя из литературных данных [1-2] и научно-производственного опыта сформулирован подход к разработке технологии получения концентрата ТМАГ – это мембранный электролиз раствора хлорида тетраметиламмония, протекающий по суммарной реакции:



При подаче постоянного напряжения на электролизер на аноде протекает основная электрохимическая реакция: $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$, а на катоде - $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$. При этом в объеме католита образуется целевой тетраметиламмония гидроксид в результате селективного переноса катиона тетраметиламмония через катионообменную мембрану по реакции:



Для разработки технологии получения концентрата ТМАГ мембранным электролизом растворов хлорида тетраметиламмония использовали лабораторную установку с двухкамерным мембранным электролизером фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку от 5 до 20 А, на которой были изучены и оптимизированы условия электросинтеза раствора ТМАГ: 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 тетраметиламмония гидроксида по веществу и по току, а также качество получаемого раствора ТМАГ, энергоемкость процесса и производительность электролизера.

На основе полученных экспериментальных данных разработана лабораторная технология получения ТМАГ, которая была апробирована на опытной установке с четырехкамерным мембранным электролизером на токовую нагрузку от 80 до 100 А. В результате масштабирования лабораторной технологии электросинтеза ТМАГ на опытной электрохимической установке уточнены основные параметры электролиза, в частности, анодная плотность тока (от 10 до 20 А/дм²), температура (от 30 до 45 °С), катионообменная мембрана (Флемион 811 или Нафион 324), концентрация исходного хлорида тетраметиламмония (от 25,5 до 30,0%), которые легли в основу создания опытно-промышленного производства концентрата ТМАГ с концентрацией не ниже 20 % и содержанием в нем хлоридов не более 0,002 %, что соответствует требованиям ТУ 2638-083-05784466-2015. Из полученного концентрата ТМАГ производится безметалльный проявитель ППИ-051МС по ТУ 2496-085-05784466-2015, который успешно заменяет импортный безметалльный проявитель AZ826MIF.

1. Пат. США № 4394226, 1983, МКИ С 25 В 1/00.
2. Пат. РФ № 2413796, 2011. МПК С25В3/00.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУБСТАНЦИИ ФЛЮОРЕСЦЕИНА НАТРИЯ

Конарев А.А.¹, Тихонова Т.В.², Ларсен Е.И.²

¹ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия
konarev.niopik@gmail.com

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В последнее время флуоресцеин натрия находит применение в качестве субстанции в производстве лекарственных препаратов предназначенных для диагностики в офтальмологии и нейрохирургии. Флуоресцеин натрия очищают выделения промежуточного продукта – флуоресцеина подкислением раствора красителя с последующей его очисткой.

Для оптимального выделения флуоресцеина необходимо определить рН его полного осаждения из раствора красителя. Поэтому представлялось целесообразным исследовать процесс выделения флуоресцеина из раствора уранина при контролировании рН в ходе прибавления кислоты. Кроме того, при этом использовали кондуктометрический метод, позволяющий более точно определить рН раствора, при котором достигается полное осаждение продукта. Результаты этого исследования приведены на рисунке.

Для всех исследованных образцов уранина наблюдается хорошо воспроизводимый одинаковый вид кривых титрования: изменение рН (2) и удельной электропроводности (1) от количества прибавляемой соляной кислоты (рис.). При этом на кривой титрования раствора уранина в интервале рН 8,0 – 2,8 наблюдаются два скачка изменения величины рН, которым отвечают соответствующие четко выраженные изломы линейных участков «а», «b» и «с» изменения величины удельной электропроводности на кондуктометрической кривой: первый излом регистрируется при рН 5,5, а второй – при рН 4,4. При дальнейшем прибавлении соляной кислоты величина рН уменьшается до 2,8, а удельная электропроводность при этом резко возрастает, что, очевидно, вызвано избытком используемого титранта, а, следовательно, второй излом на кондуктометрической кривой (1) соответствует, вероятно, полному переходу уранина в кислотную форму – флуоресцеин.

Линейные участки «а» и «b» изменения удельной электропроводности на кондуктометрической кривой (1) равны между собой по объему израсходованного титранта (рисунок) и, вероятно, отвечают последовательному селективному вытеснению натрия сначала из окси- группы (отрезок «а»), а затем в более кислой среде из карбокси-группы (отрезок «b»).

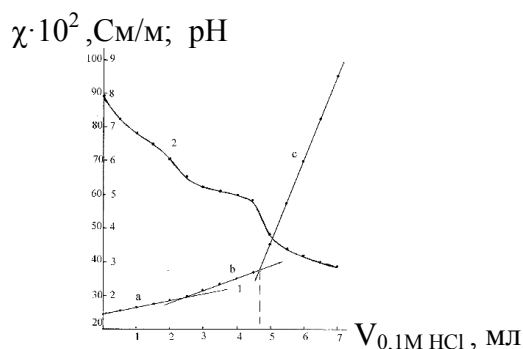


Рис. Изменение удельной электропроводности (1) и pH (2) раствора уранина при его титровании 0,1 М раствором HCl.

Из полученных данных, приведенных на рисунке, следует, что рН раствора, при котором достигается полное выделение флуоресцеина из раствора уранина, составляет от 4,3 до 4,5. Это интервал рН рекомендуется использовать при препаративном получении флуоресцеина из растворов технического уранина.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОМЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ

Коржов А.Н., Лоза С.А., Дмитриева К.С., Романюк Н.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
shtrih_ooo@mail.ru

В настоящее время глобальные проблемы в промышленности – переработка, утилизация и очистка сточных вод, а также создание замкнутых систем водоснабжения. В металлургической промышленности для решения таких сложных проблем применяются разнообразные методы и технологии: физико-химические, реагентные, механические [1], электромембранные методы, гибридные способы. Основной трудностью переработки является большое количество сильноминерализованных, кислых стоков (на 1 тонну товарного продукта образуется около 100 кубических метров сточных вод). Нами был выбран один из перспективных и актуальных методов переработки сливных вод промышленных металлургических предприятий – электродиализ с биполярными мембранами (главной особенностью биполярных мембран является то, что в основном переносчиками заряда через них являются ионы водорода и гидроксила, возникающие на биполярной границе в результате реакции диссоциации воды) [2]. Данный процесс был выбран потому, что он является одним из наиболее экологически чистых методов переработки загрязненных вод и выделения из них различных компонентов. Ионообменные мембраны широко используются в современных технологиях водоочистки и водоподготовки, а также их относят к разряду самых современных и технологичных типов материалов.

Объектом нашей исследовательской работы являлся раствор (содержащий ионы тяжелых металлов и сульфат ионы с общим солесодержанием 19-25 г/л.) моделирующий сточные воды, образованные в технологическом процессе на предприятии по производству ванадия и его соединений. Опыты проводили на лабораторных многокамерных электродиализных установках, с элементарными 2-х и 3-х камерными ячейками, собранные из монополярных ионообменных мембран производства РФ: МА 41, МК-40 и биполярных ионообменных МБ-3.

В конце опыта на электродиализаторе с 2-х камерной элементарной ячейкой на анионитовой стороне биполярных мембран был обнаружен обильный осадок бурого цвета. Данный процесс приводит к деградации мембран и ухудшению характеристик электродиализатора и говорит о невозможности использования такого типа конструкции электродиализатора.

При использовании другой схемы электродиализатора с 3-х камерной элементарной ячейкой использовали гибридный метод с предварительной нейтрализацией щелочью исходного модельного раствора. В итоге удалось извлечь большую часть кислоты и тяжелых металлов из исходного содержания. Полученный обессоленный раствор (солесодержание менее 2 г/л) по нормативам допускается использовать для технических целей. Существует возможность дальнейшей переработки получившихся растворов с целью получения концентрированных кислот и щелочей с возвратом их в производственный цикл.

Таким образом, данный метод является основой для создания электромембранной, ресурсосберегающей технологии переработки промышленных сточных вод.

1. Сидорова, Л.П. Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
2. A. Achoh, V. Zabolotskii, S. Melnikov. // Separation and purification technology, 2019, T. 212, C. 929-940.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

Коржов А.Н., Лоза С.А., Дмитриева К.С., Демина О.А., Романюк Н.А., Смышляев Н.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

shtrih_ooo@mail.ru

В последнее время возрос интерес к альтернативным экологически чистым источникам энергии. Одним из перспективных способов получения электроэнергии является обратный электродиализ [1-3]. При смешении соленой и пресной воды в установке, состоящей из чередующихся катионо- и анионообменных мембран, разность потенциалов, возникающих на мембранах суммируется и может быть использована в качестве источника энергии.

В настоящей работе были проведены экспериментальное исследование получения электроэнергии методом обратного электродиализа с помощью различных ионообменных мембран. Лабораторный электродиализатор имел размеры рабочей области мембран 5×20 см², расстояние между мембранами 0,1 см, состоял из 11 чередующихся мембран, образуя 5 камер с соленой водой, 5 камер с пресной и 2 электродных. Были использованы мембраны марок МК-40, МА-40 и МА-41. В качестве модельного раствора соленой воды был использован насыщенный раствор хлорида натрия; пресной воды – раствор хлорида натрия с концентрацией 0,01-3,5 г/л. Зависимость удельной мощности от концентрации соли в камере с пресной водой показана на рисунке 1. При низкой концентрации наблюдается низкая удельная мощность за счет высокого омического сопротивления мембранного пакета. При увеличении концентрации соли мощность сначала возрастает, а затем наблюдается ее снижение за счет уменьшения градиента концентрации между камерами.

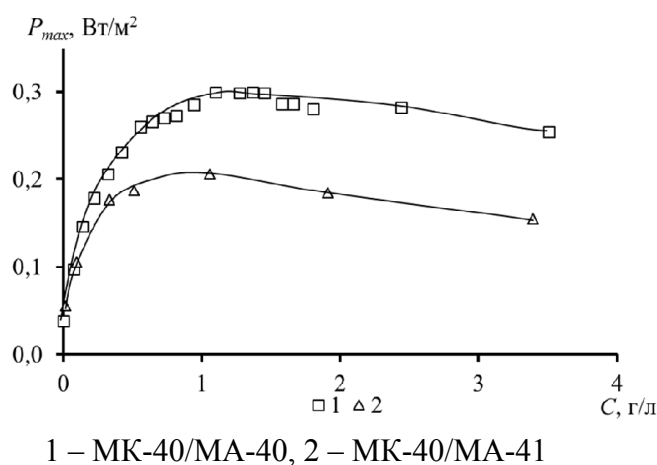


Рис. 1. Зависимость максимальной удельной мощности от концентрации NaCl в модельном растворе пресной воды для различных пар мембран

В работе определены энергетические характеристики процесса обратного электродиализа с использованием гетерогенных ионообменных мембран. При замене мембраны МА-41 на МА-40 получаемая мощность возрастает в 1,5 раза.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации КК проект № 19-48-230047

1. D. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // J. Membr. Sci. 2011. Vol. 385-386. P. 234–242.
2. M. Turek, B. Bandura // Desalination. 2007. Vol. 205. P. 67.
3. E. Guler, R. Elizen, M. Saakes, K. Nijmeijer // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 458. P. 136–148.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОПРАВЫ ДЛЯ ОЧКОВ

Крючкова А.Е., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
alenik3737@gmail.com

Люди всегда стремились познавать и изучать окружающий мир. Для того, чтобы иметь представление об объекте, в первую очередь необходимо его правильно воспринимать. Ни для кого не секрет, что для восприятия мира человек имеет 7 органов чувств, большую же часть информации об окружающем мире мы получаем благодаря зрению.

Испокон веков люди имеют проблемы со зрением. Для решения этих проблем придуманы различные приспособления. Начиная с прозрачных камней, стекол, пенсне, в XIII веке люди пришли к одному из самых важных изобретений человечества – очкам.

Изначально очки изготавливали как приспособление для улучшения зрения, не придавая конструкции для удержания стекол никакого значения. Сейчас же существует множество разнообразных по форме и цвету оправ для очков. Плохое зрение уже не считается внешним недостатком, а является поводом для украшения, дополнения образа. Разнообразие оправ для очков настолько широко, что каждый может выбрать понравившуюся и подходящую для него оправу, причём сейчас этой несравнимо важной деталью образа пользуются и люди, не имеющие дефектов зрения.

Оправы для очков изготавливают из различных материалов: пластмассы, металлов и сплавов, дерева, кости, композиционных материалов. От выбора материала зависят такие свойства как внешний вид, вес, ударопрочность и аллергенные свойства. Металлические оправы, занимающие второе место по распространению, имеют ряд преимуществ перед остальными: они достаточно прочные, имеют более изящный внешний вид, высокий срок службы [1].

Так как очки уже являются не просто средством улучшения зрения, но и украшением, распространена практика производства ювелирных оправ. Однако это очень дорогой процесс. Решение данной проблемы просто – использование гальванического золочения, ведь одним из самых распространённых драгоценных металлов при изготовлении ювелирных оправ является золото. Металлом-основой в данном случае служит бронза, например bronze48.

Технология изготовления металлических оправ для очков предполагает выверенную модель оправы на компьютере, изготовление частей оправы из проволоки нужного металла и пайку твердым припоем в последующим нанесением электролитического покрытия.

1. Онлайн-справочник по подбору оправ [Электронный ресурс] – Режим доступа: - <https://masteroptik.ru/help/info/> - (Дата обращения 27.05.2019)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ В АММИАЧНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А., Больших А.О., Цыбин О.И.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
olyakolya@mail.ru

Вольфрам является стратегически важным металлом для экономики и обороноспособности Российской Федерации. На протяжении последних лет активно проводятся исследования по вовлечению в переработку вторичного вольфрамового сырья и отходов [1-4]. Широко распространенными отходами сплавов на основе вольфрама являются сплавы типа ВР (вольфрам-рений), ВМ (вольфрам-медь), а также тяжелые сплавы типа ВНЖ (вольфрам-никель-железо) и ВНЖК (вольфрам-никель-железо-кобальт).

Сплавы типа ВР и ВМ легко растворяются в щелочных электролитах, что позволяет выделить соли вольфрама из растворов [2, 3]. Наиболее сложными объектами для переработки являются тяжелые вольфрамовые сплавы, поскольку в процессе их электролиза в растворах щелочей в первую очередь происходит выщелачивание вольфрама из α -твердого раствора на основе вольфрама, в котором может быть растворено до 2% никеля, железа и кобальта, что влечет за собой обнажение фазы металлов подгруппы железа (в которой может быть растворено до 28% вольфрама) и ее пассивацию. Ранее [4] было установлено, что введение комплексообразователя - гидроксида аммония - в состав щелочного электролита значительно увеличивает скорость электрохимического растворения индивидуального вольфрама и активизирует процессы анодного окисления никеля и кобальта.

В настоящей работе исследована анодная поляризация "свежей" поверхности сплава ВНЖ, а также обедненной по вольфраму поверхности сплава ВНЖ в смешанных щелочно-аммиачных электролитах $\text{NaOH } 2 \text{ M} + \text{NH}_4\text{OH } 0 \div 6 \text{ M}$. Установлено, что анодное поведение "свежей" поверхности сплава ВНЖ близко к таковому для индивидуального вольфрама в исследуемых растворах и характеризуется высокой предельной плотностью тока (до $\sim 500 \text{ mA/cm}^2$). Обоеднение поверхности сплава ВНЖ по вольфраму сопровождается, соответственно, ее обогащением по никелю и железу, что изменяет вид поляризационных кривых, на которых появляются два максимума в области потенциалов около - 0,2 В и + 0,2 В (отн. AgCl эл. ср.). Установлено, что увеличение концентрации гидроксида аммония в электролите до 6М приводит к росту второго пика, не оказывая существенного влияния на интенсивность первого. Важно отметить, что в чистых растворах гидроксида натрия наблюдается обратная картина - изменение концентрации от 2 до 6 М вызывает рост первого пика, оказывая слабое влияние на второй. Таким образом, первый пик может быть отнесен к процессу перехода вольфрама в раствор, а второй - к преимущественному окислению вольфрамсодержащей железоникелевой составляющей сплава.

Полученные данные показывают целесообразность применения гидроксида аммония для электрохимической переработки тяжелых сплавов в щелочных растворах под действием постоянного тока.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

1. Черняк Г.В., Поварова К.В. Вольфрам в боеприпасах. -М.: ФГУП "ЦНИИХМ", 2014. -360с.
2. Левчук О.М., Левин А.М.. // Цветные металлы. 2016. №3. С. 246-249.
3. Пат. 2479652 Российская Федерация, МПК C22B 34/36 C25C 1/06 C22B 7/00 Палант А.А., Левин А.М. опубл. 20.04.2013
4. Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. и др. // Металлы. 2019. №3. С. 26-30.

ЛЕГИРОВАНИЕ ОКСИДОМ БОРА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Ефремов В.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия
kunshina@chemy.kolasc.net.ru

Высокое зернограницное сопротивление поликристаллических твердых электролитов с Li-ионной проводимостью служит препятствием для их практического использования. Одним из возможных путей снижения сопротивления границ зерен является получение образцов с высокой плотностью. В этом направлении действуют легкоплавкие спекающие добавки (соли лития и стеклообразующие составы) [1-2]. Непременным условием должно быть получение однофазного продукта, так как наличие непроводящих примесных фаз у границ зерен приводит к блокированию каналов проводимости и значительно снижает ионную проводимость [3].

Методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и импедансной спектроскопии проведены исследования по изучению зависимости ионной проводимости твердых электролитов со структурой NASICON при допировании оксидом бора B_2O_3 . Однофазные порошкообразные твердые электролиты состава $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) и $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP) синтезировали согласно патентам [4-5]. Морфологию кристаллитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420. Электрофизические измерения были выполнены в диапазоне частот 10^2 - $2 \cdot 10^6$ Гц в ячейке с графитовыми электродами на приборе Elins Z-2000. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

К порошкообразным твердым электролитам LATP и LAGP добавляли рассчитанное количество измельченного порошка B_2O_3 , перемешивали, прессовали таблетки, спекали при 900-1000°C в течение 2 ч. После спекания измеряли плотность и электрофизические характеристики образцов. Предполагалось, что введение в состав электролитов LATP и LAGP низкоплавкой добавки B_2O_3 (t плавления = 450°C) будет способствовать повышению плотности образцов за счет заполнения пространства между зернами. Однако плотность образцов LATP, допированных B_2O_3 (1-5 мас.%) практически не менялась. Тем не менее, на годографах электрохимического импеданса видно значительное снижение зернограницного сопротивления для образцов, содержащих добавку в количестве 1-3 мас.% B_2O_3 .

Оценены размеры зерен керамики и эволюция микроструктуры LATP на основе СЭМ-микрофотографий с помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки СЭМ-изображений. При анализе микроструктуры керамики в качестве критерия оценки размера частиц керамики был выбран параметр length (длина объекта) и получены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 55 «Арктика - научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

1. Bai H., Hu J., Li X. et al. // Ceram. International. 2018. V.44. P. 6558.
2. Ślubowska W., Kwatek K., Jastrzębski C., Nowiński J.L. // Solid State Ionics. 2019. V.335. P. 129.
3. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. // Ж. приклад. химии. 2017. Т. 90. Вып.3. С. 312.
4. Пат. 2493638 РФ / Куншина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинин В.Т.; опубл. 20.09.13, бюл. № 26.
5. Пат. 2583762 РФ / Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Локшин Э.П.; опубл. 10.05.16, бюл. № 13.

ОКСАЛАТНЫЙ ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Цветов Н.С.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия
kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время пристальное внимание материаловедов наряду с поликристаллическими порошками твердых электролитов с Li-ионной проводимостью привлекают стеклокерамические твердые электролиты. Это связано, прежде всего, с возможностью практического использования их в качестве мембран с высокими механическими прочностными характеристиками в литий-ионных аккумуляторах и в ион-селективных электродах. Недостатками известных способов получения стеклокерамики состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ является высокая температура получения стекла методом закаливания расплава. В большинстве случаев плавление стехиометрической смеси исходных компонентов (Li_2CO_3 , GeO_2 , Al_2O_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) происходит при температуре 1350-1450°C с изотермической выдержкой в течение нескольких часов для гомогенизации расплава [1-2].

Мы разработали эффективный способ синтеза $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ из оксалатного прекурсора, обеспечивающий получение порошкообразного твердого электролита с высокой Li-ионной проводимостью [3]. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и РФА установлено, что использование оксалатного прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ значительно (на 200-300°C) снижает температуру плавления реакционной смеси. После плавления при 1150°C и последующего охлаждения стекло было прозрачное и бесцветное. Согласно данным ДСК температура стеклования составляла ~ 512°C, а интенсивный экзотермический пик кристаллизации $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ наблюдался при 633°C (рис.). По результатам РФА на рентгенограммах стеклокерамики, закристаллизованной при 850°C, присутствует только фаза $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, не содержащая непроводящих примесей (GeO_2 , AlPO_4).

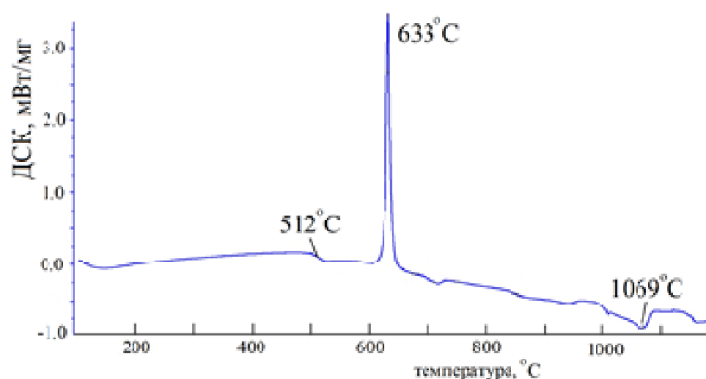


Рис. Кривая ДСК стекла $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 55 «Арктика - научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

1. Illbeigi M., Fazlali A., Kazazi M., Mohammadi A.H. // J. Electroceram. 2018. V. 40, Issue 3. P. 180.
2. Pershina S.V., Pankratov A.A., Vovkotrub E.G., Antonov B.D. // Ionics. 2019. doi: 10.1007/s11581-019-03021-5.
3. Пат. 2583762 РФ / Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Локшин Э.П.; опубл. 10.05.16, бюл. № 13.

НАВОДОРОЖИВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО Ni,Zn-СПЛАВА, ОСАЖДЕННОГО В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Кухтин П.А., Марыгина Ю.И., Протасова И.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
pashavoronezh@yandex.ru

Современные разработки накопителей водорода всё большее внимание уделяют металлам и сплавам, образующим гидриды. Никель и его сплавы широко используются в реакциях гидрирования органических соединений и характеризуются способностью образовывать гидриды. Данная работа посвящена изучению процесса наводороживания мелкокристаллического никеля на никелевой подложке (Ni-Zn)*/Ni, образованного в результате селективного растворения цинка из электролитического Ni,Zn-сплава, осаждённого из раствора состава 0,1 М NiSO₄, 0,3 М ZnSO₄, 0,16 М Na₂SO₄, 0,2 М Н₃ВО₃ в гальваностатическом режиме (9 мА/см²). Электрод (Ni-Zn)*/Ni характеризуется относительным увеличением площади поверхности в 125 раз в сравнении с подложкой, пористой структурой с преобладающим размером кристаллов никеля 0,12 мкм и размером пор 0,15 мкм. Частицы никеля группируются в агломераты размером 1-2 мкм, находящиеся друг от друга на расстоянии 1-2 мкм.

Исследования кинетики наводороживания проводились в растворе 0,1 М NaOH методами циклической вольтамперометрии и хроновольтамперометрии. Оценку количества растворенного в никеле водорода за определённое время проводили по заряду, отвечающему его ионизации из наводороженного слоя при потенциале максимума тока ионизации водорода (q_a , Кл/см²). Из анализа хроноамперограмм, полученных при потенциалах катодной поляризации и анодного окисления водорода оценивали долю тока, отвечающего образованию атомарного водорода, растворяющегося в электроде (q_a/q_k , %).

Было показано, что скорость суммарного катодного процесса на (Ni-Zn)*/Ni возрастает в ~5 раз (-0,800 В) по сравнению с гладким никелем. Вольтамперограммы, полученные как на никелевой подложке, так и на исследуемом (Ni-Zn)*/Ni электроде, характеризуются максимумами анодного тока окисления водорода. Значение токов регистрируемых анодных пиков линейно зависит от скорости сканирования потенциала в критериальных координатах твердофазно диффузионной кинетики, что позволило оценить коэффициент диффузии водорода из наводороженного слоя. Можно предположить, что увеличение коэффициента диффузии водорода из наводороженного (Ni-Zn)*/Ni обусловлено изменением структуры поверхностного слоя, в котором осуществляется диффузия атомарного водорода. Установлено, что для (Ni-Zn)*/Ni количество накапливающегося в поверхностном слое водорода и доля катодного заряда, пропускаемого через электрод, расходуемого на водород, растворяющийся в никеле, возрастает по сравнению с гладким никелевым электродом (табл.). Следует ожидать, что полученный (Ni-Zn)*/Ni электрод может быть эффективным катализатором в процессах электрохимического гидрирования и служить аккумулятором атомарного водорода.

Таблица. Параметры наводороживания никелевых электродов в 0,1 М NaOH при 1,050 В

никель			
t, мин	10	20	30
0,1 М NaOH	0,005	0,008	0,022
q_a/q_k , %	0,14%	0,15%	0,20%
D , см ² /с	$5,88 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$	$5,88 \cdot 10^{-12}$
(Ni-Zn)*			
t, мин	10	20	30
0,1 М NaOH	0,031	0,03	0,06
q_a/q_k , %	1,01%	0,46%	0,57%
D , см ² /с	$3,20 \cdot 10^{-11}$	$2,33 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$

ПОЛУЧЕНИЕ КЭП НИКЕЛЬ-ДНА ИЗ СУЛЬФАТНО-СУЛЬФАМАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Лисянский Л.А., Евреинова Н.В.

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

Один из способов получения покрытий с требуемыми свойствами – введение в электролит дисперсной фазы. Введение в электролит никелирования детонационных наноалмазов (ДНА) увеличивает износостойкость и микротвердость покрытия [1]. В литературе [2] отмечается, что получение композиционных никелевых покрытий из сульфатных электролитов затруднено.

В данной работе был исследован сульфат-сульфаматный электролит никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л; H_3BO_3 – 20 г/л; $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ – 20 г/л; NaCl – 15 г/л; сахарин – 2 г/л; pH 3,5. Введение в электролит сульфаминовой кислоты должно расширить рабочий диапазон плотностей тока, но повысить агрессивность электролита.

При осаждении никеля из электролита приведенного состава наблюдалось снижения выхода по току на низких плотностях тока. Электролиз проводился при температуре 40°C и непрерывном перемешивании.

Таблица 1. Выход по току, % в зависимости от плотности тока

Плотность тока, А/дм ²	Концентрация ДНА, г/л			
	0	0,1	0,5	1,0
2	82	85	85	86
3	91	90	90	89

Покрытия, получаемые из электролита без ДНА светлые, матовые. Введение ДНА способствует получению светлых полублестящих покрытий.

Микротвердость никелевых покрытий, осаждаемых из сульфатного электролита составляет 2,5 – 2,8 ГПа [3]. При введение ДНА в сульфат-сульфаматный электролит наблюдается увеличение микротвердости. Так же микротвердость увеличивается при увеличении концентрации ДНА.

Таблица 2. Микротвердость покрытий никель–ДНА, ГПа

Плотность тока, А/дм ²	Концентрация ДНА, г/л		
	0,1	0,5	1,0
2	3,1	3,2	3,3

Износ покрытий при истирании в течение двадцати часов уменьшается при осаждении в присутствии ДНА. Так, для покрытий, полученных в «чистом» электролите убыль массы за 20 часов истирания составляет 3%, а для покрытий, осажденных в присутствии 1г/л ДНА – всего 1%.

Таким образом, введение ДНА в сульфат-сульфаматный электролит никелирования улучшает механические свойства получаемых покрытий.

1. Буркат, Г. К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов // Физика твёрдого тела. - 2004. - Т. 46. - № 4. - С. 685-692.
2. Сайфуллин, Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. - М.: Химия, 1972. - 168 с.
3. Горницкий, И. В. Влияние нанокремниевых добавок на процесс никелирования: дис. к-та хим. наук: 05.17.03 / И. В. Горницкий; СПбГТИ(ТУ). – СПб, 2012. – 126 с.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Макрушин Н.А.¹, Гартман В.Л.², Дульнев А.В.², Замуруев О.В.³, Голубина Е.Н.¹, Кизим Н.Ф.¹, Ермаков А.И.¹

¹Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, 301650, Тульская обл., Новомосковск, Россия
nmakrushin@gmail.com

²ООО «НИАП - КАТАЛИЗАТОР», 301660, Новомосковск, Россия

³ООО «Полипласт Новомосковск», 301661, Новомосковск, Россия

Свойства некоторых технологических растворов, таких как: электролиты для получения блестящих металлических покрытий, пропиточные растворы для получения катализаторов конверсии метана и др., в составе которых содержатся ионы металлов (Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} и др.) и поверхностно-активные вещества (ПАВ) часто связаны с возможным межмолекулярным взаимодействием указанных компонентов между собой.

Для оценки такого взаимодействия в работе проведено спектральное (в видимой и УФ областях спектра) и квантовохимическое (HF/6-31G**) исследования систем, содержащих указанные выше ионы металлов. В качестве ПАВ рассматривались синтанолы (оксиэтилированные спирты) марок АЛМ-2, АЛМ-7 и ДС-10, а также поливиниловый спирт, этиленгликоль, диэтиламин и др. Полученные результаты сопоставлены с данными по вязкости и поверхностному натяжению для этих растворов.

Результаты исследований показывают наличие межмолекулярного взаимодействия в растворе между молекулами ПАВ и ионами металлов, приводящего к связыванию ионов в растворе. Величина такого взаимодействия зависит как от природы ПАВ, так и от поляризующего действия ионов металлов. Использование синтанола для снижения поверхностного натяжения пропиточного раствора оказалось значительно эффективнее, чем других ПАВ.

Представляет определенный интерес тот факт, что на основании зависимости поверхностного натяжения раствора синтанола от концентрации, которая описывается уравнением Шишковского, было рассчитано значение предельной адсорбции, равной $1,72 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Площадь, приходящаяся на одну молекулу синтанола в насыщенном адсорбционном слое при этом составила 0,965 нм². Эта величина находится в хорошем соответствии с результатами квантовохимического расчета геометрических параметров молекулы синтанола.

Для получения блестящих электрохимических покрытий ряда указанных металлов в электролите должна присутствовать комбинация органических веществ, в составе которой в качестве ингибитора хорошо себя зарекомендовал синтанол ДС-10. В этом случае межмолекулярное взаимодействие между компонентами электролита оказывает заметное влияние на его свойства.

Полученные результаты позволяют скорректировать технологические параметры процессов, в которых используются указанные растворы. Это позволяет снизить вероятность зауглероживания поверхности катализатора, возможный унос части ионов металла с пропиточным раствором и улучшить условия труда работников производственной зоны.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-00194.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Макрушин Н.А.¹, Гартман В.Л.², Замуруев О.В.³, Дульнев А.В.²,
Голубина Е.Н.¹, Кизим Н.Ф.¹

¹Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия
nmakrushin@gmail.com

²ООО «НИАП - КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Россия

³ООО «Полипласт Новомосковск», Новомосковск, Россия

Сравнивается влияние различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс пропитки корундового носителя растворами нитратов никеля и алюминия, применяемый в производстве нанесенных катализаторов конверсии метана. Показано, что использование ПАВ для исключения «зависания» пропиточного раствора в слое носителя (катализатора или полупродукта при многократной пропитке) в отверстиях гранул, а также местах контакта гранул между собой и стенками аппарата, является эффективным методом улучшения качества получаемого катализатора. Использование с этой целью синтанолов (оксиэтилированных спиртов), по сравнению с применявшимися ранее диэтиламинол, поливиниловым спиртом и этиленгликолем позволяет, существенно (на 3 порядка) снизить необходимое их содержание в растворе, что подтверждается многолетним производственным опытом.

Подтверждена высокая эффективность синтанола в снижении поверхностного натяжения раствора при его минимальных концентрациях. Приведены результаты спектральных исследований и квантовохимических расчетов взаимодействия молекул синтанолов с ионами никеля. Показано наличие межмолекулярного взаимодействия в растворе между молекулами ПАВ и ионами никеля, приводящее к связыванию части ионов в растворе.

Наличие синтанола в пропиточном растворе производства нанесенных катализаторов конверсии метана позволяет существенно снизить вероятность процесса зауглероживания поверхности катализатора, в результате которого снижается его активность. Уменьшается в этом случае и вероятность возможного уноса части ионов металла с пропиточным раствором.

Использование синтанола в качестве блескообразующей добавки в сульфатных электролитах для получения катодных металлических покрытий также показало его существенное влияние на устойчивость адсорбционного слоя и процесс электрохимического восстановления на катоде.

Применение синтанола в указанных технологиях с учетом его широкого использования в товарах санитарно-гигиенического назначения позволяет уменьшить токсичность и взрывоопасность на рабочих местах внутри производственной зоны получения катализаторов конверсии метана и электрохимических металлических покрытий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-00194.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОВОГО ПОТОКА НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЮ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

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

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

Исследование процессов анодного растворения и пассивации горячих металлических поверхностей в гидрокарбонатных средах обусловлено не только теоретическим интересом (понимание механизма процессов, протекающих на фазовой границе), но и практической необходимостью поиска эффективных решений проблемы защиты оборудования: от углекислотной коррозии на объектах нефтегазодобычи от коррозии в природных и технологических средах.

В настоящей работе эксперименты осуществлялись на установке с ВДЭ (350 об/мин) контактного нагрева [1] из железа-армко, использующейся как в изотермических условиях в диапазоне температур $20 \div 80$ °С (термодинамический электрод (ТРЭ)) так и в режиме теплопередачи при положительных тепловых потоках $Q = (7,3 \div 21,6) \times 10^4$ Вт/м² (теплопередающий электрод (ТПЭ)) с применением комплекса электрохимических методов в гидрокарбонатном растворе (рН = 8,3; $C(\text{NaHCO}_3) = 0,075$ М). Измеренные электродные потенциалы пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода.

Анодные поляризационные кривые, полученные на ТРЭ и ТПЭ, имеют области активного растворения, активно-пассивных переходов, пассивности и транспассивности, а также пики анодных токов A_1 , A_2 и петлю катодных токов. При этом в зависимости от температуры поверхности (t_f) ТРЭ и ТПЭ величины анодных пиков меняются (таблица 1): $A_1 \leq A_2$ для ТРЭ с $t_f = 20 - 60$ °С и ТПЭ с $t_f = 40 \div 80$ °С, тогда как $A_1 > A_2$ для ТРЭ с $t_f = 80$ °С. В свою очередь с ростом t_f потенциалы пиков ($E(A_1)$ и $E(A_2)$) ТРЭ разблагораживаются более значимо, чем ТПЭ. Скорость анодного процесса в области пассивности (i_p), как и величина данной зоны, относительно малочувствительна к изменению t_f и термических условий.

Таблица 1. Характерные потенциалы, отношение пиковых анодных токов ($i(A_1)/i(A_2)$) и тока пассивной области (i_p) на АПК железа в 0,075 М HCO_3

$t_f, ^\circ\text{C}$	Термические условия	$E(A_1), \text{В}$	$E(A_2), \text{В}$	E пассивации, В	$i(A_1)/i(A_2)$	$i_p, \text{мкА/см}^2$
20	ТРЭ	-0,350	0,05	0,30	0,4	32
40	ТРЭ/ТПЭ	-0,35/-0,35	-0,01/0,05	0,40/0,40	0,8/0,4	40/32
60	ТРЭ/ТПЭ	-0,37/-0,35	-0,05/-0,01	0,40/0,40	1,0/0,6	63/40
80	ТРЭ/ТПЭ	-0,41/-0,35	-0,11/-0,01	0,30/0,50	4,5/1,0	50/63

Анализ полученных результатов с использованием термодинамических данных и существующих механизмов анодного растворения и пассивации железа показывает, что термические условия на фазовой границе влияют на соотношение адсорбционно-активных частиц (HCO_3^- и OH^-) в зонах активного растворения и активно-пассивных переходов, что облегчает формирование FeCO_3 -содержащих пассивных пленок на ТРЭ с $t_f = 80$ °С, в отличие от ТРЭ с $t_f = 20 \div 60$ °С и ТПЭ, где доминируют оксидно-гидроксидные защитные пленки.

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Издательство Воронежского университета. 1988. 192 с.

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ NiO-Li₂O В РАСПЛАВЕ LiCl-Li₂O В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА

Никитина Е.В.^{1,2}, Карфидов Э.А.^{1,2}

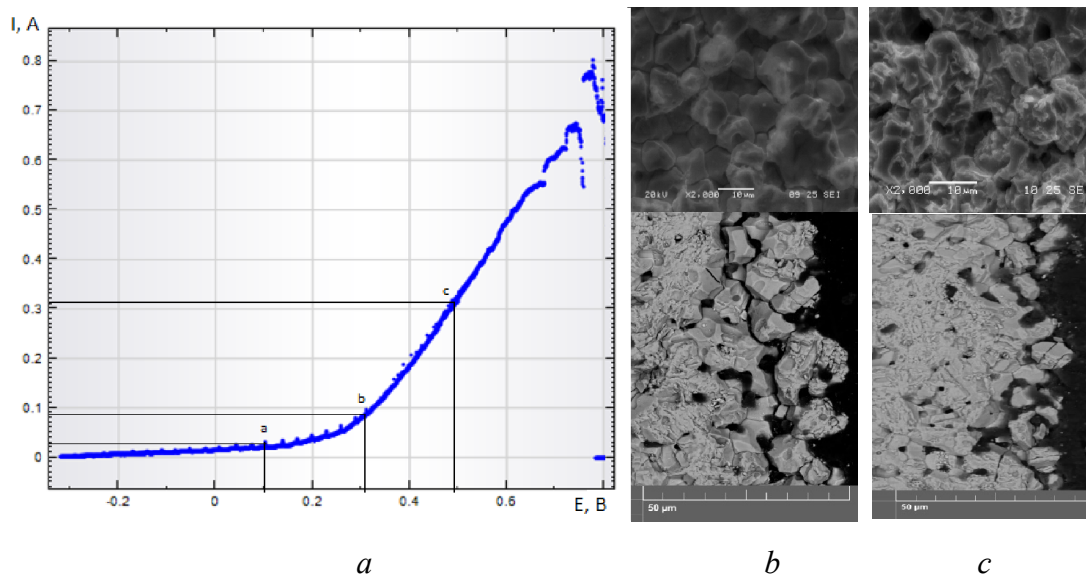
¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

neekeetina@mail.ru

В настоящее время переработка отходов ядерного топлива (ОЯТ) является крайне актуальной темой и новая схема переработки, включающая восстановление ОЯТ в расплавах, требует коррозионностойкого конструкционного материала для выполнения корпуса электролизера и прочих элементов системы, а так же эксплуатации нерасходуемого анода. Особый интерес представляет применение никеля в процессе переработки ОЯТ в связи с его коррозионной стойкостью при высоких температурах, обусловленной его способностью к пассивации в различных коррозионных средах.

В данной работе исследовалось коррозионно-электрохимическое поведение материала NiO-Li₂O (1.5 мас.% Li), полученного методом шликерного литья. Была оценена коррозионная стойкость в зависимости от геометрической плотности тока, приложенной к рабочему электроду в расплаве LiCl, содержащем 1.0 мас.% Li₂O при температуре 700 °С, под окислительной атмосферой воздуха. Была снята анодная развертка для определения характера растворения (а). Также был выполнен электролиз в потенциостатическом режиме в интервале от 0.01 до 0.11 А/см² с выдержкой 2 часа.



Морфология поверхности образцов, выдержанных при 0,01 и 0,11 А/см², а также шлифов, представлена на рисунке *a, c*, соответственно. При малых плотностях тока коррозия имеет точечный характер. С увеличением плотности тока, коррозия приобретает сплошной характер. Из результатов данных гидростатического анализа следует, что начальная пористость образцов, составлявшая около 9%, практически не изменялась. Гравиметрическое взвешивание показало убыль массы только в эксперименте с наибольшей плотностью тока, в связи с наличием значительного количества трудно отмываемой остаточной соли хлорида лития. Скорость коррозии была рассчитана на основании анализа поперечных шлифов и составляла 0,9, 1,2, 3,4 мг/см²ч (для плотности тока 0,01, 0,035, 0,11 А/см², соответственно).

Атомно абсорбционный анализ затвердевшего расплава показал, что количество лития, перешедшего в расплав, в основном не зависит от плотности тока, а концентрация ионов никеля в расплаве увеличивается.

РЕДОКС СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

Осипова В.П.¹, Осипова А.Д.², Половинкина М.А.², Великородов А.В.³, Берберова Н.Т.²

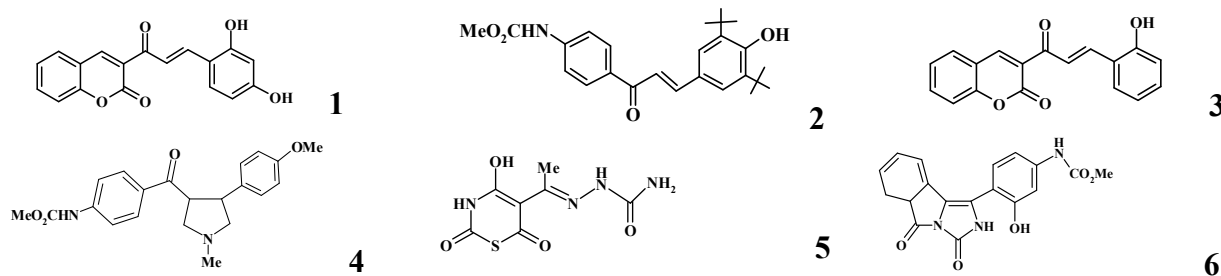
¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

²Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

³Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

osipova_vp@mail.ru

При развитии патологии образуется излишнее количество активных кислородных метаболитов (АКМ), в связи с этим, в качестве терапевтических агентов широко применяются различные антиоксиданты. Активность потенциальных антиоксидантов оценивают химическими и электрохимическими методами на различных модельных системах. Например, вольтамперометрическим методом, основанным на измерении тока, возникающим в результате окисления или восстановления на поверхности электрода после приложения переменного потенциала, можно оценить восстановительную активность соединений. В связи с этим, в работе были исследованы редокс-свойства новых гетероциклических производных фенола **1-6** методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (CH_3CN , Pt или стеклографитовый электрод, $0.1 \text{ M } ^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$, $\text{C}=5 \text{ mM}$, Ag/AgCl , $\nu=0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).



Соединения окисляются необратимо в две последовательные одноэлектронные стадии при потенциалах $0.95\div 1.05$ и $1.34\div 1.46 \text{ V}$, на первой стадии до катион-радикалов, которые фрагментируются с выбросом протона до радикалов с последующей стадией окисления до катионов. Лёгкость окисления данных соединений может свидетельствовать о проявлении ими выраженной антиоксидантной активности. В результате одноэлектронного восстановления кислорода образуется жизненно важная форма АКМ – супероксид анион-радикал ($\text{O}_2^{\cdot-}$), а реакция антиоксидантов с $\text{O}_2^{\cdot-}$ является одним из путей его нейтрализации. В работе была изучена возможность взаимодействия электрохимически генерированного $\text{O}_2^{\cdot-}$ с соединениями **1-6**. Установлено увеличение катодного пика и исчезновение обратимости стадии восстановления кислорода, что подтверждает взаимодействие производных фенола с $\text{O}_2^{\cdot-}$. В случае соединения **2** на ЦВА отмечено появление нового анодного пика при потенциале $+0.05 \text{ V}$, что, объясняется отрывом атома водорода супероксид анион-радикалом от пространственно-затрудненного фенола и образованием соответствующего фенолят-аниона, окисляющегося при данном потенциале. Антирадикальная активность соединений **1-6** в отношении $\text{O}_2^{\cdot-}$ была подтверждена [1,2] на примере модельной системы окисления адреналина в щелочном бикарбонатном буфере, где соединение **2** показало наибольшую антиоксидантную активность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00006а.

1. Polovinkina M.A. et al. // Book of abstracts the 5th Intern. Scien. Conf. «Advances in synthesis and complexing». 2019. p. 220.
2. Polovinkina M.A. et al. // Book of abstracts the 4th Russ. Conf. on Med. Chem. 2019. p.389.

СИНТЕЗ НАНО ПОКРЫТИЙ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Ибрагимова К.Ф., Магеррамова А.Д., Ханкишиева Н.Н.

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
elza_salahova@mail.ru

Кластерные соединения переходных металлов представляют собой сложный класс неорганических веществ, которые привлекают все большее внимание исследователей. Основные успехи, достигнутые в кластерной химии, в последние годы, связаны в первую очередь с открытием большого числа новых оригинальных соединений с необычными структурами. В последнее время интенсивно развивается новое научное направление - спинтроника, в котором используются преимущества как энергонезависимой магнитной памяти, так и быстродействующих электрических систем обработки информации. В связи с этим большое внимание уделяется поиску и созданию новых магнитных материалов, в которых сосуществуют магнитные, электрические и оптические свойства, связанные с особенностями их кристаллического упорядочения и электронно-зонного строения. Магнитные полупроводники, претерпевающие фазовые переходы металл - диэлектрик и магнитные фазовые переходы как по температуре, так и по концентрации, являются перспективными материалами. К числу таких материалов можно отнести тонкие покрытия, полученные в системе рений-селен-медь. Исследование проводилось из сернокислого раствора, содержащего селенистую кислоту, перренат калия и медь хлористая. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. Для исследования морфологии пленок на платиновой и медной подложках поверхность электрода была исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM7600F при различных увеличениях, а также соответственно была подвержена элементному анализу с помощью детектора Oxford X-MAX 50. Сканирование образца проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении ~15 кЭв. Установлено, что на поверхности электрода наблюдаются агломераты, в основном, состоящие, преимущественно, из сферообразных частиц средним размером ~20-25 нм. Рентгенодифракционный анализ полученных пленок проводился на установке ДРОН-5 при Cu K α -излучении. Основываясь на полученных результатах рентгенографического исследования, мы можем допустить, что синтезированные нами (селен содержащие) тонкие покрытия рений-медь-селен представляет собой микросфероиды, которые имеют ядра, состоящие из оксида рения с кристаллической структурой. Анализ ЭПР спектров показал, что порошки характеризуются магнитными свойствами с различными g-факторами. Особенностью спектра ЭПР исследуемых порошков является его асимметрия. Отметим также, что с уменьшением размеров фракции в спектре поглощения возникают дополнительные линии. Наличие в составе нанокompозита рения, для которого характерна незаполненность внутренних электронных d-оболочек атомов и, следовательно, нескомпенсированность спинов, обуславливает его специфические магнитные свойства. Действительно, было установлено, что образец Re-Cu-Se обладает ферромагнитными свойствами, поскольку его ЭПР-спектр представляет собой два интенсивных синглета.

1. Салахова Э.А. Электрохимическое осаждение тонких пленок системы рений-селен, Неорганические материалы, Москва, (2003) 39, 142-146
2. Salakhova E.A.. "The electrochemical production of thin films of rhenium chalcogenides". Monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, Saarbrücken, 2014, 108c.
3. Naor. A., Eliaz N., et al. electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. Journal of electrochemistry Society, 2010, 157(7), D422-D427.

ОКИСЛЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ РЕНИЙ-ТЕЛЛУР-МЕДЬ

*Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф.,
Ханкишиева Н.Н., Талыблы И.А.*

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
elza_salahova@mail.ru

В связи с интенсивным исследованием и все большим практическим применением полупроводниковых соединений чрезвычайно актуальна задача разработки научного метода синтеза новых полупроводниковых покрытий с заранее заданными свойствами. Тонкие покрытия халькогенидов рения – наиболее перспективный материал для преобразователей солнечной энергии. Благодаря своим уникальным свойствам: высокому коэффициенту поглощения, ширине запрещенной зоны, обеспечивающей возможность преобразования солнечного света в фототок - халькогениды рения могут найти широкое применение для изготовления солнечных тонкопленочных элементов. Цель работы состояла в установлении окисления термической реакционной способности тонких покрытий рений-теллур-медь, полученных из солянокислых электролитов электрохимическим способом.

В данной работе исследовано окисление и термическая реакционная способность сплавов рений-теллур-медь. Микроструктура частиц была характеризована сканирующим электронным микроскопом (SEM) и рентгеновской дифракцией (XRD). Термограмма снималась на приборе NETZCH STA 449F3A-0835 дерифатогрефе, при интервале температуре 20-900°C, 10°C/мин. Частицы нагревали от комнатной температуры до 900° С при разных скоростях нагрева от 2 до 30 К / мин в присутствии воздуха. Полный процесс окисления сплава характеризуется тремя экзотермическими и двумя эндотермическими реакциями, а реакционные пути до 900°C. Окисление рения протекает по линейно-параболическому механизму. Это можно объяснить, по-видимому, образованием плотной пленки на начальных стадиях процесса окисления и небольшим приращением удельного веса образца. Окисление сплавов протекает по более сложному механизму. Здесь играет роль такие факторы как, растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, природа компонентов составляющих сплав, их сродство к кислороду, свойства оксидной плёнки, нарушение в кристаллической структуре, температура, концентрация и др. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. С ростом температуры, независимо от состава, наблюдается увеличение скорости окисления. Первый экзотермический эффект фиксируемый в термограмме при температуре 95-100, отвечает удалению гигроскопической и непрочной связанной водой. А второй экзотермический эффект фиксируется при температуре 250-280 который наверняка отвечает окислению рения. При температуре 300-400 С виден резко- выраженный третий экзотермический эффект в термограмме, который связан, наверное, с кристаллизацией первоначального аморфного сплава рений-теллур-медь.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Саргисян С.А.¹, Маргарян К.С.², Саргсян Т.С.², Агаджанян И.Г.¹

¹Национальный политехнический университет Армении, Армения

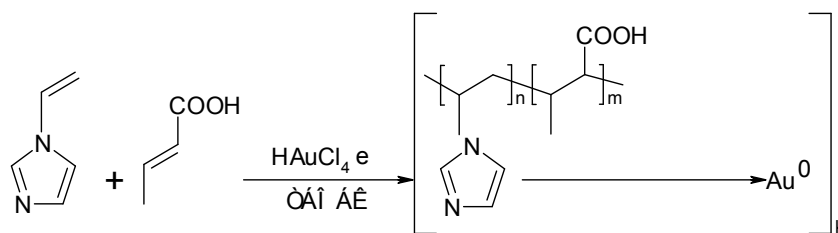
²Ереванский Государственный Медицинский Университет им. М. Гераци, Армения
artsar86@mail.ru

В настоящей работе обсуждаются, результаты электрохимического синтеза металлополимерных композитов и покрытий на чисто железном и стальном электродах, при совмещении процесса электрохимической иницированной (со)полимеризации винилимидазола (ВИМ) с кротоновой кислотой (КК) и катодным выделением металлов.

Нами показано, что при электролизе водных или водно-этанольных растворов ВИМ и КК или их смесей при различных соотношениях в присутствии $HAuCl_4$ и в некоторых случаях хитозана формируются наноккомпозиты и наноккомпозитные покрытия с содержанием золота, преимущественно в присутствии инициатора перексидного типа, например 4-третбутилперокси-4-оксобутиновой кислоты (ТБОБК), потенциал электровосстановления которого близок к потенциалам выделения металлов.

В ИК спектрах полученных наноккомпозитов, обнаружена серия полос поглощения в областях $628, 680, 915 \text{ см}^{-1}$ – плоскостные деформационные колебания имидазольного кольца; $1080, 1285, 1430, 1540 \text{ см}^{-1}$ – скелетное колебание гетерокольца.

Интенсивная полоса в ИК-спектрах при 1710 см^{-1} , свидетельствует о том, что в сополимерах карбоксильная группа КК находится в неионизированной форме. При переходе от сополимеров к наноккомпозитам с наночастицами золота видно, что количество неионизированных карбоксильных ($-COOH$) групп существенно снижаются и при этом появляются новые полосы поглощения при 1575 см^{-1} характерные валентным колебаниям карбоксилат-аниона ($-COO^-$). Исчезновение полосы поглощения $-C=C-$ связи винильной группы при 1650 см^{-1} свидетельствует о протекании сополимеризации с раскрытием двойных связей. Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что образуется композит следующего строения.



Синтезированные пленки с включением золота имеют сиреневую окраску, что подтверждает наличие в них золота.

Наличие в полимерной матрице частичек золота подтверждено визуально, а также по данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Анализ полученных данных показал, что при увеличении в водной мономерной композиции концентрации $HAuCl_4$, размер выделяющихся в композите и в пленке частиц золота возрастает. Получено, что при концентрации $1,2 \text{ ммоль/л}$ золотохлористоводородной кислоты наибольшее количество частиц золота имеет радиус около 50 Å , тогда как при концентрации $2,5 \text{ ммоль/л}$ этот показатель достигает примерно 65 Å .

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОТХОДОВ АЭС С БОРНЫМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ

Седнева Т.А., Иваненко В.И., Беликов М.Л., Корнейков Р.И.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru.

Из жидких радиоактивных отходов, образующихся на АЭС, самыми сложными для переработки являются высокосолевые нитратные растворы Na и K, содержащие соли борной кислоты. После дезактивации их выпаривают и переводят в водорастворимый плав, складирование которого возрастает. Полная переработка таких отходов отсутствует.

Известная разработка утилизации подобных отходов [1], включает ряд операций: упаривание, кристаллизацию образовавшегося борсодержащего концентрата, его отделение от маточного раствора, растворение, ультрафильтрацию полученного раствора, пропускание его через ионселективный фильтр, упаривание до 80-250 г/л H_3BO_3 и кристаллизацию кислоты. Выход H_3BO_3 составляет не более 84%. Способ предусматривает регенерацию только H_3BO_3 с недостаточной степенью извлечения и не избавляет от значительного количества захораниваемых отходов. По другому методу [2] после сложной обработки кислых и щелочных борсодержащих отходов раствор, содержащий 20-25 г/л Na_3BO_3 подвергают электродиализу в трехкамерном электролизере с катионо- (МК) и анионообменными (МА) мембранами с получением растворов 0,1-60 г/л H_3BO_3 и 150 г/л NaOH. При его реализации происходит частичная регенерация только H_3BO_3 и NaOH, а высокосолевым маточный раствор по-прежнему пополняет захораниваемые отходы. Невысокая концентрации получаемых продуктов ограничивает возможность их повторного использования.

Авторами исследован процесс мембранного электродиализа и установлены особенности поведения компонентов типичных борсодержащих нитратных растворов Na и K, примерно содержащих, г/л: 50-180 Na^+ , 20-90 K^+ , 0.03-0.05 Co^{2+} , < 0.01 Fe^{2+} , 0.1-3 Ca^{2+} , 140-530 NO_3^- , 2-25 Cl^- , SO_4^{2-} , 1-60 H_3BO_3 , 5-22 ТрБ. Так, наличие ионов Ca^{2+} приводит к накоплению в МК нерастворимых соединений Ca, а амфотерные свойства H_3BO_3 определяют миграцию продуктов ее ионизации в электрическом поле у поверхности ионообменных мембран как через МК в щелочной католит, так и через МА в кислый анолит, вследствие чего невозможно получение каких-либо кондиционных продуктов.

В результате разработана технология утилизации сложных по составу жидких отходов АЭС с получением широкого ассортимента продуктов, в том числе H_3BO_3 в виде товарного продукта, а также концентрированных растворов азотной кислоты и щелочных растворов, пригодных для повторного использования в технологическом цикле АЭС [3]. В ее основе лежит предварительное выделение из раствора бората Ca с его последующим переводом в раствор и отделением от Ca с получением чистой кристаллической H_3BO_3 (ГОСТ 18704-78, марка «А») и гипса CaSO_4 . Очищенный таким образом маточный раствор подвергают электродиализу в трехкамерном электродиализаторе с анионо- и катионообменными мембранами с получением концентрированных растворов до 700 г/л HNO_3 и щелочи до 500 г/л NaOH+KOH, соответствующих по содержанию примесных элементов ГОСТ Р 53789-2010 и ГОСТ 2263-79.

1. Пат. 2012076 РФ, 1994.
2. Пат. 7323613 США, 2008.
3. Пат. 2652978 РФ, 2018.

ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНОЛОГИИ РЗЭ

Седнева Т.А., Тареева О.А., Беликов М.Л., Локишин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

При «сорбционной конверсии» апатитового концентрата с использованием сульфокатионита в Na^+ или K^+ -форме проблема повторного использования фосфатного раствора в обороте связана с удалением из него Na и/или K, а также примесных ионов F, Cl, Ca, Sr, Al, Ti, РЗЭ и т.д. Электродиализная очистка фосфорной кислоты, примерного состава, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$: 121.6 Na_2O , 30550 K_2O , 6.57 MgO , 2339 CaO , 76.9 SrO , 230 Al_2O_3 , 105.9 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 17.7 TiO_2 , 121 Fe_2O_3 , 3.5 MnO , 1.5 ThO_2 , 0.2 UO_2 , 24.6 SiO_2 , 251850 P_2O_5 , 190 F от анионов и катионов в трехкамерном электродиализаторе с анионо- и катионообменными мембранами по схеме: + (Pt) H_2O , HF, HCl ||**МА**|| фосфатный раствор ||**МК**|| NaOH , KOH H_2O (Ti) – показала возможность практически полного извлечения Na и K в католит с образованием в нем соответствующих щелочных растворов, но в анолит образующего в нем H_3PO_4 при этом мигрирует всего около 55% P в виде HPO_4^- . При этом очистка фосфорной кислоты средней камеры от сопутствующих примесей недостаточно глубока, в т.ч. и от F^- (табл.1), а на МК замечено нежелательное кальция в виде гидроксилапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Таблица 1. Доля компонентов (отн.%), извлечённых в католит и анолит из фосфатного раствора

$\tau, \text{ч}$	Na	K	Mg	Ca	Sr	Al	Ti	Mn	Fe	ΣTr	Th	U	P_2O_5	F
4	97.1	84.1	37.9	75.1	88.3	24.8	41.5	45.8	42.7	65.6	41.2	41.1	33.9	59.8
6	99.99	99.4	92.3	95.7	95.7	51.2	60.9	90.0	45.0	90.2	65.6	59.7	55.2	67.5

В связи с наблюдаемым дисбалансом электромиграции в католит Na^+ , K^+ и в анолит HPO_4^- (преимущественного продукта диссоциации фосфатов) а также с вышеуказанными проблемами было решено электродиализной очистке подвергать предварительно очищенный раствор (в т.ч. примерно до $100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ Ca и $30 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ F) в двухкамерном электродиализаторе по схеме: + (Pt) фосфатный раствор ||**МК**|| NaOH , KOH H_2O (Ti) –.

При этом вместе с Na и K из очищаемой кислоты в католит мигрируют от 20 до 60% примесных катионов. Минимальной миграцией в католит характеризуются уран (2.9%), торий (3.89%), титан (5%) и железо (4.4%). Однако, с учетом низкой исходной концентрацией примесных элементов, суммарно не превышающей $1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, после удаления 95-98% K и/или Na и большей части примесей получают чистую H_3PO_4 (табл. 2). Одновременно в католите концентрируются чистые щелочи до содержания $100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH и/или KOH .

Таблица 2. Параметры электромембранной рекуперации H_3PO_4 из очищенного фосфатного раствора в двухкамерном электродиализаторе с мембраной МК-40.

№ п/п	Исходное содержание в анолите			Условия электродиализа		Извлеч. Na и/или K, %	Содержание в католите, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$		ВТ, %
	H_3PO_4 , %	Na, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	K, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	i , $\text{А}/\text{дм}^2$	$V_a : V_k$		NaOH	KOH	
1	34.6	20.3	-	5	1 : 0.5	95,61	67,63	-	31
2	34.7	18.9	-	15	1 : 0.3	95,69	104,93	-	20
3	34.4	-	25.4	10	1 : 0.4	95,09	-	87,16	24
4	34.5	-	21.2	5	1 : 0.3	94,93	-	97,2	22

Очищенная кислота может быть использована повторно. Перспективность разработанного метода может быть оценена исходя из потребности использования рекуперированных объемов H_3PO_4 и щелочей.

ВОЗМОЖНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Тарасова Н.В.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
tarnv82@mail.ru

Электрохимическое осаждение медных покрытий на поверхность стальной подложки при использовании сульфатных электролитов сопровождается формированием покрытий, характеризующихся плохой адгезией и неравномерностью толщины осаждаемого материала, что обусловлено процессами контактного обмена в системе железо – медь [1]. Одним из методов решения данной проблемы является осаждение меди периодическими токами различной формы [2], что позволяет получить однородные медные покрытия с хорошей адгезией. Поэтому цель данной работы состояла в исследовании возможности получения нанокристаллических медных покрытий путем осаждения из сульфатных электролитов в условиях импульсной поляризации.

Осаждение медных покрытий осуществляли на поверхность стали 08Ю из сульфатного раствора при плотности тока в импульсе от 0,035 до 0,053 А/см² с продолжительностью импульса и паузы между импульсами 1-10 с по схеме, предложенной ранее в работе [3].

Гальваностатическая поляризация стали 08Ю при плотности тока в интервале от 0,018 до 0,053 А/см² показала, что равноосные кристаллиты с размером 10 мкм формируются при плотности тока не менее 0,035 А/см². Поэтому использование режимов импульсной поляризации с плотностью тока в импульсе менее указанного значения является нецелесообразным. Зависимость размера кристаллита от продолжительности импульса при $i_{\text{имп}}=0,035$ А/см² можно представить уравнением $d=0,11 \times \tau_{\text{имп}}+1,9$ ($[d]=[\text{мкм}]$, $[\tau_{\text{имп}}]=[\text{с}]$), которое свидетельствует о сложности получения нанокристаллического состояния при $i_{\text{имп}}=0,035$ А/см². Увеличение плотности тока в импульсе от 0,035 до 0,053 А/см² сопровождается уменьшением размера кристаллита до 2 мкм, что коррелирует с результатами работ [3, 4]. При этом зависимость размера кристаллита от плотности тока в импульсе при $\tau_{\text{имп}}=\tau_{\text{п}}=1$ с характеризуется уравнением $d=-52,1 \times i+4,0$ ($[d]=[\text{мкм}]$, $[i]=[\text{А/см}^2]$), из которого следует что прогнозируемый размер кристаллита 500 нм можно получить при плотности тока в импульсе 0,07 А/см² и $\tau_{\text{имп}} = \tau_{\text{п}} = 1$ с. Математическая обработка хронопотенциограмм импульсного периода показала, что скорость изменения электрохимического потенциала при наложении внешней катодной поляризации в течение первых 20-80 с увеличивается от 1 до 10 мВ/с при увеличении плотности тока в импульсе от 0,035 до 0,053 А/см². Что обусловлено формированием первого монослоя покрытия в течение первых 10-40 циклов импульсного периода, последующая стабилизация электрохимического потенциала через 30-150 циклов обусловлена процессами роста покрытия.

Таким образом, по результатам исследования возможностей наноструктурирования медных покрытий путем импульсного осаждения из сульфатных электролитов, рекомендуемые режимы осаждения для получения размера кристаллита не более 500 нм составляют: $\tau_{\text{имп}}=\tau_{\text{п}} \leq 1$ с, $i_{\text{имп}} \leq 0,053$ А/см².

1. Ившин Я.В., Шайхутдинова Ф.Н., Сысоев В.А. // Электронная обработка материалов. 2017. №53(4). С. 20.
2. Михедова Е. В., Черник А.А., Жарский И.М. // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2012. №3. С. 13.
3. Тарасова Н.В. // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2018. Т. 9. №1. С. 19.
4. Ван Д.Л., Ву Ю.К., Жон Ч.Ю., Жан В.К., Ли М.Ч., Шен Ж.Н. // Электрохимия. 2009. Т.45. №3. С. 310.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(р-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА

Тесакова М.В.¹, Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Влияние параметров электроосаждения рассмотрено для потенциостатического (при потенциале +2 В) и потенциодинамического режимов (ЦВА со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с) и осаждения с использованием двух фоновых солей: ТВАР и ТВАНФР. Влияние параметров электролиза на электрополимеризацию порфиринов рассмотрено на примере 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина. Изучение процесса электроосаждения проводилось с использованием электрохимического кварцевого микробаланса.

Эффективность электроосаждения несколько больше в потенциодинамическом режиме, при этом пленка образуется более рыхлая. Фоновый электролит не оказывает существенного влияния на процесс электроосаждения. Отсутствие пиков на ЦВА, полученных на Pt электродах, говорит о том, что материал электрода оказывает существенное влияние на процесс осаждения и еще раз подтверждает предположение о том, что пленка образуется только на чистой поверхности электрода, а рост цепи полимера не происходит.

Количество электронов, участвующих в процессе электрополимеризации, приведено в таблице 1. При замене фоновой соли число электронов, участвующих в процессе, практически не изменяется. При использовании в качестве фоновой соли ТВАР процесс электрополимеризации протекает при меньших значениях потенциала (таблица 1), что способствует процессу электроосаждения.

Таблица 1. Число электронов в реакции электрополимеризации (z), потенциал пика процесса электрополимеризации (E_{OX}), прирост массы (Δm_1) и толщина пленки (h_1) в потенциодинамическом режиме, прирост массы (Δm_2) и толщина пленки (h_2) в потенциостатическом режиме.

материал	z	E_{OX} , В	Δm_1 , мкг	Δm_2 , мкг	h_1 , нм	h_2 , нм
поли- $H_2T(4-OHPh)P$, полученная из этанола с ТВАР	21	1.21	2.5	2.0	80	25
поли- $H_2T(4-OHPh)P$, полученная из этанола с ТВАНФР	22	1.29	2.8	2.0	80	25

Для всех исследуемых пленок, полученных в разных режимах и с использованием различных фоновых солей, поверхность образована сферическими глобулами размером около 100 нм. Микронеровности поверхности составляют 10-20 нм. На рис. 6 приведены АСМ-изображения для пленки, осажденной в потенциодинамическом режиме с ТВАР. Изображения остальных пленок очень схожи с изображением, представленным на рис. 6. Этим методом нами определены толщины пленок, полученные значения представлены в таблице 1.

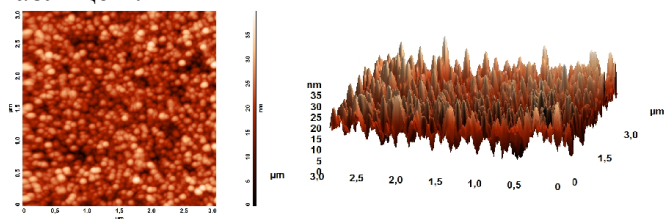


Рис. 1. АСМ изображения поверхности полипорфириновой пленки, полученной из раствора этанола с ТВАР в потенциодинамическом режиме: а – режим топографии, б – 3 D изображение поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ МАГНЕТИТ - ВОДНАЯ СРЕДА

Хоришко Б.А.¹, Иванова О.В.¹, Кизим Н.Ф.¹, Немов В.А.²

¹Новомосковский Институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

bhorishko@rambler.ru

²ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», Хабаровск, Россия

Знание закономерностей взаимодействия в системе магнетит (Fe_3O_4) – водная среда актуально в связи с созданием универсальной теории пассивности сталей, существованием проблем коррозии, катализа, разработки малорастворимых электродных материалов, оптимизации технологических процессов: выщелачивания руд, травления окарины, удаления оксидно-гидроксидных отложений с технологического оборудования.

Анализ адсорбции компонентов различных водных растворов на активных центрах магнетита (Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; O^{2-}) проведён на основе принцип ЖМКО Пирсона. Он показал, что основными адсорбатами являются молекулы воды и ионы, образующиеся при её диссоциации. Закономерности взаимодействия в системе изучены рентгенофазовым, квантовохимическим, потенциометрическим, гравиметрическим, потенциостатическим и термодинамическим методами при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном давлении.

Исследовались образцы поликристаллического плавленого оксида Fe_3O_4 близкого к стехиометрическому составу и монокристалл магнетита в водных средах с $\text{pH} = 0,3 - 14$, содержащих различные комбинации катионов щелочных металлов и анионов различных неорганических и органических кислот.

Согласно рентгенофазовому исследованию в поверхностном слое магнетита накапливается кислород и катионные вакансии в пределах гомогенности оксида. Состав поверхностного слоя меняется от исходного до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит). Известно, что этот слой имеет объёмный заряд и является твердофазной частью ДЭС магнетитового электрода. Анализы водной среды, потенциометрические исследования и рентгенофазовый анализ поверхности магнетита позволили провести термодинамическое моделирование и получить концептуальную модель взаимодействия в исследуемой системе. Она включает два основных процесса:

1. – квазиобратимый, потенциалопределяющий обмен фаз по кислороду ($E_{\text{ст}}$):
 $(\text{O}^{2-})_{\text{т}} \leftrightarrow (\text{O}^{2-})_{\text{ж}}$;
2. – необратимый обмен фаз по ионам железа (коррозия):
 $(\text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+})_{\text{т}} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+})_{\text{ж}}$.

Квантовохимическим моделированием взаимодействия установлено возможность образование химических связей протонов с анионной и катионной подрешётками магнетита. Прочность образующихся комплексов составляет – 202 и

- 117 кДж/моль, соответственно. Это дает основание рассматривать степень восстановления протонов в составе оксида более высокой, чем в составе молекул воды и позволяет предполагать вероятность перехода протонов в оксидную фазу. Существующие градиенты концентрации и электронной плотности, размерный фактор и объёмный заряд указывают на перемещение протонов вглубь поверхностного слоя. При этом происходит изменение энергетического состояния анионной и катионной подрешёток оксида и выравнивание активности потенциалопределяющих частиц, - $(\text{O}^{2-})_{\text{т}}$ и $(\text{O}^{2-})_{\text{ж}}$.

Результаты потенциостатических исследований вблизи стационарного потенциала ($E_{\text{ст}}$) свидетельствуют об идентичности частиц, переходящих границу раздела фаз и обратимости этого процесса, идентифицируя его как интеркаляцию.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НА АЛЮМИНИИ ФОСФАТ-МОЛИБДАТНЫХ ПЛЕНОК, ПРОНИЦАЕМЫХ ДЛЯ ВОДОРОДА

Хуссейн Хуссейн Али, Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ, Энгельс, Россия

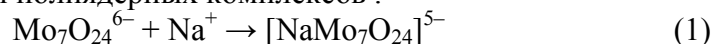
Hussein-2010@mail.ru

В последнее время значительный научный и практический интерес представляет металлгидридный метод, основанный на использовании технологии направленного изменения концентрации дефектов в структуре металла или сплава и, соответственно, управления кинетикой сорбции водорода и сорбционной емкостью сорбирующего материала по водороду путём электрохимического модифицирования по методу катодного внедрения.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния плотности тока катодного восстановления полиядерных молибдатных комплексов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ на алюминии из растворов фосфорной кислоты.

Использование методов гальваностатических E, t -кривых, бестоковой хронопотенциометрии и оптической микроскопии, анализ литературных данных позволили сделать заключение, что при катодной обработке алюминиевого электрода в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей катодного тока $0,01 - 10 \text{ мА/см}^2$ происходит адсорбция полимолибдат-ионов и последующее образование в адсорбированном слое оксидов молибдена промежуточной валентности: $\text{Mo (VI)} \rightarrow \text{Mo (IV)} \rightarrow \text{Mo (II)}$ и двойного оксида $\text{MoO} \cdot \text{AlO}_2$, имеющих каркасное строение, обеспечивающее свободное перемещение катионов щелочного металла и водорода.

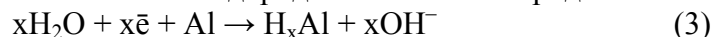
При введении в раствор добавки фосфорной кислоты H_3PO_4 (1 моль/л) равновесие реакции образования полиядерных комплексов



сильно смещается вправо и концентрация мооядерных комплексов MoO_4^{2-} , HMoO_4^- , H_2MoO_4 (соответственно NaMoO_4^- и Na_2MoO_4) не превышает 1–3 %. Образующиеся свободные катионы Na^+ под действием градиента концентрации мигрируют в глубь электрода и на границе с металлическим Al участвуют в реакции образования фазы внедрения по вакансионному механизму:



При потенциалах отрицательнее -1В в водных растворах возможно образование гидридов алюминия и накопление водорода в объеме электрода :



Сравнение хода E, t кривых в растворах Na_2MoO_4 и его смеси с H_3PO_4 показывает, что с увеличением количества новой фазы на электроде, достигающий максимального значения, к концу опыта снижается, величина и характер изменения $E_{\text{Б/Т}}$ после опыта указывает на протекание процесса обмена ионами (молибдата) на границе между электродом и раствором, исходное, до поляризации, значение $E_{\text{Б/Т}}$, достигает постоянного значения

Это нашло подтверждение и в характере изменения морфологии поверхности, сопоставление полученных данных позволяют сделать вывод, что определяющую роль в формировании поверхностного слоя играет структура полимолибдатных и полифосфат молибдатных комплексов при их электрохимической адсорбции на титановом электроде.

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА ДЛЯ ВЫСОКОЙ МОДЫ

Чайка М.С., Ершова Т.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
chajka@mail.com

Широкие возможности гальванопластики, связанные с точным воспроизведением мельчайших подробностей предметов, начиная с формы и заканчивая текстурой поверхности, позволяют использовать ее для изготовления различных художественных изделий и произведений искусства. Высокую моду неспроста приравнивают к искусству. Мода в одежде – это образ, который сочетает различные элементы: костюм, прическа, аксессуары, украшения. Изменения в моде происходят очень быстро, но некоторые тренды в той или иной степени могут закрепиться и присутствовать на протяжении нескольких сезонов. Один из таких трендов – это использование мотивов кружевного плетения и вышивки. Не проходящая популярность кружева заложена, возможно, в его кажущемся несовершенстве – в отсутствии фона, ажурности. В аксессуарах для костюма, обуви, сумках, широко используется кружево, выполненное совсем из нетипичных материалов – полимера, металла, композита, дерева и др. Кружевное полотно машинного плетения, имитирующее фламандское кружево ручной работы, стало прообразом декоративной металлической вставки для такого аксессуара как сумка-клатч. Было принято решение использовать демократичную прямоугольную форму клатча и контрастирующий выскателый декор, в виде металлической вставки – имитации плотного кружевного плетения. Такая интеграция позволяет использовать данный аксессуар для вечернего образа, выхода в свет и, одновременно, не усложнит повседневный гардероб. Для воплощения данной идеи наиболее подходящим способом изготовления является метод литья по выплавляемым моделям.



Сохранить уникальность кружевного плетения возможно на этапе создания модели, то есть тогда, когда будет заложено формирование будущей фактуры поверхности. С этой целью при изготовлении модели-эталона использовали приемы гальванопластики. На пропитанное воском и графитированное кружево необходимого размера, формы и рисунка электролитически наносили слой меди из сернокислого электролита. Для защиты меди от окисления и повышения твердости поверхности дополнительно наносили небольшой слой никеля. В дальнейшем использовали известную технологическую схему литья по выплавляемым моделям: с полученной указанной выше способом металлизированной мастер-модели, снимали негативную резиновую форму, используя при этом каучуковую модельную резину Castaldo, которая дает превосходные результаты. Для получения восковой выплавляемой позитивной модели был выбран восковой модельный состав 2364 Magna-Jet, который обладает высокой твердостью, малой усадкой, ровно заполняет резиновую форму. Выплавляемые модели собирали на «елку» и формовали её для изготовления литейной формы. Каркас клатча прямоугольной формы был выполнен методом гибки из тонкой листовой латуни.

В данном проекте использование металлизации при изготовлении модели-эталона обеспечило высокие параметры точности поверхности. Готовая металлическая вставка сохранила всю графику плетения кружева, его фактурность, объемные выступы и углубления узора, тщательность проработки мелких деталей. Традиционное плетеное кружево раскрылось в новом качестве, став к тому же полностью практичным. Таким образом, приемы гальванопластики позволяют воплощать интересные нетривиальные задумки по созданию сложнорельефных, фактурных поверхностей в металле.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РОДИРОВАНИЕ В ДИЗАЙНЕ ЮВЕЛИРНЫХ УКРАШЕНИЙ

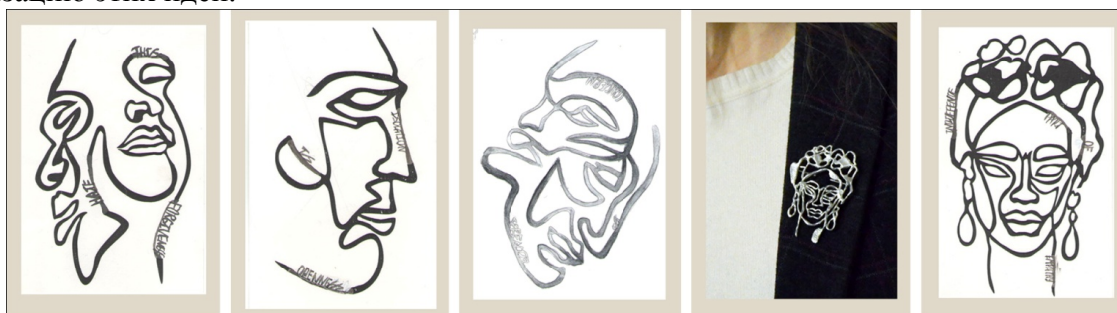
Чайка М.С., Шибачев Б.А.

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

Ювелирная мода в настоящее время в узком смысле – это огромное разнообразие ювелирных украшений обладающих зачастую однотипным обезличенным дизайном, и в широком смысле – это индивидуальность, предоставляющая возможность самовыражения, тесная взаимосвязь с человеком, с его имиджем и самоощущением.

На протяжении последних сезонов общие тенденции стилей одежды формируются вокруг естественности. Отсюда сложные и многогранные образы, смешения стилей, многослойность, свободный крой, одежда оверсайз, демонстрирующая удобство. Ювелирные аксессуары, дополняющие такой «активный» непринужденный образ, лаконичны, не перегружены декоративным объемом. Они не приковывают к себе внимание, а помогают в целом создать гармоничную картину.

Коллекция брошей «Эмоции» - это коллекция ювелирных аксессуаров, которая продолжает данную тенденцию, транслируя одновременно глубокие социальные идеи. Каждая брошь – абстрактная композиция, в которой угадывается лицо-маска. Она подкрепляется текстовым слоганом, например: «hate this forgiveness» («ненависть - это прощение»). Это своего рода призыв к самовыражению. Маска – это та часть нашего сознания, которая обращена в социум. Основная идея коллекции - показать, что мы можем побороть внутренние негативные эмоции, если не будем бояться показывать настоящих себя. Дополнение костюм (одежду) брошью из данной коллекции можно рассматривать как реализацию этих идей.



Роль металла в коллекции основная. Серебро за счет своих физико-химических, эксплуатационных и экономических свойств, имеет ряд преимуществ для реализации художественного замысла. Цветовое решение брошей лаконично – привязано к собственному благородному цвету серебра и последующему родиевому покрытию. Аксессуар, выполненный в технике литья по выплавляемым моделям позволяет передать мягкую фактуру поверхности броши, которая напоминает плавные движения текстильной ленты. Отливки полученные в результате литья обладают высоким качеством поверхности требующие минимальной механической обработки. Для того чтобы подчеркнуть графичный серебристо-серый оттенок серебра и придать дополнительную защиту металлу от потемнения на поверхность броши электролитически наносится слой родия из сульфатного электролита. В результате цвет изделия приобретает насыщенный серебристо-белый цвет. Покрытия получаемые из предложенного электролита отличаются сравнительно низкими внутренними напряжениями, что позволяет продлить срок эксплуатации. Родиевые защитно-декоративные покрытия обладают высокой отражательной способностью, которая имеет большое значение для придания высоких декоративных качеств художественному изделию.

В данной работе общая стилистическая направленность поддерживается простым колористическим решением, которое обеспечило применение такого металла как серебро и усиление декоративных качеств за счет нанесения родия.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Шейн А.Б., Кичигин В.И.

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

Реакция выделения водорода (РВВ) – одна из наиболее изучаемых электрохимических реакций. Поиск электродных материалов для катализа РВВ ведется длительное время, и перспективными в качестве электрокатализаторов являются интерметаллические (ИМС) и металлоподобные соединения.

Несмотря на относительную простоту РВВ выяснение механизма этой реакции даже на чистых металлах часто вызывает затруднения. Среди факторов, усложняющих интерпретацию кинетических исследований РВВ, можно назвать следующие: а) высокая чувствительность кинетики РВВ к составу материала электрода и к деталям подготовки поверхности электродов; в) легкость проникновения адсорбированного водорода в материал электрода; г) трудность катодного восстановления оксидов, существенно влияющих на кинетику РВВ, на некоторых переходных металлах; б) очень близкие закономерности кинетики стадий разряда и электрохимической десорбции и др. При оценке электрокаталитической активности сплавов и ИМС в РВВ следует учитывать не только присутствие разнородных атомов металлов на поверхности электрода, но и возможное влияние продуктов взаимодействия поверхности электрода со средой. В целом, данные о связи каталитической активности соединений с их составом являются фрагментарными и очень неполными; данный вопрос требует дальнейшего изучения.

В наших работах [1-4] показана эффективность использования метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) для исследования катодных процессов на ИМС и металлоподобных соединениях. Эффективность метода ЭИС связана, прежде всего, с его способностью разделения кинетики различных стадий, составляющих суммарный электрохимический процесс, благодаря тому, что релаксация, обусловленная различными элементарными стадиями, проявляется на разных участках частотного диапазона в соответствии с характерными временами этих стадий. Если импеданс измерен в очень широком диапазоне частот, он содержит всю информацию, какую можно собрать о системе с помощью малоамплитудных методов, а измерение электрохимического импеданса в различных точках поляризационной кривой позволяет полностью охарактеризовать границу раздела и провести сопоставление с моделями. Изучение зависимости импеданса от электродного потенциала является одним из наиболее эффективных способов определения механизма и кинетических параметров исследуемого процесса.

Показано, что при использовании данного метода можно определить тип изотермы адсорбции атомарного водорода, определить вероятный маршрут РВВ, установить наличие стадии абсорбции водорода (в том числе при кинетическом контроле реакции абсорбции водорода (РАВ), когда эквивалентная схема не отличается от эквивалентной схемы для РВВ без РАВ), во многих случаях можно рассчитать константы скорости стадий РВВ.

1. Kichigin V.I., Shein A.B. // *Electrochim. Acta*. 2014. V.138. P. 325.
2. Kichigin V.I., Shein A.B. // *Electrochim. Acta*. 2015. V.164. P. 260.
3. Kichigin V.I., Shein A.B. // *Electrochim. Acta*. 2016. V.201. P. 233.
4. Kichigin V.I., Shein A.B. // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V.830-831. P. 72.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Шеин А.Б., Пантелеева В.В., Полковников И.С.

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

Одним из наиболее эффективных методов защиты металлов от коррозионного разрушения является применение ингибиторов. Этот способ, как правило, не требует сложного аппаратного оформления, может быть использован на новом или уже бывшем в эксплуатации оборудовании. К настоящему времени известно большое количество ингибиторов коррозии для различных сред, однако, поиск и разработка новых эффективных ингибирующих композиций остается актуальным.

Особый интерес представляет установление взаимосвязи между структурой органических соединений, их адсорбируемостью на защищаемом металле и защитным действием. В настоящее время широкое применение для изучения механизма защитного действия органических ингибиторов находит метод импедансной спектроскопии, позволяющий получать информацию о кинетике электродных процессов, об адсорбции и механизме действия ингибитора, о влиянии пленок продуктов коррозии и др.

Методом импедансной спектроскопии изучены адсорбция и защитные свойства трех производных тиадиазола на стали 3 из растворов 5 и 15% H_2SO_4 и в 10% HCl . Установлены ряды изменения адсорбируемости и защитного действия в зависимости от структуры соединений. Предложены эквивалентные электрические схемы, определены численные значения параметров схем при различных концентрациях соединений. Рассчитаны степень заполнения поверхности электрода исследованными соединениями при потенциале коррозии.

В качестве ингибиторов коррозии исследовали следующие производные тиадиазола в диапазоне концентраций $c_{инг}$ (0,01 – 0,2) г/л: (Е)-N,N-диметил-4-[(5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин (соединение 1), (Е)-5-{[4-(диметиламино)бензилиден]амино}-1,3,4-тиадиазол-2-тиол (соединение 2), (Е)-N,N-диметил-4-[(5-(фуран-2-ил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин (соединение 3).

Установлено, что исследованные соединения в растворах 5% и 15% H_2SO_4 проявляют ингибиторный эффект по отношению к коррозии стали Ст3; защитный эффект соединений повышается с ростом концентрации и в растворе 5% H_2SO_4 при $c_{инг} = 0,2$ г/л составляет 82, 91 и 58% для соединений 1, 2 и 3 соответственно. В растворе 15% H_2SO_4 при $c_{инг} = 0,2$ г/л защитный эффект равен 75, 95 и 56% для соединений 1, 2 и 3 соответственно. При замещении тиольной группы (соединение 1) на фуран (соединение 3) и бензольное кольцо (соединение 2) в молекулах исследованных производных тиадиазола защитное действие снижается.

В растворе 10% HCl защитное действие исследуемых соединений ниже.

Найдено, что степень заполнения поверхности Ст3-электрода соединениями с увеличением концентрации повышается и составляет (0,84-0,97) и (0,66-0,98) при $c_{инг} = 0,2$ г/л для растворов 5% и 15% H_2SO_4 соответственно; при этом выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра.

Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего исследования производных тиадиазола в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-43-590419).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

<i>Белкин П.Н.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	5
<i>Будков Ю.А.</i> МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ ПОЙССОНА-БОЛЬЦМАНА С ЯВНЫМ УЧЕТОМ ПОЛЯРИЗУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ В КОНТЕКСТЕ ТЕОРИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ	6
<i>Дикусар А.И.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ. АНОМАЛИИ СОСТАВА, СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ	7
<i>Парфенюк В.И.</i> ПОЛИПОРФИРИНЫ В РЯДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ	8
<i>Фишигойт Л.А.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА	9
<i>Янилкин В.В.</i> ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	10

УСТНАЯ СЕССИЯ

<i>Белова В.С., Носков А.В., Балмасов А.В., Прияткин Г.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ	11
<i>Волков С.С., Аристархова А.А., Китаева Т.И., Тимашев М.Ю., Толстогузов А.Б., Трухин В.В., Кочуров А.А., Пузевич Н.Л.</i> АППАРАТНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СОСТАВА ВНЕШНЕГО МОНОАТОМНОГО СЛОЯ ПОВЕРХНОСТИ	12
<i>Волков С.С., Николин С.В., Китаева Т.И., Кузнецов И.Ю.¹, Сучугов Б.Н.¹</i> ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА	13
<i>Воропай А.Н., Иванов В.В., Кузьмин И.Н., Иванов С.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА В РАСТВОРЕ КИСЛОТ НА ESR ВАНАДИЙ-КИСЛОТНОГО ПРОТОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА	14
<i>Готеляк А.В.</i> РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ МИКРОТВЕРДОСТИ Fe-W ПОКРЫТИЙ ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	15
<i>Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Вагин К.В., Агафонов А.В.</i> КОМПОЗИТНЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	16
<i>Данильчук В.В.</i> ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Fe-W ПОКРЫТИЙ	17
<i>Зотова Е.М., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М.</i> ИОНОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-1-МЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД	18
<i>Камышева К.А., Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ И ФТОРИД-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	19
<i>Караблева С.С., Дьяков И.Г., Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Тамбовская М.И.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АНОДНОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АЗОТИРОВАННОЙ СТАЛИ	20

<u>Князев А.В., Сибилева С.В., Лешко С.С., Чесноков Д.В.</u>	21
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ	
<u>Кокорекин В.А., Старосотников А.М., Бастраков М.А., Петросян В.А.</u>	22
ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С-Н СВЯЗИ АРЕНОВ – ЭФФЕКТИВНЫЙ И ВОСТРЕБОВАННЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИХ МОДИФИКАЦИИ	
<u>Кокорин М.С., Базанов М.И., Березина Н.М., Семейкин А.С.</u>	23
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ	
<u>Корякина С.Р., Воронина А.П., Кусманов С.А., Силкин С.А., Тамбовский И.В.</u>	24
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ СТАЛИ ПОСЛЕ ЕЕ ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО НАГРЕВА	
<u>Кочергин В.К., Комарова Н.С., Коткин А.С., Манжос Р.А., Кривенко А.Г.</u>	25
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАЗДЕЛЕНИИ РЕАКЦИОННЫХ ЗОН АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ	
<u>Кривенко А.Г.</u>	26
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР	
<u>Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М., Вагин К.В., Агафонов А.В.</u>	27
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И МОНТМОРИЛЛОНИТА К10	
<u>Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М., Савичева А.Д.</u>	28
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ Al_2O_3 -ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА СТАЛИ 08 кп	
<u>Кузнецова А.С., Мехряков А.Я., Волков С.В.</u>	29
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОДЕКАНДИОНАТА ДИАММОНИЯ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ	
<u>Кузнецова А.Ю., Титов А.Н., Суслов Е.А.</u>	30
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭДС НА ПРИМЕРЕ ДИСЕЛЕНИДОВ ТИТАНА	
<u>Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.</u>	31
РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ «ЗЕЛеноЙ» ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНочНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<u>Кулаковская С.И., Куликов А.В., Свиридова Л.Н., Стенина Е.В., Рябенко А.Г., Золотухина К.В.</u>	32
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ 2,5-ди-Ме-ПИРАЗИН-ди-N-ОКСИДА – МЕДИАТОРА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА И ОДНОСТЕННЫХ И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	
<u>Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Белов Р.Д., Бесчетникова К.И., Сокова Е.В., Белкин П.Н.</u>	33
СНИЖЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ АНОДНЫМ ПОЛИРОВАНИЕМ	
<u>Ликризон Е.В., Строгонов А.А., Яковец И.В.</u>	34
ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТРОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИМПУЛЬСАМИ МИКРОСЕКУНДНОГО ДИАПАЗОНА	

<u>Лягаева Ю.Г., Руденко А.О., Вдовин Г.К., Медведев Д.А.</u> РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЦЕПЕЙ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ	35
<u>Максимова А.А., Березина Н.М.</u> ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ BF_2 -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ	36
<u>Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г.</u> ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА ОКСИДОВ КОБАЛЬТА С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ СТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ПЛАЗМЫ	37
<u>Марыгина Ю.И., Протасова И.В., Калужина С.А.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ МАЛЕАТ-ИОНА	38
<u>Набатчиков А.В., Рогачёв В.Д.</u> ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ САМОРАЗРЯДА АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ И ЕГО КОМПЕНСАЦИИ ИСТОЧНИКОМ ТОКА НА ОСНОВЕ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ	39
<u>Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.</u> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАЗМЕР ИХ ЧАСТИЦ	40
<u>Петросян В.А., Лялин Б.В.</u> НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ АНОДНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ АМИНОГЕТАРЕНОВ В АЗОГЕТАРЕНУ	41
<u>Попова В.А., Короткова Е.И.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ NO-МЕТАБОЛИТОВ В НАДКЛЕТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ МАКРОФАГОВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	42
<u>Руднев В.С., Васильева М.С., Килин К.Н., Лукиянчук И.В.</u> РОСТ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ WO_3 И MnWO_4 НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ ПЭО СЛОЕВ НА ТИТАНЕ	43
<u>Руднев В.С., Кабанов В.В., Недозоров П.М., Яровая Т.П.</u> ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИТОВ АЛЮМИНИЙ/СТЕКЛОТКАНЬ	44
<u>Рыжков Н.В., Нестеров П.В., Николаев К.Г., Скорб Е.В.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГРАДИЕНТЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОТОНОВ ДЛЯ ЛОГИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ИОНТРОНИКЕ И ИНФОХИМИИ	45
<u>Саева Н.С., Расковалов А.А.</u> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ВАНАДИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАТРИЕВЫХ БОРОВАНАДАТНЫХ СТЕКОЛ	46
<u>Силкин С.А., Алтухова О.Л., Кузнецова Е.А., Большакова Е.А., Морозов С.А.</u> ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ СТАЛИ45 В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	47
<u>Силкин С.А., Корякина С.Р., Алтухова О.Л., Кузнецова Е.А., Скубилова А.Л., Морозов С.А.</u> ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ	48
<u>Тамбовский И.В., Егоров Н.А., Карташова А.А., Кусманов С.А., Силкин С.А.</u> ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ БОРИРОВАННОЙ СТАЛИ	49
<u>Тесакова М.В., Парфенюк В.И.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДОПИРОВАНИЕ ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(p-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА	50
<u>Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Настапова Н.В., Зиганишина А.Ю., Губайдуллин А.Т., Осин Ю.Н., Янилкин В.В.</u> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕДИАТОРНОГО ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА НА ФОРМУ И РАЗМЕРЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	51

<u>Филимонова Ю.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.</u> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА	52
<u>Филиппов Л.А., Князев А.В., Лобзов П.Ю., Чернавский П.А., Филиппова С.Е.</u> МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ФОСФОРом	53
<u>Христунова Е.П., Дорожко Е.В., Короткова Е.И.</u> ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИТЕЛ К ВИРУСУ КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	54
<u>Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ LiAsF_6 В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ-N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД	55
<u>Шабалина А.В., Шарко Д.О., Готовцева Е.Ю.</u> ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДНК-АПТАМЕРАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ	56
<u>Шарко Д.О., Корсакова Д.Р., Шабалина А.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ СИСТЕМАХ	57
<u>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Мокрецов Н.Е.</u> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С НИКЕЛЕМ И ЦИНКОМ ИЗ РАСТВОРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТ	58
<u>Шибяев Б.А., Донцов М.Г., Балмасов А.В.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ	59
<u>Янказев А.В., Пузевич Н.Л.</u> ВОЗДЕЙСТВИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В АРКТИКИ НА АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ МОТОВЕЗДЕХОДОВ ПРИ ДЕСАНТИРОВАНИИ	60

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

<u>Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Дикусар А.И.</u> ОСОБЕННОСТИ ВЫРАВНИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЛЮКОНАТНЫХ И ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ	61
<u>Галанин С.И., Груздева Л.А.</u> ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНОПЛАСТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ	62
<u>Галанин С.И., Жирова Т.И.</u> ГАЛЬВАНОПЛАСТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПЛАСТИКИ	63
<u>Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Иваику С.Х., Сидельникова С.П.</u> ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ УСТРОЙСТВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	64
<u>Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Шабанов А.К., Андреев А.В., Михайлов И.В., Шашкова Т.М.</u> ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА АУ/РРУ	65
<u>Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Храмова А.В.</u> ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНАТОВ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА С КОМБИНИРОВАННЫМ РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ	66
<u>Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Храмова А.В.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА В ГАЛОГЕНИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	67
<u>Григорьева П.И., Румянцева К.Е.</u> ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СОЗДАНИИ ШТАМПОВАННЫХ ЗНАЧКОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЭМАЛИРОВАНИЕМ	68

<u>Дегтярь Л.А., Жукова И.Ю., Капашева Н.Х.</u> АНАЛИЗ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ДИБОРИД ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА НИКЕЛИРОВАНИЯ	69
<u>Калугин Л.Е., Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ТИТАНА И МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА	70
<u>Карфидов Э.А., Никитина Е.В.</u> ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРАТНОВОЛНОВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ МОРФОЛОГИИ МЕДНОЦИНКОВОГО СПЛАВА В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ	71
<u>Конарев А.А.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ ГИДРОКСИДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ХЛОРИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ	72
<u>Конарев А.А., Тихонова Т.В., Ларсен Е.И.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУБСТАНЦИИ ФЛЮОРЕСЦЕИНА НАТРИЯ	73
<u>Коржов А.Н., Лоза С.А., Дмитриева К.С., Романюк Н.А.</u> РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОМЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ	74
<u>Коржов А.Н., Лоза С.А., Дмитриева К.С., Демина О.А., Романюк Н.А., Смышляев Н.А.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ	75
<u>Крючкова А.Е., Румянцев К.Е.</u> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОПРАВЫ ДЛЯ ОЧКОВ	76
<u>Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А., Больших А.О., Цыбин О.И.</u> ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ В АММИАЧНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	77
<u>Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Ефремов В.В.</u> ЛЕГИРОВАНИЕ ОКСИДОМ БОРА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON	78
<u>Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Цветов Н.С.</u> ОКСАЛАТНЫЙ ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ	79
<u>Кухтин П.А., Марыгина Ю.И., Протасова И.В.</u> НАВОДОРОЖИВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО Ni,Zn-СПЛАВА, ОСАЖДЕННОГО В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	80
<u>Лисянский Л.А., Евреинова Н.В.</u> ПОЛУЧЕНИЕ КЭП НИКЕЛЬ-ДНА ИЗ СУЛЬФАТНО-СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	81
<u>Макрушин Н.А., Гартман В.Л., Дульнев А.В., Замуруев О.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Ермаков А.И.</u> МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ	82
<u>Макрушин Н.А., Гартман В.Л., Замуруев О.В., Дульнев А.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.</u> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ	83
<u>Нафикова Н.Г., Калужина С.А., Санина М.Ю.</u> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛООВОГО ПОТОКА НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЮ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ	84
<u>Никитина Е.В., Карфидов Э.А.</u> КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ NiO-Li ₂ O В РАСПЛАВЕ LiCl-Li ₂ O В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА	85
<u>Осипова В.П., Осипова А.Д., Половинкина М.А., Великородов А.В., Берберова Н.Т.</u> РЕДОКС СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА	86
<u>Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Ибрагимова К.Ф., Магеррамова А.Д., Ханкишиева Н.Н.</u> СИНТЕЗ НАНО ПОКРЫТИЙ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ	87

<i>Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф., Ханкишиева Н.Н., Талыблы И.А.</i>	88
ОКИСЛЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ РЕНИЙ-ТЕЛЛУР-МЕДЬ	
<i>Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г.</i>	89
НАНОКОМПОЗИТОВ ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ	
<i>Седнева Т.А., Иваненко В.И., Беликов М.Л., Корнейков Р.И.</i>	90
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОТХОДОВ АЭС С БОРНЫМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ	
<i>Седнева Т.А., Тареева О.А., Беликов М.Л., Локишин Э.П.</i>	91
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНОЛОГИИ РЗЭ	
<i>Тарасова Н.В.</i>	92
ВОЗМОЖНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ОСАЖДЕНИЯ	
<i>Тесакова М.В., Парфенюк В.И.</i>	93
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(р-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА	
<i>Хоришко Б.А., Иванова О.В., Кизим Н.Ф., Немов В.А.</i>	94
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ МАГНЕТИТ - ВОДНАЯ СРЕДА	
<i>Хуссейн Хуссейн Али, Попова С.С.</i>	95
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НА АЛЮМИНИИ ФОСФАТ-МОЛИБДАТНЫХ ПЛЕНОК, ПРОНИЦАЕМЫХ ДЛЯ ВОДОРОДА	
<i>Чайка М.С., Ершова Т.В.</i>	96
ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА ДЛЯ ВЫСОКОЙ МОДЫ	
<i>Чайка М.С., Шибаев Б.А.</i>	97
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РОДИРОВАНИЕ В ДИЗАЙНЕ ЮВЕЛИРНЫХ УКРАШЕНИЙ	
<i>Шеин А.Б., Кичигин В.И.</i>	98
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	
<i>Шеин А.Б., Пантелеева В.В., Полковников И.С.</i>	99
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	

Французская компания Bio-Logic SAS (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; 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**



Разработка и производство конденсаторов



оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы

K50-15, K50-17, K50-27, K50-37, K50-68, K50-74, K50-76, K50-77, K50-80, K50-81,
K50-83, K50-84, K50-85, K50-86, K50-87, K50-88, K50-89,
K50-90, K50-91, K50-92, K50-93, K50-94, K50-95 (чип)

объемно-пористые танталовые конденсаторы

K52-1, K52-1M, K52-1БМ, K52-1Б, K52-9, K52-11, K52-17, K52-18, K52-19,
K52-20, K52-21, K52-24

оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы

K53-1A, K53-7, K53-65(чип), K53-66, K53-68(чип), K53-71(чип),
K53-72(чип), K53-74(чип)

оксидно-полупроводниковые ниобиевые конденсаторы

K53-4, K53-52, K53-60

ионисторы

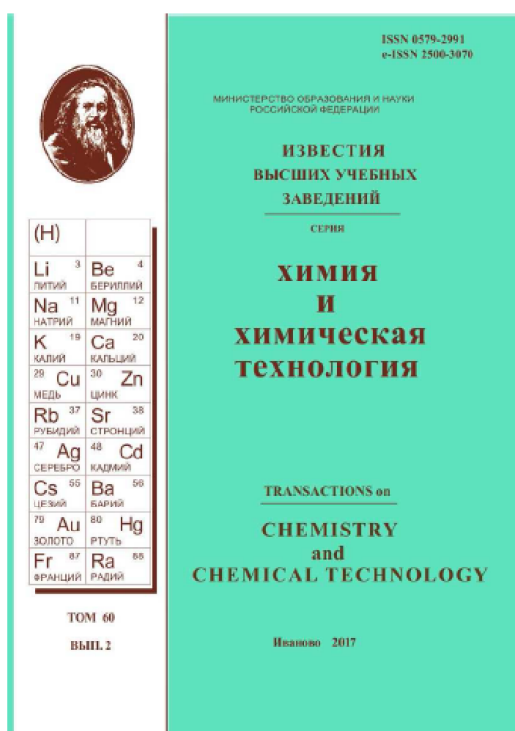
K58-20, K58-21

Россия, 427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул, ул. Калинина, 3

Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53

e-mail: elecond@elcudm.ru, <http://www.elecond.ru>

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2008



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**»

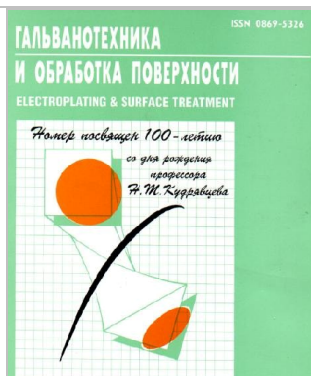
Адрес редакции: пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000

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



Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» в печатном виде выпускается с 1992 года.

В журнале публикуются материалы, связанные с электрохимическими и химическими методами обработки поверхности изделий, с защитой металлов от коррозии, с проблемами экологии и ресурсосбережения гальванического производства. Также в нашем журнале вы сможете найти информацию о предстоящих конференциях, семинарах и выставках, о новых книгах и многое другое.

Журнал имеет широкую читательскую аудиторию. Расширенные рефераты всех опубликованных статей переводятся на английский язык.

Журнал входит в:

- Перечень ВАК (№ 443)
- Российский индекс научного цитирования. Импакт-фактор РИНЦ 2017 = 0,489
- Ulrich's International Periodicals Directory (Title Id: 419193)
- CAS Source Index (CASSI)
- ВИНТИ РАН

Главный редактор: Кругликов С.С., д.х.н., проф. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
Переводчик рефератов на англ. язык **Кругликов С.С.**

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

X МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-15-0

ISBN 978-5-905364-15-0

