

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук"
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
ФГБУН «Институт прикладной химической физики Российской академии наук»
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук»
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. И. Ломоносова»
ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический университет",
Республика Татарстан
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»
ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»
Научный совет РАН по физической химии
Российская академия естественных наук

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

XI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

7 – 11 сентября 2020 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8:544.6 (043.2)

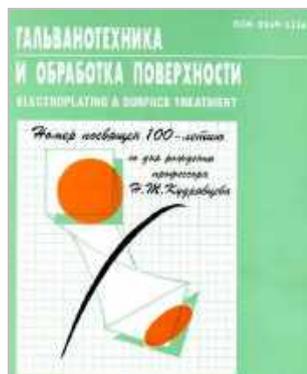
XI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»,
г. Плес, Ивановская обл., 7-11 сентября 2020 г. Тезисы докладов. Иваново:
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2020. - 147 с.
ISBN 978-5-905364-17-4

Редактор: Парфенюк В.И.

Компьютерная верстка: Долинина Е.С.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Информационные партнеры:



Спонсоры конференции



ООО "АКА-ЛОДЖИК"

143405, Московская обл., г.Красногорск, ш.Ильинское, д. 1А

тел. +7969-077-7272

e-mail: akalodgic.ru@gmail.com

www.ilpa-tech.ru



АО "Научно-производственное
предприятие "Исток"
имени А.И. Шокина

**АО "Научно-производственное предприятие "Исток" имени
А.И. Шокина**

141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная ул., д.2а,
корпус 1, комната 65, этаж 2

Наш телефон+7 (495) 465-86-80

E-mail: info@istokmw.ru

<http://www.istokmw.ru/>

ISBN 978-5-905364-17-4

© Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2020

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. Кришталек 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)
Чуловская С.А. (ИХР РАН, Иваново)
Шеханов Р.Ф. (ИГХТУ, Иваново)
Тесакова М.В. (ИХР РАН, Иваново)
Филимонова Ю.А. (ИХР РАН, Иваново)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета:

Проф. Кривенко А. Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)

Члены программного комитета:

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. Валиджич И. (Университет Белград, Сербия)

Проф. Винокуров Е. Г. (РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва)

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

Проф. Галяметдинов Ю. Г. (КНИТУ, Казань)

Проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)

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

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. Кришталик Л. И. (ИФХЭ РАН, Москва)

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

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

Проф. Фомичев В. Т. (ВГАСУ, Волгоград)

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

Проф. Черник А. А. (БГТУ, Минск)

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

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Агафонов А.В.

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

e-mail: epg@isc-ras.ru

Устройства накопления электрохимической энергии находятся в центре внимания исследователей в свете расширения областей применения мобильной техники, в том числе работающей в условиях повышенных температур. Ограничивающим фактором при этом является низкая электрохимическая стабильность водных электролитов и электролитов на основе органических растворителей, имеющих, как правило, низкую температуру кипения и высокое давление паров, легкую воспламеняемость. Указанные негативные характеристики не свойственны ионным жидкостям (ИЖ), которые активно исследуются как потенциальные электролиты, надежно функционирующие при температурах, существенно превышающих 100 °С. Привлекательной является идея создания гибридных твердоподобных электролитных систем, объединяющих свойства ионного проводника и сепаратора (мембраны), предотвращающего короткие замыкания в электрохимических устройствах. Применение ИЖ в комбинации с загустителем позволяет существенно уменьшить текучесть материала с сохранением ионопроводящих свойств. Ионная жидкость включается в пористую неорганическую матрицу, при этом захват ионных жидкостей пористой средой приводит к получению композитов нового типа – ионогелей. Природные слоистые алюмосиликаты рассматриваются как перспективные неорганические нанопористые компоненты ионогелей.

В данной работе представлены результаты комплексных исследований свойств ионогелей на основе ионных жидкостей и глин. Рассмотрено влияние природы аниона и катиона ИЖ (на примере солей 1-бутил-3-метилимидазолия с дицианамид-, трифторметансульфонат- и бис(трифторметансульфонил)имид- анионами, а также солей имидазолия, прирролидиния, приридиния и тетраалкиламмония) и влияние природы глинистого минерала (монтмориллонит К10, бентонит, галлуазит) на структурные характеристики (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия), термические свойства (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия), электрохимическую устойчивость (циклическая вольтамперометрия) и транспортные свойства (кондуктометрия, вискозиметрия) ионогелей. Рассмотрена возможность и условия применения перспективных гибридных ионогелей в качестве электролитов для электрохимических накопителей энергии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12012_мк

ЭЛЕКТРОХИМИЯ sp^3 УГЛЕРОДА

Кривенко А.Г.

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

Допированный алмаз (DD) был введён в качестве электродного материала в электрохимическую практику в пионерских работах [1,2] 80х годов прошлого столетия. По данным базы WoS число публикаций по различным аспектам электрохимии алмазных электродов постоянно растёт и к настоящему времени находится на уровне ~ 500 в год. Можно констатировать, что прогресс в разработке высокоэффективных методов получения допированных алмазов привёл к созданию новой области электрохимии – электрохимии алмазных электродов. Высоколегированный алмаз с содержанием бора $\sim 5 \times 10^{20-21}$ см⁻³ наряду с близкой к металлической проводимостью обладает рядом уникальных особенностей по сравнению с металлическими и sp^2 -углеродными электродами: широкое окно рабочих потенциалов (~ 3.2 В в водном растворе), низкий и стабильный ёмкостный ток, высокая устойчивость в кислой и щелочной среде при больших напряжениях и плотностях тока, биосовместимость и т.д. В настоящее время ассортимент различных вариантов таких электродов весьма обширен и включает алмазные пленки и алмазные нанонити, пористые алмазы, алмазную пену, допированные и недопированные детонационные наноалмазы, причём в качестве допантов наряду с бором используется азот и фосфор. Недавно к ним были добавлены высоколегированные бором электродные материалы нового сорта, так называемые алмазные компакты, представляющие из себя таблетки поликристаллического алмаза получаемые при высоких давлениях и температурах путем превращения графита в алмаз. [3]. Приведенные выше уникальные характеристики и разнообразие номенклатуры обусловили широкое использование алмазных электродных материалов в таких областях как электрокаталитическая деградация загрязняющих веществ, электрохимический сенсинг, суперконденсаторы, биоэлектрохимия, электросинтез. Что касается электрокаталитических применений, то ещё недавно считалось, что sp^3 -углерод не обладает электрохимической активностью по отношению к необратимым реакциям, сопровождающимся внутрисферным переносом электронов, что, по-видимому, является единственным существенным недостатком таких электродов. Представляется очевидным, что преодоление этой проблемы возможно либо путём поверхностной модификации электрода функциональными группами, либо одновременным использованием нескольких допантов обеспечивающих как проводимость алмаза, так и его каталитическую активность. В последнее время с использованием этих подходов опубликовано достаточно много работ по исследованию каталитической активности собственно допированных алмазных электродов, не содержащих на поверхности нанесённых металлов и/или их окислов. В частности, в [4] были продемонстрированы высокие электрокаталитические характеристики восстановления CO_2 до этанола на наноалмазе, легированном бором и азотом. Что касается работ по электрокатализу реакции выделения кислорода на DD электродах, то таких работ немного и все исследования ещё впереди.

Работа по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5.

Список литературы

- [1]. Iwaki M., Sato S., Takahashi K., Sakairi H. // Meth. Phys. Res. 1983 V. 209. P. 1129.
- [2]. Pelskov Y.V., Sakharova A.Y., Krotova M.D., Bouilov L.L. & Spitsyn, B.V. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. P. 19.
- [3]. Pleskov Y.V., Krotova M.D., Elkin V.V., Ekimov, E.A. // El. Acta. 2016. V. 201. P. 268.
- [4]. Liu Y., Zhang Y., Cheng K., Quan X., Fan X., Su Y., Chen S., Zhao H., Zhang Y., Yu H., Hoffmann M.R. // Angewandte Chemie International Edition. 2017. V. 56. P. 15607.

РОЛЬ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Янилкин В.В.

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

Электрохимия оперирует двумя типами процессов, протекающих на границе раздела фаз электрод/электролит: формирование двойного электрического слоя (д.э.с.) и Фарадеевский процесс. Иногда эти процессы осложняются адсорбцией на электроде компонентов редокс-системы, электролита, протеканием химической реакции компонентов редокс-системы с материалом электрода, а также и диспергированием материала электрода. Образование д.э.с. происходит всегда при любых условиях, Фарадеевский же процесс осуществляется только при наличии электрохимически активных субстратов и при достижении потенциалов их электрохимической трансформации. Оба типа процессов находят практическое применение. Образование д.э.с. используется при создании суперконденсаторов, а Фарадеевский процесс для получения различных веществ и материалов, для преобразования энергии в химических источниках энергии (аккумуляторы, топливные и другие элементы). В лабораторной практике Фарадеевский процесс широко применяется для получения наноразмерных частиц, нанокатализаторов, создания молекулярных машин, определения редокс-свойств соединений, электрохимических превращений органических, неорганических, элементоорганических, комплексных соединений, супрамолекулярных и других наносистем. Электрохимических реакций восстановления и окисления реализовано огромное множество и впереди нас ожидает, по-видимому, не меньшее их количество с новыми субстратами. Богатое разнообразие процессов, протекающих на поверхности электродов, в принципе делает разнообразным и функции материала электрода. Со многих точек зрения и прежде всего с точки зрения выбора материала электрода для практической реализации электрохимической реакции важно понимание роли материала электрода в реакции. Есть два типа реакций, в которых выбор материала электрода заранее определен задачами, которые решаются с помощью электрохимии. Это анодное растворение, анодирование и электрохимическое осаждение металлов. Для остальных электрохимических реакций в литературе описаны различные случаи влияния материала электрода. Обобщая обширный материал по этому вопросу, можно сказать, что природа электрода может оказывать влияние и на кинетику, и на потенциал, и на механизм процесса и на выход продуктов электролиза. В то же время в электрохимической практике встречается множество примеров, когда электрод служит лишь инертным датчиком или акцептором электронов и природа электрода не оказывает заметного влияния на электрохимический процесс. В этой связи закономерно возникает вопрос: почему в одних (каких?) реакциях материал электрода играет существенную роль, а в других реакциях (каких?) не проявляется. Связано ли влияние материала электрода только с различной адсорбцией компонентов (каких?) редокс-системы или еще надо учитывать различие в строении д.э.с. (поправка на ψ_1 -потенциал)?

Данное сообщение в основном посвящено поиску ответов на эти вопросы на основе авторского анализа и интерпретации известных литературных данных.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00007).

УСТНАЯ СЕССИЯ

KINETICS OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ALPHA-LIPOIC ACID ENCAPSULATED IN SILICA MATRIXES

Dolinina E.S., Akimsheva E.Yu., Parfenyuk E.V.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo,
Russian Federation
terrakott37@mail.ru

Oxidative damage is considered as a fundamental cause of, or contributor to, various pathological conditions such as cancer, cardiovascular, Parkinson disease and complications associated with diabetes. Alpha-lipoic acid is an important and powerful biological antioxidant that can directly scavenge free radicals and protect cells from oxidative damage. However, the acid is rapidly metabolized and rapidly cleared from plasma and tissues, and the antioxidant effect of its single dose is short-term.

Encapsulation is an economizing approach for creation of sustained release dosage forms which can provide a constant plasma level of the drug, as well as protection of it from oxygen, water, pH changes, light, and other adverse conditions. Therefore, alpha-lipoic acid was encapsulated in silica matrixes with various surface chemistry using sol-gel method. The composites of alpha-lipoic acid with unmodified, methyl modified, amino- and mercaptopropyl modified silica matrixes were synthesized.

The antioxidant activity of free or encapsulated alpha-lipoic acid was evaluated using cyclic voltammetry method (CVA). In this study, the evaluating antioxidant activity is based on the ability of the drug to act as a radical scavenger towards stable free (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (DPPH) radical. The change in the current values of the peaks of redox processes is determined by the change in the DPPH concentration and can be used for estimation of antioxidant activity of the drug. The measurements were performed at 25 °C using an ordinary three-electrode system. A glassy carbon electrode, a platinum wire and a saturated calomel electrode were used as working, counter and reference electrodes, respectively.

To obtain the kinetic curves of antioxidant activity of the alpha-lipoic acid released from the synthesized composites, at appropriate time intervals, samples of release medium were withdrawn and centrifuged at 10,000 rpm to separate silica particles. DPPH solution was added into the supernatant and CVA curves were recorded at potential sweep rate 50 mV/s and after 10 min from beginning of the reaction and the antioxidant activity was calculated from the change in the current value of the DPPH peaks at the initial (I_0) and final (I_f) time:

$$A = I_0 - I_f / I_0$$

The effect of the chemical nature of the silica matrix surface, as well as pH of the release medium (pH 1.6, 6.8, 7.4) in the kinetics of the antioxidant activity of alpha-lipoic acid was elucidated.

The work was supported by Russian Science Foundation, grant N 19-73-00040

REDOX PROPERTIES OF μ -NITRIDO DIMER OF IRON OCTAPROPYLPORPHYRAZINE IN SOLUTIONS AND THIN FILMS

Kudrik E.V.¹, Maiorova L.A.¹, Tyurin D.V.¹, Koifman O.I.^{1,2}, Afanasiev P.³, Sorokin A.B.³

¹ Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

² G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

³ Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), Villeurbanne, France.

e-mail kudrik.evgen@yandex.ru

μ -Nitrido dimer complexes of iron with tetrapyrrole macrocyclic ligands are an unusual class of redox active compounds with unique properties. They capable catalyze oxidation reactions of different organic compounds even such as methane and hexafluorobenzene. Moreover, these macrocyclic diiron complexes can be used for formation of highly ordered Langmuir-Schaefer (LS) films with unusual properties.

Herein, we report the data on electrochemical properties of μ -nitrido dimer of iron octapropylporphyrzine μ -[(OPTAP)Fe]₂N. Comparison data between spectroelectrochemical and spectral properties in solutions and LS films have been presented.

It was shown that electrochemical oxidation of diiron complex lead to relevant changing in UV-Vis spectra. The intensity of the Sore band was decreased and splitting of main bands was observed (fig.1). This spectral behavior is associated with the process of one-electron oxidation of the diiron complex, in which the iron atoms change the oxidation state from formal +3.5 to +4. Additionally, the large red shift (26 nm and 38 nm) of main bands in the film was registered (fig.1, left). Based on data obtained we can conclude that formation of LS film is accompanied by formation of nanoaggregates [1, 2] and one-electron oxidation of the diiron complex.

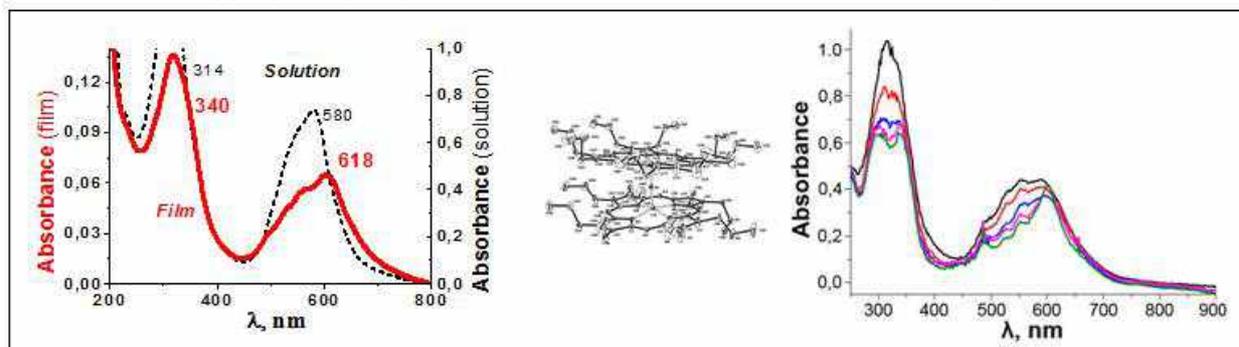


Fig. 1. UV-vis spectra of μ -[(OPTAP)Fe]₂N in hexane and LS film (left). Changes of UV-vis spectrum of μ -[(OPTAP)Fe]₂N in CH₂Cl₂ during electrolysis at 805 mV at -60°C: initial complex (black), after 1 hour (red), after 2 hours (blue), after 4 hours (purple) and after 5 hours (green) (right).

In the report the data on cyclic voltammograms of μ -nitrido dimer and influence of bridge atom nature (O, N, C) on electrochemical behavior of μ -X dimeric octapropylporphyrzine complexes of iron will be presented.

The research was financially supported by Russian Science Foundation (Grant no. 20-12-00175).

References

- [1]. Maiorova L.A., Kobayashi N., Zyablov S.V. et al. *ACS Langmuir*, 2018, 34(31), 9322-9329.
- [2]. Valkova L.A., Glibin A.S., Koifman O.I. *Macrocyclics*, 2011, 4(3), 222-226.

POLYPORPHYRINS IN ELECTROCATALYSIS

*Lutovaz Mitar*¹, *Vishneva Lolita Y.*², *Mokretzov Nikita E.*², *Parfenyuk Vladimir I.*^{2,3}

¹University Union Nikola Tesla, Belgrade, Serbia

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia

³Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia

vip@isc-ras.ru

Although porphyrin polymer systems exhibit reduced carrier transport properties, their excellent diffusion ability and well-known catalytic properties continued to stimulate further research into the use of porphyrin polymer systems as photocatalysts.

The use of porous porphyrin polymeric materials for catalytic applications is very attractive due to their large surface area, strong light absorption and the possibility of simultaneous formation and storage of the product. A number of recent studies have shown the possibility of using organometallic (MOFs) materials as catalysts for various reactions, including photoelectrolysis of water, which, however, require the presence of water-resistant porphyrin MOF structures. Water-resistant TCPP-based MOF porphyrin (tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) (Fig. 1) showed evidence of photocatalytic hydrogen evolution using a sacrificial electron donor (ethylenediaminetetraacetic acid) and an acceptor (methyl viologen) to transfer electrons to a colloidal catalyst based platinum for hydrogen evolution [1]. The quantum yields of the system were low, less than 0.01%, probably due to the inability of donor and acceptor materials to diffuse into the MOF structure of porphyrin.

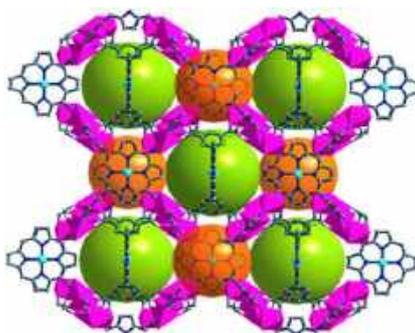


Figure 1. MOF structure of trans-biCPP (gray) coordinated with a variety of metal complexes (purple). Orange and green spheres are used to emphasize cavities available for catalysis.

The limiting factor for this system may be the moderate rate of charge transfer through the MOF structure. To improve the performance of these materials, recently developed systems must also exhibit high charge mobility in order to keep up with the rate of catalysis. As mentioned above, the number and nature of electron-determining groups must be carefully selected when using porphyrins as precursors for the process of electropolymerization in the electrochemical production of polyporphyrin materials. In our works [2] considered the effect of the structure of porphyrin precursors on the processes of film formation and electrocatalytic characteristics of the materials obtained in the reactions of oxygen electroreduction in an alkaline aqueous medium. Reactions of the electrochemical reduction of oxygen in an alkaline medium: four-electron reduction — reaction (I), a series of two-electron reductions — reactions (II) and (III).



According to experimental results obtained by electrochemical reduction of dissolved oxygen in 0.1 M KOH on various surfaces for films deposited from DMSO, the beginning of the electrochemical process, current peak potentials, and half-peak potentials are shifted in the positive

direction in the presence of polyporphyrin films glassy carbon electrode surface. In addition, in the presence of films of both poly-aminophenylporphyrins and the presence of poly-hydroxyphenylporphyrins, increases in oxygen electroreduction currents are observed at low overvoltages (from -0.35 to -0.60 V relative to Hg / Hg₂Cl₂, Cl⁻ (1 M LiCl))

At the same time, in the potential range from -0.6 to -0.8 V, lower current densities are observed on polyporphyrin films than on the initial SU. Analyzing the data obtained, it was taken into account that in alkaline electrolytes oxygen can undergo direct four-electron reduction according to reaction (I) or a series of two-electron reduction processes according to reactions (II) and (III). Two-electron electroreduction often occurs on carbon electrodes. Further, the hydroperoxyl ion can be reduced to water at more negative potentials. The mechanism of catalytic oxygen reduction, as a rule, involves the formation of a mediator complex between oxygen and the catalyst. The configuration and energy parameters of this complex depend on the axial ligands and peripheral substituents.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 17-03-00678.

References

- [1]. Yang X.L., Xie M.H., Zou C., He Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012, 13, 10638–10645.
- [2]. Sergey Kuzmin, Svetlana Chulovskaya; Vladimir Parfenyuk. // Electrochimica Acta 342 (2020) 136064

INFLUENCE OF FILM FORMATION TECHNOLOGY ON THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION AND OXIDATION OF 5,10,15,20-TETRAKIS(4-METHOXYPHENYL)-21H,23H-PORPHINE COBALT(II) AT ITO ELECTRODE SURFACE

*Petrova M.V.¹, Salnikov D.S.¹, Maiorova L.A.¹, Kuzmin S.M.²,
Parfenyuk V.I.², Koifman O.I.^{1,2}, Chastova V.V.¹*

¹Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
e-mail: karljukmaria@rambler.ru

Self-assembly is an effective approach of the formation of highly efficient catalysts. The Langmuir-Blodgett technology allows to produce nanostructured layers and films of organic compounds [1]. In particular, various nanostructures of 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-21h,23h-porphine cobalt(II) (CoTnMPP) were obtained using this technology [2].

Herein, we report the results of comparative study of the electrochemical properties of films consisting 3D nanostructures of CoTnMPP formed using Langmuir-Schaefer technique and films of CoTnMPP formed by solution coating technique. Chloroform was used as the solvent. Both films were studied on the surface of ITO electrodes.

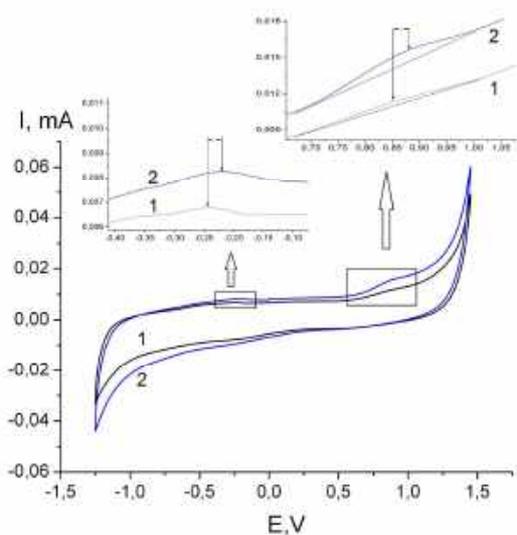


Fig. 1. CVs of CoTnMPP film formed by solution coating technique (1, black) and nanostructured film of CoTnMPP formed by LS technique (2, blue). Anaerobic conditions, silver chloride reference electrode, Pt wire is a counter, sweep speed 20 mV/s.

Cyclic voltammograms (CVs) of both films were obtained in a potassium chloride aqueous solution (Fig. 1). Two reduction waves from 0.2 to -0.5 V (Red 1) and near 0,75 (Red 2) are observed. Two oxidation peaks are in the region about -0.25 V (Ox 1) and 0.85 V (Ox 2). The Red 1/Ox 1 pair corresponds to the $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ redox process. Analysis of literature [3] and experimental data revealed that the Ox 2 is $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + e$.

Irreversibility of Ox 2 processes could be due an intramolecular charge redistribution and/or solvent incorporation into the complexes. Note that the values of Ox 1 and Ox2 of the 3D nanoaggregates film are shifted on 22 mV in positive side relatively the CoTnMPP film (Fig. 1, insets). The shift indicates an easier generation and greater stability of the reduced state of the metal center of nanoaggregates. Both results demonstrate an advantage of porphyrin nanostructures as an electrocatalyst.

The research was financially supported by Russian Science Foundation (Grant no. 20-12-00175, study of films formed by nanostructures) and Ministry of Science and Higher Education of RF (FZZW-2020-0008, study of films formed by solution coating technique).

References

- [1]. Maiorova L.A, Koifman O.I. Chapter 18, pp 701-740 in book: Koifman O.I. et al. «Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds» ed by Koifman O.I. Moscow, 2019.
- [2]. M.V. Karlyuk, Krygin Yu.Yu., L.A. Maiorova et al. *Russian Chemical Bulletin*. 2013, 62(2), 471–479.
- [3]. Mouhieddine G. et al. *RSC Adv.*, 2020, 10, 6900 – 6918.

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF HYDROPHOBIC VITAMIN B₁₂ DERIVATIVE AT THE DIFFERENT ELECTRODES

Salnikov D.S.¹, Maiorova L.A.¹, Kuzmin S.M.², Parfenyuk V.I.², Koifman O.I.^{1,2}

¹Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
e-mail: densal82@mail.ru

Dicyanocobyrinic acid heptamethyl ester termed $(CN^-)_2Co^{3+}$ is hydrophobic vitamin B₁₂ derivative. This metal complex is an effective electrocatalyst of the dehalogenation of organic substrates in non-aqueous media. However, an influence of working electrode materials on the electrochemical behavior of $(CN^-)_2Co^{3+}$ is not discussed in the literature practically. Differences in the electrochemical reduction of $(CN^-)_2Co^{3+}$ at glassy carbon and ITO electrodes are demonstrated in our report. This study is a part of investigations of catalytic properties of vitamin B₁₂ derivatives in solutions and thin films.

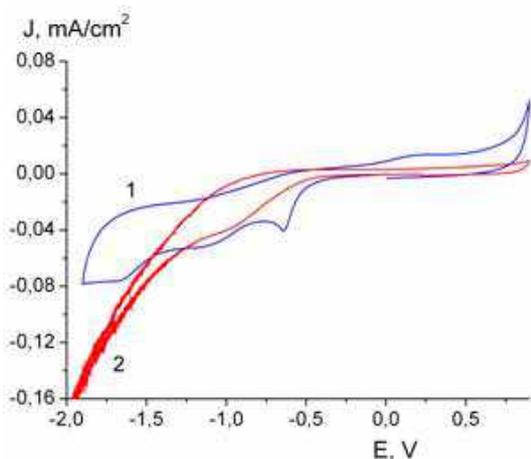


Fig. 1. CV of $(CN^-)_2Co^{3+}$ at glassy carbon (curve 1) and ITO electrodes (curve 2). SCE (1M LiCl) is a reference electrode, Pt wire is a counter

In the first cycle, three irreversible electroreduction peaks at -0.58, -0.98, -1.55 V and two irreversible oxidation peaks at -0.89 and 0.08 V are observed at glassy carbon electrode (Fig. 1, curve 1). The irreversibility of electrochemical stages suggest an absence of equilibrium under experimental conditions and it are explained the participation of cyanide and solvent molecules in the redox behavior of Co^{3+} , Co^{2+} and Co^{1+} . Similar result was published in the paper [1]. The first two peaks (at -0.58 and -0.98 V) are related to the one-electron reduction of $(CN^-)(Solvent)Co^{3+}$ and $(CN^-)_2Co^{3+}$ complexes. Both of chemicals form $(CN^-)Co^{2+}$. One-electron reduction of $(CN^-)Co^{2+}$ (the third peak at -1.55 V) leads to the formation of Co^{1+} and free CN^- . The first oxidation peak (at -0.89

V) corresponds to the oxidation of Co^{1+} and the accumulation of a mixture of $(CN^-)(solvent)Co^{2+}$ and $(CN^-)_2Co^{2+}$ in solution. The second peak (at 0.08 V) corresponds to the oxidation of Co^{2+} species to form $(CN^-)(solvent)Co^{3+}$ and $(CN^-)_2Co^{3+}$.

Two electroreduction peaks are observed at ITO electrode (Fig. 1, curve 2). The first peak (at -0.75 V) corresponds to the reduction of $(CN^-)(Solvent)Co^{3+}$ produced from $(CN^-)_2Co^{3+}$. The product of this reduction is $(CN^-)Co^{2+}$. The second peak (at -1.2 V) associates with the reduction of $(CN^-)Co^{2+}$ to Co^{1+} . In contrast to glassy carbon electrode, electrooxidation of the reduced products are not observed at the ITO electrode up to potential +0.9 V. It was found that films were formed on an ITO electrode surface during the reduction of $(CN^-)_2Co^{3+}$.

The research was financially supported by Russian Science Foundation (Grant no. 20-12-00175)

References

- [1]. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda Current Opinion in Electrochemistry 2018, 8, 24-30.

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АЦИКЛОВИРОМ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИТАХ

Акимиева Е. Ю., Долинина Е.С., Каянова К.А., Корниенко М.С., Парфенюк Е.В.

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

terrakott37@mail.ru

Композиты лекарственных веществ с коллоидным диоксидом кремния являются перспективной основой для создания новых лекарственных форм с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами. Такие композиты могут быть синтезированы золь-гель методом при различных рН синтеза. Так как немодифицированные и органомодифицированные матрицы диоксида кремния содержат кислотные группы, то при различных рН синтеза они могут приобретать различный заряд в результате реакций протонирования/депротонирования или оставаться незаряженными. Заряд матрицы может оказать сильное влияние на взаимодействия лекарственных веществ в композитах, от которых зависят функциональные свойства полученных композитов.

В данной работе золь-гель методом были синтезированы матрицы диоксида кремния (немодифицированные (НМДК) и органомодифицированные (фенил- (ФМДК) и меркаптопропилмодифицированными (МППМДК)) и их композиты с ацикловиром при рН 1.3, 7.0, 10.0 и изучено влияние заряда матриц диоксида кремния на их взаимодействия с ацикловиром. В качестве прекурсора диоксида кремния был использован метасиликат натрия (жидкое стекло). Электрокинетические потенциалы (дзета потенциалы) матриц диоксида кремния при указанных значениях рН были определены на анализаторе Zetasizer Nano (Malvern Instruments, GB). Взаимодействия в синтезированных композитах ацикловир – диоксид кремния были изучены с помощью метода УФ- спектроскопии. Спектры суспензий композитов были сравнены со спектрами ацикловира в растворе с соответствующим значением рН.

Показано, что в отличие от спектра свободного ацикловира, для всех композитов, синтезированных при рН 1.3, исчезает плечо при 273 нм и появляется новая полоса в области 270-274 нм. При этом главная полоса в спектре ацикловира (при 255 нм) смещается в «синюю» область. Полученные результаты объяснены самоассоциацией инкапсулированного ацикловира. Измерения дзета потенциалов матриц диоксида кремния показали, что при формировании композитов при рН 1.3 матрицы диоксида кремния заряжены положительно, и ацикловир находится преимущественно в катионной форме (pK_a АЦ 2.16 и 9.04). Электростатическое отталкивание приводит к тому, что взаимодействие между молекулами АЦ оказывается более энергетически выгодным, чем взаимодействие АЦ с матрицами, что приводит к самоассоциации вещества в этих гибридных материалах. В УФ-спектрах гибридных материалов, синтезированных при рН 7.0 и 10.0, появления новых полос не наблюдается, а главная полоса также проявляет гипсохромный сдвиг. При рН 7.0 матрицы диоксида кремния несут большой отрицательный заряд (ζ потенциал от -20 до -28.5 мВ, Таблица 3) в результате депротонирования кислотных групп, а АЦ существует в нейтральной форме и может образовывать водородные связи с матрицами. Возможно также взаимодействие АЦ с лимонной кислотой, которая являлась компонентом буфера, используемого при синтезе материалов при рН 7.0 и 10.0. Лимонная кислота может препятствовать ассоциации АЦ в гибридных материалах, синтезированных при рН 10.0, когда АЦ и матрицы диоксида кремния заряжены одноименно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00406

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УСТРАНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Балмасов А.В., Донцов М.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
maxdon79@yandex.ru

Алюминий и его сплавы широко используются в машиностроении, авиастроении, приборостроении и космической технике. Так как коррозионная устойчивость и механическая прочность поверхности невысокая, изделия из алюминия и его сплавов подвергают анодированию. Однако после механической обработки (протяжка, вальцевание) на поверхности могут проявляться дефекты, что негативно сказывается на внешнем виде готового изделия. Для устранения таких дефектов можно использовать метод химической обработки поверхности.

Цель работы – разработка растворов химического травления и определение оптимальных параметров для устранения видимых дефектов перед анодированием алюминиевых изделий.

В данной работе проводились исследования влияния химического полирования и травления на устранение видимых дефектов поверхности алюминиевых лыжных палок после их механической протяжки и вальцевания. Предварительные исследования показали, что после механической обработки (вальцевания и протяжки) химическим полированием не удастся устранить видимые дефекты поверхности. После анодирования и окраски отчетливо проявляются раковины и царапины. Лучшие результаты при устранении поверхностных дефектов обеспечивает матовое травление, как в кислых, так и в щелочных растворах.

В щелочных растворах, основным компонентом которых является NaOH, поверхность алюминиевых изделий становится матовой, но видимые дефекты исчезают не полностью. В кислотных растворах, предназначенных для травления и матирования алюминия, содержащих серную, азотную и фосфорную кислоты поверхность матировалась недостаточно, и дефекты также проявлялись, как и после обработки в щелочных растворах. Степень белизны после обработки в растворах, содержащих кислоты, составляет от 40 до 55 %, а в щелочных порядка 60-70 %. Наилучший результат по степени белизны и устранению дефектов был получен в растворе, содержащем фтористый аммоний и сернокислый гидроксилламин. Обработка в таком растворе позволяет формировать на поверхности тонкий слой $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, который при последующем анодировании способствует формированию непрозрачной оксидной пленки, скрывающей дефекты.



Рис. 1. Образец, анодированный после предварительного полирования в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$



Рис. 2. Образец, анодированный после предварительного травления в растворе $\text{NaOH} + \text{NaCl}$



Рис. 3. Образец, анодированный после предварительного травления в растворе $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Балмасов А.В., Донцов М.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
maxdon79@yandex.ru

Формирующиеся поверхностные слои после различных видов подготовительных операций (механических или химических) имеют разные физико-химические свойства и оказывают существенное влияние на структуру и электроизоляционные свойства оксидных пленок после анодирования.

Целью работы является исследование влияния предварительной химической обработки сплава алюминия АД-33 на электрические свойства анодных пленок после анодирования в серной кислоте. Перед анодированием образцы матировали в щелочном (NaOH + NaCl) или кислом ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) растворе, а также химически полировали в фосфорнокислом растворе ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$).

При химическом матировании как в щелочном, так и в кислом растворе на поверхности образуются пористые поверхностные слои гидроксида или фторида алюминия, о чем свидетельствуют работы ряда ученых, в частности, Лукомского Ю. Я. Формирование таких слоев должно влиять на изоляционные свойства и механические характеристики анодных пленок в первые минуты анодирования.

При непродолжительном анодировании, порядка 3 минут, напряжение пробоя предварительно матированных образцов близко к нулю, в то время как у образца, анодированного после химического полирования, уже начинает формироваться плотный резистивный слой. При увеличении времени анодирования наблюдается рост напряжения пробоя. Однако после предварительной обработки во фторидсодержащем растворе после 6 и 9 минут анодирования в ряде случаев напряжение пробоя было равно нулю.

Таблица

Напряжение пробоя ($U_{\text{пр}}$, В) анодированного алюминиевого сплава после предварительной химической обработки в различных растворах

Состав раствора предварительной химической обработки перед анодированием	$U_{\text{пр}}$, В в зависимости от продолжительности анодирования, мин			
	3	6	9	12
NaOH+NaCl	Около 0	80±30	110±20	180±30
$\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	Около 0	100±30	200±30	300±30
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	120±50	350±30	380±30	Выше 400

После анодирования в течение 15 минут, во всех случаях пленка не пробивается при напряжениях до 400 вольт. Выполнение уплотнения в дистиллированной воде незначительно повышает напряжение пробоя после матирования в кислом фторидсодержащем и щелочном растворе, а после предварительного химического полирования напряжение пробоя становится выше 400 В уже после 3 минут анодирования. Это, вероятно, обусловлено тем, что поверхность после полирования имеет существенно меньше дефектов, на ней практически отсутствуют солевые пленки и уже сформирован тонкий слой Al_2O_3 , что и обеспечивает в дальнейшем формирование плотного оксидного слоя с высокими электроизоляционными свойствами.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что наличие солевых слоев перед анодированием алюминиевых сплавов оказывает значительное влияние на электроизоляционные свойства анодных пленок.

РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ РЕГИСТРИРУЕМОГО ПОТЕНЦИАЛА

Белова В.С., Балмасов А.В.

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

Целью исследования являлась разработка режимов электрохимической модификации поверхности электродов для электромиографической диагностики с целью повышения стабильности регистрируемого потенциала. Использование электродов, поверхность которых подвергается только механической обработке, не обеспечивает высокой точности регистрации биопотенциалов вследствие дрейфа измеряемых значений и высокого уровня шумов, искажающих получаемую информацию. При формировании потенциалоопределяющего слоя на рабочей поверхности электродов, предназначенных для инвазивного применения, необходимо, чтобы в составе электролита отсутствовали вредные для человека вещества.

В качестве основного метода модификации поверхности электродов была выбрана анодная электрохимическая обработка. В качестве рабочих электролитов для реализации процесса электрохимической модификации серебра были использованы растворы хлоридсодержащих соединений – хлорида натрия и хлористоводородной кислоты.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: исследование электрохимического поведения серебра в хлоридсодержащих растворах в условиях гальваностатической поляризации; изучение структуры и химического состава поверхностных слоев, формирующихся на электродах в ходе электрохимической модификации; исследование стабильности электродных потенциалов и уровня возникающих шумов после анодной обработки поверхности электродов.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты:

1. Определены режимы анодной обработки поверхности серебра в хлоридсодержащих растворах электролитов, обеспечивающие высокую стабильность электродных потенциалов.
2. Результаты исследования поверхности электродов методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о равномерной структуре поверхностного слоя, формирующегося в ходе анодного окисления серебра, в случае использования в качестве электролита для анодной обработки 0,9 % раствора хлорида натрия.
3. Показано, что концентрические игольчатые электроды для электромиографической диагностики, изготовленные с применением анодной обработки внутреннего элемента, не уступают лучшим зарубежным аналогам. По основным критериям качества, таким как электродный импеданс и уровень допустимых шумов, электроды с поверхностно модифицированным рабочим элементом из серебра не уступают электродам на основе платины и палладия и значительно превосходят электроды с рабочим элементом из коррозионностойкой стали.

Исследование проведено при финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере»

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ BF_2 –ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Березина Н.М.¹, Березин М.Б.², Базанов М.И.¹, Березин Д.Б.¹

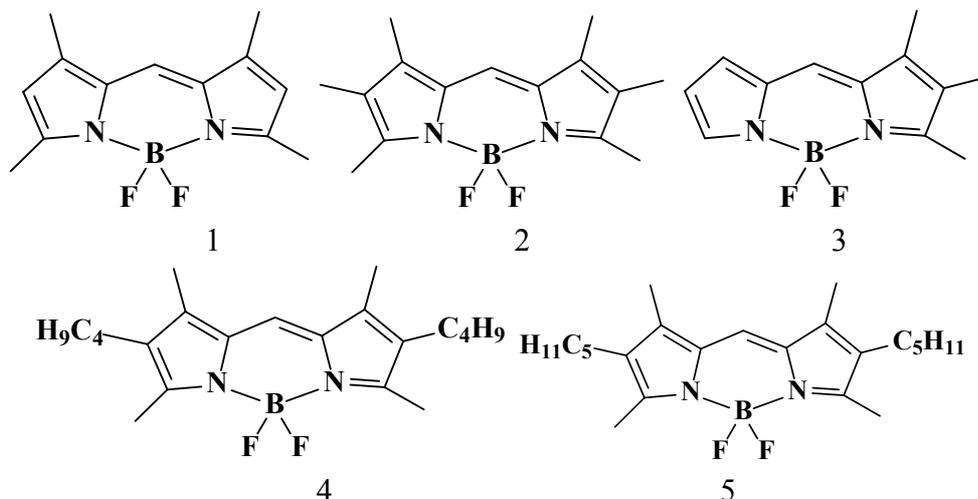
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

sky_berezina@rambler.ru

Одной из актуальных задач современной химии является получение новых материалов, в частности, люминофоров, пригодных для применения в промышленности, лазерной технике, биохимии, молекулярной биологии. Координационные соединения дипирролилметенов с бором(III) являются красителями с совокупностью физико-химических характеристик, необходимыми для эффективного применения в качестве фотосенсибилизаторов, флуоресцентных маркеров и сенсоров, ограничителей интенсивного лазерного излучения и др.

Представлены первые результаты исследования электрохимических превращений 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирролилметена дифторбората (1), 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-2,2'-дипирролилметена дифторбората (2), 3,4,5-триметил-2,2'-дипирролилметена дифторбората (3), 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутил-2,2'-дипирролилметена дифторбората (4), 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диамил-2,2'-дипирролилметена дифторбората (5) в диапазоне потенциалов 0,7...-1,7 В методом циклической вольтамперометрии изучены в щелочном электролите. Оценена активность соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.



В среде аргона для образцов 1, 2 и 5 зафиксированы один процесс электроокисления и три процесса электровосстановления. Образцы 3 и 4 подвергаются трем процессам электровосстановления. Увеличение числа электронодонорных заместителей комплексов дипирролилметена приводит к некоторому уменьшению восстановительной способности соединений по всем стадиям восстановления, что согласуется результатами электрохимических исследований для неводных сред. А увеличение длины алкильных заместителей наоборот приводит к ее росту.

Проведенные исследования электрокаталитической активности комплексов BF_2 -дипирролилметенов в щелочном электролите позволяют сделать заключение о положительном влиянии введения электронодонорных заместителей на процесс электровосстановления молекулярного O_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-03-00153.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Ломова Т.Н.

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

bng@isc-ras.ru

Супрамолекулярные системы на основе макрогетероциклических комплексов могут выступать как фотоактивные компоненты для различных фотовольтаических ячеек [1, 2]. В докладе представлены данные по получению фотоэлектрохимических характеристик Ti|TiO₂ электрода, модифицированного порфириновыми/фталоцианиновыми комплексами (кобальта(II), марганца(III), золота(III)) и супрамолекулярными системами на их основе, содержащими акцепторные лиганды. В качестве акцепторных лигандов использовались зарекомендовавшие себя в фотовольтаике пирролидино-фуллерены C₆₀, C₇₀ и пиридил-функционализированный порфирин золота(III). Исследование донорно-акцепторных систем с фотоиндуцированным переносом электрона, в которых порфирины золота выступают как акцепторы электронов является малоизученным подходом, но успешно реализуемым для получения фотосинтетических систем [3]. Так, порфирины золота являются привлекательными кандидатами в качестве акцепторов электронов в силу нескольких причин, из-за их высокого положительного потенциала восстановления (Au^{III}/Au^{II}) [4], также из-за эффекта тяжелого атома золота его синглетное возбужденное состояние подвергается быстрому межсистемному переходу в триплетное состояние, что вносит вклад в фотоиндуцированные процессы [3].

Модификация Ti|TiO₂ электрода с естественной оксидной пленкой синтезированными донорно-акцепторными системами на основе порфиринов/фталоцианинов позволила определить их фотоэлектрохимические свойства. Значения плотности фототока (j_{ph}) и показатель IPCE^{365nm}, были получены в короткозамкнутой электрохимической ячейке Ti|пленка|0.5 моль/л Na₂SO₄|Pt при облучении образцов светом с $\lambda = 365$ нм. Установлено, что все пленки на основе синтезированных соединений являются фоточувствительными. Выявлено, что введение донорных заместителей, дополнительных хромофоров (карбазольные заместители) на периферию макроцикла улучшает фотоэлектрохимические параметры. Сравнение полученных данных для систем с различными акцепторами (пирролидино-фуллеренами C₆₀, C₇₀, порфирин золота(III)) позволяет выявить зависимости влияния химической структуры на фотоотклик. Важно отметить, что значения j_{ph} выше для донорно-акцепторных систем, чем для отдельных компонентов. Значения IPCE^{365nm} для фуллерен-содержащих систем и для систем, в которых в качестве акцептора электронов выступает порфирин золота(III) соизмеримы. Таким образом, предварительные фотоэлектрохимические испытания показывают перспективу использования порфиринов золота(III) в качестве акцепторных лигандов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1741.2020.3 (фотоэлектрохимические свойства порфиринов кобальта и золота, содержащих донорные алкил- и карбазольные заместители) и РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370023) (фотоэлектрохимические свойства фуллеренсодержащих донорно-акцепторных комплексов). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Список литературы

- [1]. Zhang Q., Sun J., Shang K-X., Liu J-C., Li R-Z., Jin N-Z. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. P. 780.
- [2]. Subbaiyan N. K., Obratsov I., Wijesinghe C. A., Tran K., Kutner W., D'Souza F., // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 8982.
- [3]. Poddutoori P.K., Lim G.N., Vassiliev S., D'Souza F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17., P. 26346.
- [4]. Takai A., Gros C.P., Barbe J.-M., Fukuzumi S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 12160.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И ПИРРОЛИДИНО-ФУЛЛЕРЕНОВ.

Бичан Н.Г.¹, Овченкова Е.Н.¹, Кудрякова Н.О.¹, Мозгова В.А.², Ломова Т.Н.¹

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

bng@isc-ras.ru

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение производных 5,10,15,20-мезо-тетрафенилпорфина (ТРР), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина (ОЕР) и донорно-акцепторных систем с производными фуллерена C₆₀ на их основе. Установлено, что циклические вольтамперограммы (ЦВА) замещенных фуллеренов схожи по форме и показывают три пары пиков, характерные для фуллеро[60]пирролидинов [1]. В ЦВА порфиринов кобальта CoТРР, CoТТРР, CoОЕР, CoР (где ТТРР - (5,10,15,20-(тетра-4-изопропилфенил)порфирин, ОЕР-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин Р - 2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)порфирин) также наблюдаются все характерные пики окисления и сопряженные с ними пики восстановления. Эксперимент для получения ЦВА донорно-акцепторных комплексов порфиринов кобальта с пирролидино-фуллеренами выполнен в условиях соблюдения молярного соотношения в точке эквивалентности в спектрофотометрическом эксперименте титрования. ЦВА диад (Рисунок), по существу представляет собой сумму пиков кобальт(II)порфиринов и фуллеро[60]пирролидинов. Однако анализ значений пиков показывает, что образование донорно-акцепторных комплексов сопровождается сдвигом окислительно-восстановительных потенциалов как фуллеро[60]пирролидина, так и порфирина кобальта, что является еще одним подтверждением образования супрамолекул и наличием в них взаимодействий между π-системой донора и акцептора. Важно отметить, что данные полученные в ходе исследования электрохимического поведения донорно-акцепторных систем в совокупности с квантово-химическими расчетами позволяют подтвердить термодинамическую возможность переноса электрона, что является значимой характеристикой для подобных систем [2].

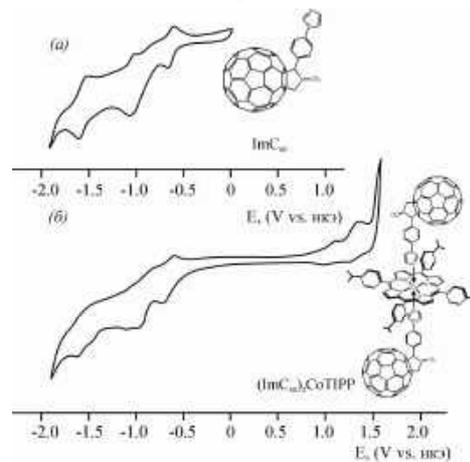


Рисунок. ЦВА ImC₆₀ (C_{ImC60} = 5.2·10⁻⁴ моль/л) (а) и (ImC₆₀)₂CoTTPP (б) в дихлорметане с 0.1 моль/л (n-Bu)₄NClO₄. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370023) (исследования электрохимических свойств фуллеренсодержащих донорно-акцепторных комплексов), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1741.2020.3 (электрохимическое поведение алкилзамещенных металлопорфиринов) и. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Список литературы

- [1]. Troshin P.A., Peregudov A.S., Troyanov S.I., Lyubovskaya R.N. // Rus. Chem. Bull. 2008. V. 57. N 5. P. 887.
[2]. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O., Ksenofontov A.A., Gruzdev M.S., Lomova T.N. // New J. Chem. 2018. V. 42.P. 12449.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(II, III)-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ

Дмитриева О.А.¹, Чиждова Н.В., Тесакова М.В., Мамардашвили Н.Ж., Парфенюк В.И.

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
dmitrievao.a@yandex.ru

В настоящей работе при взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (1) с нитритом натрия в трифторуксусной кислоте синтезированы 5-моонитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (2) и 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (3). Спектрофотометрическим методом исследованы реакции координации 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина, его моно- и три-нитрозамещенных и металлообмена их кадмиевых комплексов с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде. Получены и идентифицированы соответствующие порфирилаты Mn(II) и Mn(III).

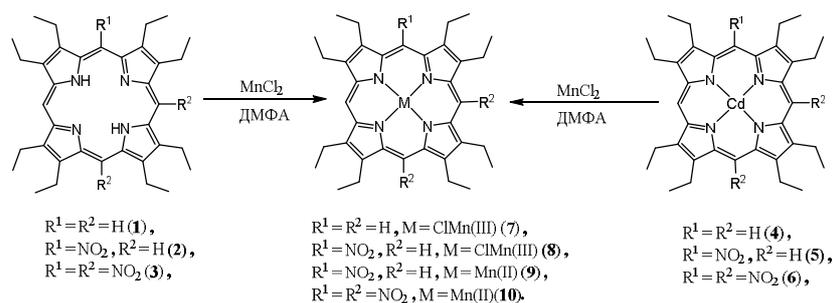


Схема 1.

Исследование электрохимических свойств и определение потенциалов red/ox процессов полученных порфиринов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе дихлорметана (ДХМ). Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Из анализа ЦВА определены потенциалы red/ox процессов. Все потенциалы определялись относительно насыщенного каломельного электрода.

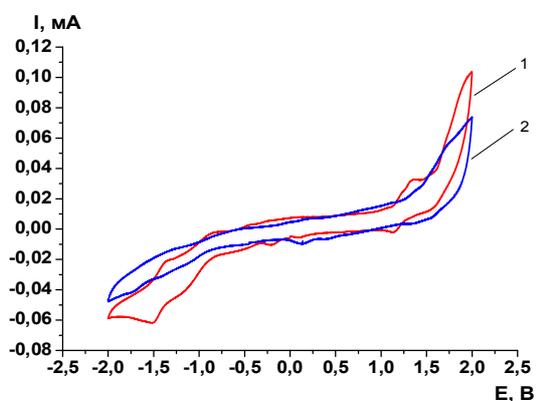


Рис. 1. ЦВА растворов порфиринов в ДХМ: 1 – порфирин (2), 2 – порфирин (3).

Для моно-замещенного порфирина (2) в области отрицательных потенциалов наблюдаются пики процессов восстановления Mn(III)/Mn(II), образования π -аниона и дианиона. В области положительных потенциалов от 1 до 1,5 В расположена пара пиков обратимого окислительного процесса образования π -катиона. Для три-замещенного порфирина (3) пики на ЦВА менее выражены, происходит смещение пиков восстановительных процессов в область положительных потенциалов, что свидетельствует

о большей устойчивости порфирина (2) под действием восстановительных потенциалов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00078 А, в части синтеза кадмиевых комплексов несимметрично замещенных порфиринов и исследования реакции их металлообмена с хлоридом марганца) и Российского Научного Фонда (проект №19-73-20079, в части синтеза Mn-порфиринов и исследования их red/ox свойств).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ Mn(II) / Mn(III) ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ

Дмитриева О.А., Чиждова Н.В., Тесакова М.В., Мамардашвили Н.Ж., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
dmitrievao.a@yandex.ru

Модификация порфиринового макроцикла электроноакцепторными заместителями существенно повышает их электронно-дефицитность, что может быть особенно интересно при создании материалов с увеличенной n-проводимостью. В представленной работе при взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (1) с нитритом натрия в трифторуксусной кислоте синтезирован 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (2). 5,10,15,20-Тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (3) получен по методике, приведенной в [1]. С использованием реакций координации 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина, его ди- и тетра-нитрозамещенных и металлообмена их кадмиевых комплексов с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде получены и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии соответствующие Mn(II) и Mn(III)-порфирины.

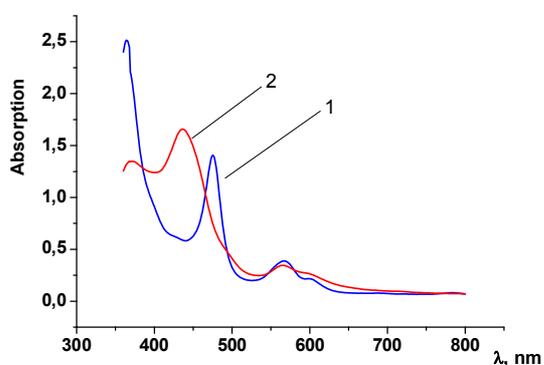


Рис. 1. Электронные спектры поглощения порфиринов: 1 – порфирин (2), 2 – порфирин (3).

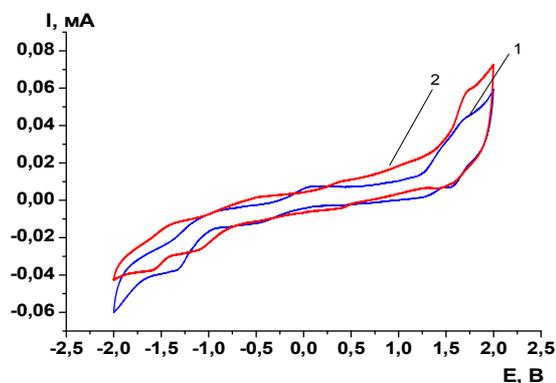


Рис. 2. ЦВА растворов порфиринов в ДХМ: 1 – порфирин (2), 2 – порфирин (3).

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) определены электрохимические характеристики синтезированных Mn-комплексов. Циклические вольтамперограммы записывали для растворов порфиринов (10^{-3} моль/л) в дихлорметане с добавлением фонового электролита (тетрабутиламмония перхлората 0,02 моль/л). Потенциалы red/ox-процессов измеряли относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. ЦВА исследованных комплексов в отрицательной области потенциалов показывают две пары волн обратимых электрохимических процессов. Электрохимия исследованных соединений напоминает электрохимию MnCl(TPP) и других хлормарганцевых порфиринов, при этом в области положительных потенциалов наблюдается один обратимый окислительный процесс.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-43-370001 p_a, в части синтеза кадмиевых комплексов ди- и тетра-нитро замещенных порфиринов и исследования реакции их металлообмена с хлоридом марганца) и Российского Научного Фонда (проект №19-73-20079, в части синтеза Mn-порфиринов и исследования их red/ox свойств).

Список литературы

[1]. Watanabe E. // Tetrahedron. 1975. V. 31. N 11. P. 1385.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ВИСМУТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТО- И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Дубинина О.В., Шабалина А.В., Готовцева Е.Ю.

Национальный Исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
kamchatuska@rambler.ru

Полупроводники со структурой силиката благодаря своим электрическим, механическим, оптическим и другим свойствам нашли широкое применение в пьезотехнике, акусто- и оптоэлектронике. На основании их особых свойств, предполагается, что соединения на основе силикатов висмута потенциально могут применяться в качестве эффективных фотокатализаторов для процесса получения водорода под действием видимого излучения.

Одним из факторов, определяющих возможность применения полупроводника в качестве фотокатализатора, является положение границ валентной зоны и зоны проводимости на энергетической шкале. В связи с этим, изучение электрохимических процессов, которые протекают как на межфазной границе «полупроводник – раствор», так и в объеме полупроводника, является важной задачей.

Одним из методов, позволяющих изучать электрохимические процессы, протекающие между полупроводником и раствором, является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Импедансный дисперсионный анализ позволяет получить информацию о явлениях переноса заряда в объеме полупроводника, процессах рекомбинации/генерации на межфазной границе, в области пространственного заряда и в двойном электрическом слое в растворе. Исследование электрохимических процессов, протекающих на межфазной границе раздела «полупроводник – раствор», а также изучение процессов переноса заряда в объеме полупроводника, является важной составляющей комплексной оценки полупроводниковых свойств материала, используемого для фотокаталического получения водорода.

В работе электрохимические измерения проводились на рабочей станции СНИ 660Е (СН Instruments, США); использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка с рабочим импрегнированным графитовым электродом с нанесенным на его поверхность полупроводниковым материалом (пленка в смеси с непроводящим полимером), хлорид серебряным электродом сравнения (1 М КСl) и платиновой пластиной в качестве вспомогательного электрода. В качестве модельного раствора применяли 5% раствор глицерина (планируемый жертвенный реагент в процессе фотокаталитического получения водорода). Данные СЭИ регистрировали в диапазоне частот 1 – 100000 Гц при определенном значении потенциала разомкнутой цепи. Данные СЭИ для определения значений потенциала плоских зон (E_{fb}) и количества носителей заряда (N_D) в объеме полупроводникового материала регистрировали в диапазоне потенциалов +0.2 до -0,6 В.

Было показано, что для большинства исследуемых образцов на частотных зависимостях действительной и мнимой составляющих комплексного импеданса в области высоких частот процессы переноса заряда определяются объемными свойствами полупроводника, а при более низких частотах большую роль играет процесс диффузии носителей заряда в объеме раствора.

Были рассчитаны положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для изучаемых образцов с использованием величин запрещенной зоны, полученных из спектров поглощения материалов. Положение дна зоны проводимости для всех материалов в изучаемых условиях выше потенциала выделения водорода. Таким образом, у исследуемых материалов на основе силикатов висмута высокий потенциал применения в области фото- и электрокатализа.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект номер 19-73-30026)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА, МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ, pH СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МАТЕРИАЛОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Каянова К.А., Корниенко М.С., Акимшева Е.Ю., Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

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

terrakott37@mail.ru

Коллоидный диоксид кремния и органо-неорганические композиты на его основе широко используются в различных областях жизнедеятельности человека. Для создания новых функциональных материалов очень важно знать заряд поверхности диоксида кремния, характеристикой которого является электрокинетический потенциал (или дзета потенциал), так как он отражает не только стабильность коллоидных систем, но и играет важную роль во взаимодействиях матриц диоксида кремния с различными веществами в композитах.

Хорошо известно, что традиционным способом получения коллоидного диоксида кремния является золь-гель синтез. Наиболее часто используемыми прекурсорами для получения коллоидного диоксида кремния являются метасиликат натрия (или жидкое стекло) (МС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Цель данной работы состояла в выявлении влияния природы прекурсора, модифицирования матрицы диоксида кремния органическими группами, pH синтеза на дзета потенциалы полученных материалов диоксида кремния.

Немодифицированные материалы диоксида кремния (НМДК_{МС} и НМДК) были получены из МС или ТЭОС. Для синтеза органо-модифицированных материалов (фенил- (ФМДК_{МС} и ФМДК) и меркаптопропилмодифицированных (МПМДК_{МС} и МПМДК)) использовались прекурсорные смеси МС+модификатор (5 об. %) или ТЭОС+ модификатор (5 об. %) (в качестве модификаторов использовались органоалкоксисиланы). Материалы были синтезированы при различных pH. Их дзета потенциалы были измерены с помощью анализатора Zetasizer Nano (Malvern Instruments, GB). Были также определены гидродинамические размеры частиц исследуемых материалов. Перед измерениями суспензии частиц обрабатывались на ультразвуковой бане в течение 5 мин для разбивания агрегатов.

На основе полученных результатов можно выделить следующие закономерности:

- все материалы, синтезированные при pH 1.3, в среде с pH 1.3 характеризуются положительными дзета потенциалами; остальные материалы заряжены отрицательно;
- независимо от природы прекурсора, pH синтеза и pH среды измерения, практически для всех материалов величина дзета потенциала (с учетом знака) увеличивается в ряду: немодифицированный < фенилмодифицированный < меркаптопропилмодифицированный ;
- величины дзета потенциалов по абсолютной величине выше для материалов, полученных на основе МС по сравнению с материалами, полученными на основе ТЭОС.

Полученные результаты обсуждены с точки зрения влияния размера частиц, природы введенных функциональных групп на заряд поверхности синтезированных материалов.

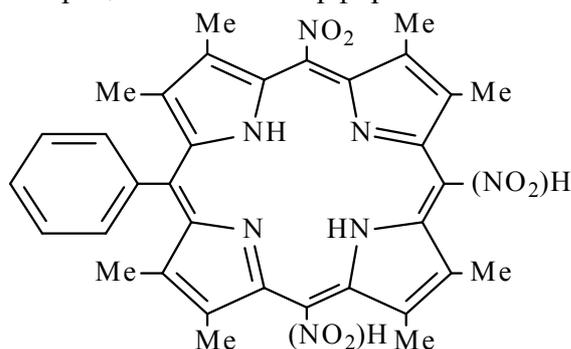
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00406

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 10,15(20)-ДИНИТРО-5-ФЕНИЛ-1,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

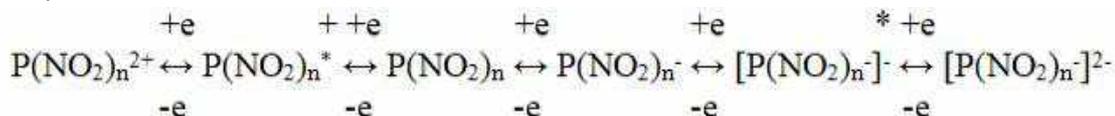
Кокорин М.С., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин Д.Б.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bazanov@isuct.ru

Впервые исследованы электрохимические свойства 10,15(20)-динитро-5-фенил-1,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина, содержащего NO₂-групп непосредственно в порфириновом макроцикле. Нитро-октаметилпроизводные порфирина и их комплексы могут представлять большой научный интерес, поскольку эти соединения содержат одновременно два типа заместителей различной электронной природы и функционального действия.

В среде аргона на *I,E*-кривых фиксируются пять катодных и четыре анодных максимумов. На основании литературных данных для процесса электровосстановления октаметил-производных порфирина и ряда нитропроизводных [1-2] наблюдаемые процессы $E_{1/2} = -0.76$ В и $E_c = -1.15$ В можно отнести к электровосстановлению порфиринового макрокольца. Процесс при $E_{1/2} = -0.57$ В по потенциалам близок к процессу электровосстановления NO₂-группы. Можно предположить, что процессы при $E_{1/2} = 0.06$ В и -0.36 В, которые ранее не наблюдались для свободных порфиринов, относятся к необычным формам возникновения моно- и дикатионных форм порфиринов, причем их возможное образование связано с наличием в молекуле двух электроноакцепторных нитрогрупп, связанных непосредственно с макроциклическим порфириновым кольцом.



Наличие данного заместителя влияет на редокс-процессы в макроцикле, что проявляется в сдвиге окислительно-восстановительных потенциалов в область катодных или анодных значений потенциала. В исследуемой области потенциалов (+0.5...-1.5 В) возможно предложить общую схему редокс-превращений с образованием катионных и анионных форм соединения:



Впервые исследовано поведение данного образца в реакции электровосстановления O₂. Результаты показали, что порфирин не проявляет высоких электрокаталитических свойств. Эффективное число электронов составляет 2.2, что свидетельствует о преимущественном протекании процесса электровосстановления молекулярного кислорода по 2-х электронному процессу через образование пероксид-иона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-03-00153.

Список литературы

- [1]. Ke X., Kumar R., Sankar M., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 1490-1503.
- [2]. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. // Macroheterocycles. 2017. V. 10(3). P. 308-313.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХАРАКТРИЗАЦИИ ПРОЦЕССА РОСТА КЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Корсакова Д.Р., Шабалина В.А., Аникеев С.Г.

Томский государственный университет, Томск, Россия
shabalinaav@gmail.com

Интерметаллические сплавы на основе никелида титана (TiNi) благодаря ряду уникальных свойств достаточно широко применяются в различных областях, в том числе – в медицине [1]. В частности, TiNi используется в качестве материала для имплантатов. Он обладает достаточной биохимической и биомеханической совместимостью с тканями живых организмов, что обеспечивает успешное приживление и относительно длительный срок службы имплантированных агентов [2]. В целях улучшения характеристик имплантатов из никелида титана, проводится разработка способов увеличения удельной поверхности монолитных материалов, в том числе – создание нового класса двумерных пористых систем на поверхности TiNi. При этом, особое внимание уделяется изучению структурных особенностей поверхности TiNi неразрушающими методами (электронная и конфокальная лазерная микроскопия, оптическая профилометрия, атомно-силовая микроскопия и проч.). Однако, для целенаправленного создания материалов с наиболее благоприятными характеристиками, необходима информация о взаимосвязи структуры поверхности имплантата и механизмах процесса закрепления и роста живых клеток на его поверхности. Для этого необходимо привлечение методов анализа, позволяющих проводить изучение поверхности материала во влажном состоянии или непосредственно в жидкой среде, чтобы не утратить информацию о состоянии и расположении живых клеток при их высыхании.

В данной работе были предприняты попытки характеристики поверхности никелида титана с нанесенными клеточными структурами (модельный объект) с привлечением электрохимических методов анализа. Для этого, на первом этапе была разработана конструкция электрода, обеспечивающая электрический контакт с измерительным оборудованием и контакт с раствором электролита интересующей части поверхности материала (модифицированная двумерная структура с нанесенной клеточной культурой). Затем проводилось изучение электрохимического поведения материала на основе TiNi в модельной среде, близкой по составу к жидкостям организма человека. Было показано, что при вольтамперометрических измерениях развертка потенциала индикаторного электрода может приводить к необратимым изменениям состава поверхности материала, а, следовательно, влиять на область контакта «TiNi/клетки культуры». Следовательно, данный метод не позволит получить информацию о системе без внесения искажений в ее состояние. Далее, было выявлено, что измерение потенциала разомкнутой цепи и емкости ДЭС электрода до и после его выдерживания в питательной среде с модельными клетками различное время позволяет судить об изменении состояния поверхности TiNi и предполагать возможные механизмы закрепления и роста клеток на материале. Данные два параметра являются перспективными для разработки методик характеристики поверхности имплантатов в экспериментах по выращиванию на ней клеточных структур.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект 19-79-10045).*

Список литературы

- [1]. Anikeev S. G., Garin A. S., Artyukhova N. V., Khodorenko V. N., Gunther V. E. // Russian Physics Journal. 2018. V. 4. P. 749.
[2]. Kokorev O. V., Khodorenko V. N., Baigonakova G. A., Marchenko E. S., Yasenchuk Yu. F., Gunther V. E., Anikeev S. G., Barashkova G. A. // Russian Physics Journal. 2019. V. 9. P. 1734.

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

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

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

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

valerka-kochergin@yandex.ru

В настоящее время при разработке более эффективных методов производства малослойных графеновых структур (МГС) всё большее внимание уделяется их электрохимическому синтезу путём расщепления помещенных в раствор различных аллотропов углерода. Перспективным вариантом такого подхода является использование плазмоэлектрохимического режима, реализуемого при наложении на графитовые электроды импульсов высокого напряжения [1,2]. В данной работе была реализована «закрытая» схема биполярной подачи потенциала, в которой биполярный электрод (БЭ) находится в полностью разделенных катодных и анодных пространствах (в двух отдельных электрохимических ячейках), а импульсы напряжения подаются на фидерные электроды (ФЭ), имеющие по сравнению с БЭ существенно большую площадь поверхности.

Установка для электрохимического расщепления графита включала в себя две термостатируемые ячейки, в которых содержались электролиты на основе 1М сульфата натрия с добавлением соли кобальта в одной ячейке и соли марганца в другой. Раствор в ячейках перемешивался с помощью магнитных мешалок. Биполярный электрод представлял собой два графитовых стержня длиной 8 см сечением 2 мм x 2 мм, соединённых между собой массивной медной пластиной; расстояние между графитовыми стержнями составляло 3 см. БЭ был погружен в раствор электролита на 0.5 см. В качестве фидерных электродов использовали графитовые стержни длиной 10 см и сечением 10 мм x 10 мм; ФЭ были погружены в раствор на 4 см. Синтез наноконструкций МГС осуществляли путем подачи чередующихся импульсов различной полярности напряжением 300 В и 250 В. При 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, вызывающей расщепление погруженных в раствор графитовых частей электрода. Процессы, приводящие к плазмоэлектрохимическому расщеплению графита, подробно описаны в [1,2].

Полученные в каждой из ячеек наноконструкты МГС с оксидами кобальта и марганца были исследованы с привлечением элементного анализа, электронной сканирующей микроскопии, электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также методом вращающегося дискового электрода были получены параметры реакции восстановления кислорода для синтезированных МГС.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов на основе наноконструктов углеродных структур с оксидами переходных металлов путём электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310)

Список литературы

- [1]. Кочергин В.К., Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Коткин А.С. // ХВЭ. 2020. Т. 54. № 3. С. 227–232.
[2]. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko, A.G. // J. Electroanal. Chem.. 2019. V. 851. P. 113440.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ N,N'-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С CN-СОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

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

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

kno@isc-ras.ru

Результаты работы являются основой для создания новых перспективных электролитных систем на основе ионных жидкостей для электрохимических накопителей и преобразователей энергии.

Цель работы: Изучение влияния состава аниона ($[(CN)_2N]^-$ дицианамид- и $[CNS]^-$ тиоцианат-) на физико-химические и электрохимические свойства ионных жидкостей на основе N,N'-диалкилимидазолия (1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIm]^+$)).

Для двух ионных жидкостей $[BMIm][(CN)_2N]$ и $[BMIm][CNS]$ получены данные по их гигроскопичности, внутри- и межмолекулярном взаимодействии, термическом и электрохимическом поведении, в широком температурном диапазоне измерены плотность (283-353 К), вязкость (293-353 К) и удельная электропроводность (253-353 К).

Установлено, что: 1) обе ионные жидкости являются гигроскопичными (в условиях относительной влажности воздуха 60 ± 5 % и температуре 22 ± 1 °С поглощение паров воды из атмосферы составляет $\sim 8\%$); 2) при быстром охлаждении соли $[BMIm][SCN]$ и $[BMIm][(CN)_2N]$ не кристаллизуются, а стеклуются при температуре (T_g) -87.7 и -93.5 °С, соответственно, а при последующем нагреве переходят в вязко пластичное состояние; 3) более сильное взаимодействие катиона наблюдается с дицианамид- анионом; 4) более сложная пространственная структура аниона $(CN)_2N^-$ приводит к снижению плотности упаковки молекул ИЖ; 5) более плотная соль $[BMIm][CNS]$ является и более вязкой, а также она более чувствительна к изменению температуры; 6) температурная зависимость удельной электропроводности исследуемых ИЖ в координатах Аррениуса имеет нелинейный вид, но отклонение от линейности наиболее отчетливо проявляется при переходе в область пониженных температур; 7) «электрохимическое окно» ИЖ с тиоцианат-анионом существенно меньше, чем у $[BMIm][(CN)_2N]$, и составляет 2,65 В.

*Работа выполнена при поддержке Государственного задания
Минобрнауки России № 01201260481.*

ХАРАКТЕРИСТИКА ОДНО-И ДВОЙНОСЛОЙНЫХ ОКСИДНО-АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

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

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

kno@isc-ras.ru

Конструкционные стали, в том числе низкоуглеродистые, одни из наиболее востребованных конструкционных металлов. Вместе с тем, они характеризуются низкой коррозионной стойкостью, поэтому изделия требуют эффективной противокоррозионной защиты, которую могут обеспечить, в частности оксидные (керамические) покрытия. Керамические покрытия (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и другие) обладают высокой химико-термической устойчивостью, поэтому представляют большой практический интерес, обычно наносятся на металлы для улучшения их характеристик в высокотемпературных агрессивных средах.

В работе на низколегированной стали 08кп золь-гель методом получены однослойные и двухслойные Al_2O_3 покрытия и приведены результаты сопоставительных исследований свойств данных пленок.

Образцы погружали в гель бемита, выдерживали в нем в течение 3 минут, затем извлекали. Слой гидрогеля бемита высушивали в воздушно-аммиачной среде при комнатной температуре. Образец с высушенной пленкой термообработывали в атмосфере воздуха при температуре 500°C в течение 1 часа. При получении двухслойного покрытия второй слой наносили поверх первого термофиксированного слоя, сушили и термообработывали, как и первый. Морфология поверхности полученных пленок изучена методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Электрохимические методы исследования – потенциометрия, вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия были применены для сопоставительного исследования противокоррозионных свойств одно-и двухслойных оксидно-алюминиевых покрытий на стали в 3.5 %-ном растворе хлорида натрия.

Показано, что покрытия, полученные по описанной схеме, обладают хорошей адгезией к поверхности стали. По сравнению с контрольным образцом для стальных электродов с покрытием характерно смещение стационарного потенциала более чем на 0.6 В, а начало активного электрохимического окисления - более чем на 1 В в положительном направлении. Происходит изменение кинетики анодных и катодных процессов, что в совокупности приводит к снижению коррозионного тока более чем на 2 порядка.

Применение метода электрохимической импедансной спектроскопии позволило установить 2.5 часовую высокую противокоррозионную эффективность двойнослойного оксидно-алюминиевого покрытия на стали в растворе хлорида натрия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований и Администрации Ивановской области в рамках научного
проекта № 18-43-370030_р_а.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЛЛУАЗИТНЫХ НАНОТРУБОК. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ АКЛИЛЬНОГО РАДИКАЛА КАТИОНА

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М., Шibaева В.Д., Агафонов А.В.

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

kno@isc-ras.ru

Твердоподобные композиционные электролиты (ионогели) на основе ионных жидкостей (ИЖ) могут быть отличной заменой жидких электролитов в электрохимических устройствах. Создание таких материалов, позволит улучшить функциональные и эксплуатационные свойства твердотельных устройств для хранения и преобразования энергии.

В данной работе были получены псевдо-твердые ионпроводящие материалы на основе глинистого минерала - галлуазита и ионных жидкостей с гидрофобным бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом ($[\text{NTf}_2]^-$). В качестве противоиона были взяты: катионы имидазолия с разной длиной цепи алкильного заместителя (1-этил-3-метилимидазолий $[\text{EMIm}]^+$, 1-пропил-3-метилимидазолий $[\text{PMIm}]^+$, 1-бутил-3-метилимидазолий $[\text{BMIm}]^+$, 1-бутил-2,3-диметилимидазолий $[\text{BM}_2\text{Im}]^+$).

Полученные ионогели были исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (визуализация структуры глины и ионогелей), дифференциальной сканирующей калориметрии (определение температуры стеклования ИЖ), термогравиметрического анализа (определение температуры деструкции ИЖ, глины и ионогелей), вискозиметрии и кондуктометрии (определение транспортных свойств ИЖ), вольтамперометрии (определение электрохимической устойчивости ИЖ).

Установлено, что удержание ионной жидкости галлуазитовыми нанотрубками мало зависит от длины цепи алкильного радикала в катионе ИЖ и составляет 55-58 % (ИЖ). Имобилизация ионных жидкостей преимущественно происходит на поверхности алюмосиликата. Показано, что формирование псевдо-пластичных композитов приводит к естественному снижению проводимости в 1.4-2 раза по сравнению с исходными ИЖ. Причем наибольшее падение проводимости наблюдается у композита с EMImNTf_2 . Термохимическое поведение ионной жидкости в составе композита незначительно отличается от поведения соответствующих объемных ИЖ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-12012 мк

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

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

В настоящее время уделяется особое внимание экологически безопасным технологиям. Одним из подходов к развитию таких технологий является внедрение в практику электрокаталитических процессов для проведения разнообразных химических реакций. В качестве перспективных гетерогенных катализаторов могут рассматриваться полипорфириновые пленки.

Целью настоящей работы являлось исследование электрокаталитических свойств полипорфириновых пленок на основе гидроксид- и аминифенилпорфиринов в реакциях электровосстановления кислорода в щелочной водной среде. Полимерные материалы на основе порфиринов синтезированы на стеклоуглероде методом иницированного супероксид анион-радикалом осаждения из растворов в ДМСО при потенциалах электровосстановления кислорода [1, 2]. В работе получены гладкие проводящие пленки на основе следующих порфиринов: 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфирин ($H_2T(3-NH_2Ph)P$); 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин ($H_2T(4-NH_2Ph)P$); 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфирин ($H_2T(3-OHPh)P$); 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирин $H_2T(4-OHPh)P$. Каталитическая активность полученных материалов оценивалась в щелочных электролитах, насыщенных кислородом. В этих условиях электровосстановление кислорода может протекать по четырехэлектронному ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) или двухэлектронному механизму (последовательное протекание процессов ($O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ и $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$)).

Как показали полученные результаты, исследуемые полимерные пленки на основе безметалльных порфиринов сдвигают потенциал начала электровосстановления кислорода в положительную область. Такие изменения указывают на электрокаталитические свойства исследуемых материалов. Анализ полученных данных свидетельствует о предпочтительном протекании процесса по двухэлектронному механизму. Каталитическая активность безметалльных полипорфириновых структур в реакции электровосстановления кислорода может быть объяснена возможностью обратимой координации кислорода порфириновыми циклами.

Получен ряд каталитической активности полипорфириновых материалов:

поли- $H_2T(3-NH_2Ph)P$ > поли- $H_2T(4-OHPh)P$ > поли- $H_2T(4-NH_2Ph)P$ > поли- $H_2T(3-OHPh)P$

Полученный результат позволяет рассматривать материалы, синтезированные на основе порфиринов-лигандов в качестве перспективных безметалльных электрокатализаторов.

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

Список литературы

- [1] Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. // *Electrochem. Commun.* 2017. V. 83. P. 28.
- [2] Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 292. P. 256- 267.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

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

Материалы на основе металлопорфиринов обладают каталитической активностью для многих типов реакций, включая восстановление углекислого газа [1]. При этом безметалльные наноструктурированные объекты обладают достаточно высокой электрокаталитической активностью [2] и привлекательны с экологической точки зрения.

В настоящей работе ряд полимеров на основе порфиринов исследован в реакции электровосстановления углекислого газа. Поли-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфин (1); 5,10,15,20-тетракис(4-гироксифенил)порфин (2); FeC15,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфин (3) получены на ИТО методами иницированного супероксид анион-радикалом осаждения из растворов ДМСО [3].

Процесс электровосстановления углекислого газа наблюдали в 0.1М КСl на чистом ИТО и на ИТО, модифицированном полипорфириновыми пленками (рис).

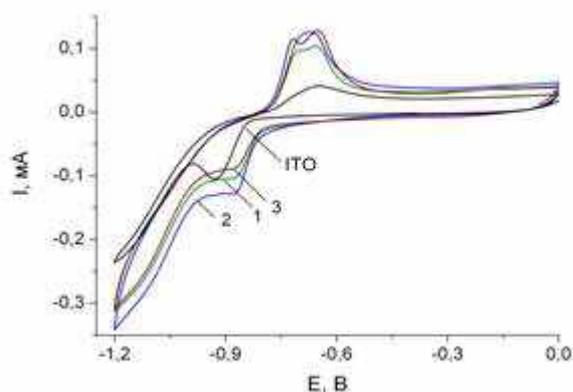


Рис. Электрохимические отклики, наблюдаемые в 0,1 М КСl насыщенном CO₂.

Для электродов, модифицированных полипорфириновыми пленками наблюдалось смещение потенциала начала электровосстановления CO₂ в область положительных значений по сравнению с процессом на чистом ИТО-электроде (рис). Токи электровосстановления на полипорфириновых пленках больше, чем токи на чистом ИТО электроде. Следует отметить, что характеристики процесса электровосстановления для пленок поли-H₂T(4-NH₂Ph)P, поли- H₂T(4-OHPh)P, и поли-Fe(III)C1T(3-NH₂Ph)P оказались близки. В случае использования безметалльного катализатора активация молекулы CO₂ может происходить при ее взаимодействии с гетероатомом. Электрохимическая конверсия углекислого газа, как правило, протекает в несколько стадий через набор интермедиатов и включает в себя несколько конкурирующих процессов, от соотношения скоростей которых зависит соотношение концентраций продуктов электровосстановления [1].

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

Список литературы

- [1] Qiao Wu, Rui-Kuan Xie, Min-Jie Mao et. al // ACS Energy Lett. 2020. V. 5. P. 1005–1012.
- [2] Xintong Li, Yongsheng Xu, Yang Li // Journal of Colloid and Interface Science 2020. V. 577. P 101–108.
- [3] Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mendeleev Communications 2017. V. 27. P. 470-472.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЭЖ ГИДРОФОБНЫХ ФС ПОРФИРИНОВОГО РЯДА С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Куликова О.М.¹, Шейнин В.Б.¹, Коифман О.И.^{1,2}

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

²Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Россия

omk@isc-ras.ru

Фотодинамическая терапия является эффективным способом лечения рака, который отличается от традиционных неинвазивных методов высокой точностью поражения ткани опухоли и отсутствием тяжелых осложнений. Для этих целей хорошо подходят и широко используются тетрапиррольные фотосенсибилизаторы порфиринового ряда, которые извлекают из природного сырья или получают химическим синтезом.

Основной проблемой использования порфиринов в медицине и биологии является их высокая гидрофобность. Традиционным подходом к решению данной задачи является химическая модификация порфиринов путем введения гидрофильных заместителей различной природы. Проблемой водорастворимых порфиринов является склонность к агрегации в водных растворах, в результате которой снижается эффективность генерации синглетного кислорода и, как следствие, терапевтический эффект препаратов ФДТ на их основе. Решением проблемы является создание супрамолекулярных конъюгатов гидрофобных тетрапиррольных фотосенсибилизаторов с водорастворимыми амфифильными полимерами в качестве солюбилизирующей транспортной молекулы-переносчика, которая играет роль молекулярного контейнера для доставки фотосенсибилизаторов в очаг поражения раковыми клетками.

Конъюгаты гидрофобных порфириновых ФС, платформа которых обладает свойствами рН-управляемого анион-молекулярного рецептора [1,2], были солюбилизированы с помощью биосовместимых анионных полиэлектролитов.

Полученные ПЭЖ, были исследованы спектроденциометрическим методом с синхронной регистрацией спектров поглощения, флуоресценции и рН водных коллоидных растворов. Показано, что гидрофобные порфириновые ФС образуют ПЭЖ стабильные при физиологических условиях, обладающие интенсивной флуоресценцией.

На примере модельной системы октанол-физиологический раствор было показано, что гидрофобные порфириновые ФС, солюбилизированные анионными полиэлектролитами, обладают высокой проницаемостью через биологические мембраны.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 18-03-01104*

Список литературы

- [1]. Sheinin V.B., Shabunin S. A., Bobritskaya E.V., Koifman O. I. // *Macroheterocycles*. 2011, 4, 80-84
[2]. Sheinin, V.B., Kulikova, O.M., Koifman, O.I. // *Journal of Molecular Liquids*. 2019, 277, 397–408

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Кусманова И.А., Наумов А.Р.,
Горохов И.С., Сокова Е.В., Бесчетникова К.И., Белкин П.Н.*

Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия

sakusmanov@yandex.ru

Проведено катодное электролитно-плазменное насыщение сталей азотом и углеродом в водных электролитах, разработанных для анодной обработки, в частности, в растворах хлорида аммония и глицерина, хлорида аммония и карбамида, хлорида аммония и аммиака, хлорида аммония и сахарозы, нитрата аммония и глицерина. Температура обработки варьировалась от 750 до 900 °С. Продолжительность насыщения составляла 20 мин.

Катодная обработка сопровождается эрозией детали под действием электрических разрядов и окислением в парах электролита, что приводит к увеличению шероховатости поверхности. Установлено, что образующийся оксидный слой сопоставим по толщине со слоем, наблюдаемым при анодной обработке. Этот факт указывает на близкий механизм образования слоя за счет высокотемпературного окисления раскаленной стали в парах воды, следовательно, роль электрохимического окисления при анодной обработке можно считать второстепенной.

Оксидный слой имеет плотную структуру около подложки и рыхлую у поверхности. В порах рыхлой части слоя обнаружена высокая концентрация углерода – до 20% (здесь и далее массовые), в то время как в плотной части – не более 2,2%. Концентрация азота в порах оксидного слоя такого же порядка, как и азотный потенциал – при катодной обработке в растворе глицерина и нитрата аммония концентрация азота в оксидном слое в рыхлой и плотной ее частях составляет 0,4%, а в поверхностном слое стали 0,32%. Это свидетельствует о том, что накопление углерода в порах происходит за счет адсорбции продуктов разложения молекул глицерина и их последующей диссоциации до атомарного углерода. Последующая стадия диффузии атомов углерода является лимитирующей и определяет кинетику процесса науглероживания в целом. В случае азота скорость переноса ионов аммония к катоду и диффузия атомов азота в структуру металла сопоставимы между собой. Согласно данным EDX анализа наибольшая концентрация азота наблюдается при катодном насыщении в растворе аммиака и хлорида аммония, что соответствует результатам анодного азотирования в аналогичных условиях. Это позволяет считать, что лимитирующим фактором в транспорте азота является адсорбция молекул аммиака на поверхности стали, как при анодной обработке, а не эмиссия ионов аммония.

После цементации и нитроцементации стали 20 под оксидным слоем формируется диффузионный слой, включающий мартенсит и остаточный аустенит. В случае азотирования стали 45 под оксидным слоем формируется нитридная зона толщиной до 10 мкм, состоящая из Fe₂₋₃N, и расположенный под ней диффузионный слой, содержащий остаточный аустенит, мартенсит закалки и дисперсно распределенные нитриды Fe₄N. Фазовый состав модифицированных слоев определяет распределение микротвердости, которая достигает 900 HV у поверхности стали 20, и 960 HV в зоне повышенной концентрации мартенсита на стали 45. Наличие нитридов у поверхности после азотирования приводит к снижению твердости. Характер распределения микротвердости определяется распределением концентрации углерода в поверхности.

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.

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ПОЛИРОВАНИИ АЗОТИРОВАННОЙ СТАЛИ

*Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Силкин С.А., Кораблева С.С.,
Дьяков И.Г., Белов Р.Д., Мухина А.К., Белкин П.Н.*

Костромской государственной университет, г. Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Водные растворы сульфата аммония (3 мас.%) и хлорида аммония (3 мас.%), а также хлорида аммония (3 мас.%) с добавлением глицерина (5 мас.%) или щавелевой кислоты (5 мас.%) подвергались продолжительной эксплуатации в условиях электролитно-плазменного полирования (ЭПП) образцов из стали 45, после их анодного азотирования в водном растворе нитрата аммония (5 мас.%) и хлорида аммония (15 мас.%) при температуре 850 °С в течение 5 мин. Для ЭПП использовались электролизеры с естественной конвекцией без циркуляции электролита и с продольным вертикальным обтеканием боковой поверхности образца электролитом при скорости расхода 0,8 л/мин. Варьировались напряжение в интервале 275–325 В и температура электролита от 70 до 90 °С. Продолжительность полирования одного образца составляла 3 мин.

Установлено, что при ЭПП уменьшение концентрации анионов и органических добавок в течение 1 часа эксплуатации электролитов составляет не более 10%, что говорит о высокой работоспособности растворов и подтверждается сохранением постоянства свойств поверхности (шероховатости, микротвердости, толщине упрочненного слоя).

Испарение аммиака в процессе ЭПП приводит, к убыли ионов аммония, интенсивность которой на 1–2 порядка ниже, чем при анодном нагреве. Увеличение температуры и принудительная циркуляция электролита повышают скорость испарения аммиака. Кроме того, происходит насыщение продуктами анодного растворения материала-анода, интенсивность которого зависит от всех параметров обработки. Как и при анодном нагреве, интенсивность анодного растворения (убыль массы образцов) и насыщения раствора ионами железа линейно зависят от времени полирования, что говорит об электрохимическом механизме протекания процесса. Анодное растворение определяется плотностью тока, которая зависит от напряжения и температуры электролита. Увеличение температуры электролита приводит к снижению интенсивности растворения. При варьировании напряжения установлен минимум – 300 В, когда происходит наименьшее растворение при минимальном токе. В отличие от анодного нагрева при ЭПП, кроме электрохимического растворения железа происходит разрушение внешнего оксидного слоя, что отражается на большей убыли массы образца, чем содержания железа в растворе. Установлено, что естественная конвекция электролита благоприятствует электрохимическому растворению материала, в то время как его направленная циркуляция способствует большему разрушению внешнего оксидного слоя. Добавление органических компонентов в электролиты для полирования обеспечивает снижение съема материала, что связано с пассивацией поверхности продуктами взаимодействия функциональных групп органических молекул с металлом. В процессе полирования происходит подщелачивание и образование рН-нейтрального раствора при отсутствии кислот и щелочей в качестве исходных компонентов, что отличает характер изменения состава растворов от анодного нагрева, когда при длительной эксплуатации происходит подкисление из-за более интенсивного анодного растворения и убыли ионов аммония.

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

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

*Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Силкин С.А., Никифоров Р.В.,
Егоров Н.А., Калинина Т.М., Кашин А.М., Белкин П.Н.*

Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

В работе изучена возможность электролитно-плазменного полирования (ЭПП) титанового сплава ВТ6 после электролитно-плазменного нагрева (ЭПН). Обработку проводили при различной полярности образцов, что позволило сравнить особенности катодной и анодной обработки. ЭПН проводили при температуре 900 °С в водном растворе хлорида аммония (10 мас.%) с добавлением или без добавления глицерина (10 мас.%) в течение 5 мин. Температура раствора составляла 20 °С. Последующее ЭПП проводили в водном растворе хлорида аммония с температурой 80 °С при 300 В в течение 1 мин. Сравнительный анализ катодного и анодного вариантов ЭПН показывает следующие особенности. Катодные процессы реализуются при низких напряжениях (95 ± 3 В) и больших токах ($12,6 \pm 0,3$ А), в то время как анодные процессы требуют более высокие напряжения (235 ± 5 В) и идут при меньших токах ($4,1 \pm 0,2$ А). Это связано с различиями в механизме переноса заряда в приэлектродной парогазовой оболочке: для катодных процессов характерны электрические разряды, а для анодных – анионный перенос заряда. Оба процесса приводят к уменьшению массы образцов вследствие эрозии металла под действием разрядов при катодных процессах и анодного растворения при анодных. Результатом эрозии поверхности является формирование микрократеров. При любой полярности образца происходит окисление поверхности с образованием оксидных слоев. Шероховатость поверхности увеличивается более чем в 4 раза после катодной обработки. После анодного нагрева поверхность образца становится менее развитой, что связано с одновременным протеканием анодного растворения, а также с вкладом электрохимического окисления, происходящего избирательно на поверхности в местах с меньшей толщиной оксидного слоя. После анодной обработки шероховатость поверхности увеличивается в 2 раза при использовании раствора без глицерина и практически не изменяется при его добавлении. Последующее ЭПП приводит к удалению материала поверхности и изменению шероховатости. Для образцов, подвергнутых катодной обработке в электролите с глицерином, наблюдается незначительное снижение шероховатости на 8%, а при отсутствии глицерина она и вовсе увеличивается на 3%. Наилучшие результаты по снижению шероховатости получены после ЭПП образцов после их анодного нагрева в растворе хлорида аммония – шероховатость их поверхности снижается в 1,5 раза. В этом случае анализ морфологии поверхности показывает выравнивание рельефа и удаление рыхлых частей оксидного слоя. Шероховатость поверхности образцов, подвергнутых анодной обработке в глицериновом электролите, не изменяется.

Катодный нагрев на порядок увеличивает плотность тока коррозии в растворе Рингера, вероятно, из-за увеличения поверхности контакта с коррозионной средой за счет образования микрократеров. Рост плотности тока коррозии после анодной обработки примерно в 2 раза ниже, чем после катодной. Последующее ЭПП повышает сопротивление коррозии только для образцов, подвергнутых анодной обработке в электролите без глицерина. В этом случае плотность тока коррозии снижается в 1,1 раза и объясняется образованием однородной поверхности.

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.

ХИТОЗАН КАК ИСТОЧНИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Лебедева Н.Ш., Гусейнов С.С., Губарев Ю.А., Юрина Е.С., Вьюгин А.И.

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

yurina_elena77@mail.ru

Проблемы и трудности, связанные с разработкой месторождений нефти и угля, заставили мир задуматься о необходимости альтернативных источников возобновляемой энергии. Неустойчивая природа такой энергии требует создания устройств для ее аккумулирования и хранения. Особое место среди устройств накопления энергии занимают электрохимические конденсаторы с двойным слоем (EDLC). По сравнению с литий-ионными батареями EDLC имеют гораздо более высокие скорости заряда и разряда, а также лучший срок службы цикла и обладают более высокой плотностью энергии, чем традиционные конденсаторы. В электродах электрохимических конденсаторов с двойным слоем используются различные материалы, включая материалы на основе углерода, оксиды металлов, и проводящие полимерные материалы. Активированные углеродистые материалы вызывают большой интерес в связи с низкой электропроводностью, развитой удельной поверхностью, пористой структурой, хорошей проводимостью, а также физической и химической стабильностью.

В последние годы существенно возрос интерес к получению активированных углей из полисахаридов. С точки зрения химического строения, активированные угли (АУ) - конденсированные ароматические графитоподобные структуры, содержащие различные функциональные группы. В зависимости от условий получения или обработки (активации) активированного угля можно добиться получения материалов с различной удельной поверхностью и поросодержанием, а также материалов с разным объемом и формой пор. Так как полисахариды, отличаются высоким содержанием углерода, их можно рассматривать как легкодоступное, возобновляемое сырье для получения АУ. В настоящее время разрабатываются технологии получения активированных углей, с использованием целлюлозы, хитозана и других полисахаридов методом пиролиза. Установлено, что графитоподобные структуры из полисахаридов могут получить как термообработкой до 700-800⁰С в инертной среде, при этом в исходный биополимер могут вводиться различные активаторы, такие как H₂O₂, КОН, Na₂CO₃, ZnCl₂ [1,2], изменяющие текстурные свойства карбонизированных продуктов.

В настоящей работе был проведен анализ продуктов пиролизной обработки хитозана без активаторов. Изучены ИК спектры образцов хитозана нагретых до температур 380, 600, 760⁰С. Сравнение продуктов пиролиза хитозана в атмосфере аргона, нагретых до разных температур свидетельствует о химическом сходстве полученных структур.

Таким образом, проведенное исследование показало, что графитоподобные структуры могут быть получены термолизом хитозана в инертной атмосфере без добавления активаторов. В дальнейшем целесообразно оценить свойства полученных материалов, возможность их использования в качестве электродов выяснить, как влияют условия обработки на выход и свойства продуктов.

Пиролизная обработка хитозана проведена на оборудовании центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований".

Список литературы

- [1]. Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. Vol.163. №. 1. P.39-52.
- [2]. Nguyen T.D., Moon J.I., Song J.H., Kim T.N. // Korean J. Mater. Res. 2012. Vol.22. №. 6. P.321-327.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕМАТОПОРФИРИНА С БЫЧИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

*Лебедева Н.Ш.¹, Юрина Е.С.¹, Губарев Ю.А.¹, Долинина Е.С.¹,
Гаврилова О.Н.², Лебедев М.А.²*

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

²ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет" Иваново,
Россия

yurina_elena77@mail.ru

Сывороточный альбумин является наиболее распространенным белком сыворотки крови, его концентрация в крови человека зависит от возраста, состояния здоровья, в среднем составляет 0.63 mM (~ 4%). Уникальное строение альбумина позволяет ему связывать различные по своей химической природе вещества – лиганды (жирные кислоты, ионы металлов, гормоны, лекарственные препараты, метаболиты и др.). Уникальная транспортная способность альбумина обусловлена наличием различных сайтов связывания, как на поверхности глобулы белка, так и в гидрофобных карманах различных размеров и форм. При связывании альбумина с лигандами его конформация может измениться от локальных изменений до полной потери нативной конформации. Кроме того связывание лигандов (хлорофилл, ароматические стироловые красители), судя по отрывочным литературным сведениям, может приводит к самоагрегации белка. Данный вопрос является малоизученным, но имеет несомненную значимость как в плане получения новых знаний о молекулярных пусковых механизмах агрегации протеинов, так и в том, что полученные новые сведения могут стать основой для лечения ряда заболеваний (амилоидозов), а также для разработки новых методов диагностики.

Различными методами физико-химического анализа изучено взаимодействие тетраметилового эфира гематопорфирина IX (H₂HP) с бычьим сывороточным альбумином. Изучение взаимодействия альбумина с гематопорфирином в водных средах осложнено его гидрофобностью. Для обеспечения растворимости порфирина исследования проводили в водных растворах NaCl (0,05M) с добавлением ДМФА в концентрации, не превышающей 0,19M.

Установлено, что:

- H₂HP образует комплекс с белком в мономерном состоянии и вызывает не полное тушение флуорофоров белка (Trp214, Trp314);
- связывание исследуемого порфирина в белковой глобуле по данным спектрофотометрических исследований и результатам компьютерного моделирования осуществляется в одном сайте связывания белка IV;
- при связывании порфирина белком сохраняется нативная конформация белка с преобладанием альфа-структурирования;
- связывание H₂HP белком вызывает конформационные изменения во вторичной структуре белка – увеличение доли β-складчатости за счет разупорядоченных участков полипептидной цепи;
- связывание белком H₂HP высокоаффинное, константа аффинности составляет $8,23 \cdot 10^5$.
- связывание альбумина с H₂HP приводит к образованию белковых ассоциатов с гидродинамическим радиусом 194 нм (~20 глобул);

Таким образом доказано, что взаимодействие альбумина с гематопорфирином приводит к изменению вторичной структуры белка, сопровождаемому уменьшением доли неупорядоченных фрагментов белка и увеличением β-складчатости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00468 А)

НАНЕСЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПСЕВДОСПЛАВЫ ВД-15 и SiC-Al

Леонтьев Н.А., Ревин Е.А., Лихачева И. Е., Курдогло Е. Д.

Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «ИСТОК» имени Шокина»,
Фрязино, Россия
kolik_1993@mail.ru

Современные направления науки и техники зачастую требуют от металлов такой совокупности свойств, которую металл в чистом виде не способен обеспечить. В таких случаях используют сплавы, но порой получить сплав в привычном понимании почти невозможно. Поэтому применяют, так называемые, псевдосплавы, которые изготавливают методом порошковой металлургии. К таким материалам относятся ВД-15 (псевдосплав вольфрама с медью 85% и 15% соответственно) и SiC-Al (псевдосплав карбида кремния с алюминием 10% - 13% и 85,81% - 90% соответственно), представляющие интерес в качестве теплоотводящих оснований.

Нанесение гальванических покрытий позволит значительно расширить возможности применения этих порошковых материалов.

Для образцов из ВД-15 была проведена работа по поиску и отработке технологии подготовки поверхности образцов перед нанесением функциональных покрытий; разработка технологии химического и гальванического нанесения функциональных покрытий; проведены испытания образцов из композиционных материалов с покрытием на воздействие изменения температуры среды.

Для SiC-Al: поиск и отработка способов подготовки поверхности перед нанесением функциональных покрытий; разработка технологии нанесения химического и гальванического покрытий; изучение влияния состава и загруженности электролита химического никелирования на качество покрытия.

В подготовке поверхности образцов из композиционного материала ВД-15 перед нанесением функциональных покрытий основную роль играет травление. Лучший результат в качестве травильного раствора показала себя тройная смесь на основе перекиси водорода и муравьиной кислоты с временем выдержки 10 секунд. Более длительное время травления приводит к разрушению материала.

В качестве покрытия для ВД-15, из-за пористости материала, было выбрано химическое никелирование с последующим нанесением гальванического никеля. Контроль прочности сцепления функционального покрытия был проведен методом нагрева, согласно п.5.9 ГОСТ 9.302-88. Испытание на воздействие изменения температуры среды, с максимальным значением температуры 85⁰С и минимальным значением -65⁰С, проводили методом 205-1 согласно ГОСТ 20.57.406-81. Все образцы выдержали испытания.

При подготовке поверхности изделий из SiC-Al необходимо точно соблюдать время травления в щелочи. В случае превышения времени травления в щелочи происходит выявление на поверхности изделий из SiC-Al карбида кремния.

Основное покрытие для изделий из SiC-Al это химический никель. Важнейшей задачей при химическом никелировании является необходимость контролировать в процессе работы содержание фосфитов в растворе. Было установлено, что превышение концентрации фосфитов более 32 г/л приводит к некачественному покрытию. После нанесения химического никеля можно наносить любые сочетания гальванических покрытий.

На образцах из SiC-Al, покрытых Хим.Н18.Н1.ЗлЗ, были проведены испытания на влагоустойчивость. Контроль прочности сцепления проводился методом нагрева, согласно п.5.9 ГОСТ 9.302-88. Все образцы выдержали испытания.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Cr

Лобзов П.Ю., Князев А.В., Фишгойт Л.А.

Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

pnem@mail.ru

Изучение свойств электроосажденных сплавов системы Ni-Cr до сих пор является актуальной задачей, потому что отсутствует корреляция между концентрацией ионов Cr^{3+} в растворе и массовым содержанием восстановленного хрома в сплаве.

Целью настоящей работы является синтез сплавов системы Ni-Cr путем электрохимического осаждения, проведение сравнительного анализа их состава и установление корреляции между концентрациями ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} в растворе и массовым содержанием этих элементов в синтезированном сплаве.

Синтезирована серия сплавов Ni-Cr методом электрохимического осаждения из раствора. Показано, что лимитирующей стадией является восстановление хрома.

С целью установления корреляции между соотношениями концентраций ионов никеля и хрома в растворе и массовым содержанием восстановленных металлов в осажденном покрытии проведена серия экспериментов, в которой изменялась концентрация ионов никеля Ni^{2+} в рабочем растворе. Содержание хрома в сплаве велико по отношению к никелю вплоть до концентрации последнего в 2,5 г/л, после чего начинает преобладать содержание никеля. Кинетика выделения никеля и хрома в сплаве взаимосвязана, и соответствующие им парциальные плотности тока зависят от концентрации и адсорбции всех видов ионов.

Согласно экспериментальным данным присутствие в электролите ионов никеля Ni^{2+} и хрома Cr^{3+} приводит к снижению кинетических затруднений при электроосаждении первого и, напротив, ионы никеля Ni^{2+} ингибируют процесс выделения хрома.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00616а.

СВОЙСТВА И СОСТАВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co-Cr

Лобзов П.Ю., Князев А.В., Фишгойт Л.А.

Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

pnem@mail.ru

Хром-кобальтовые сплавы интересны тем, что проявляют высокую коррозионную стойкость, обширно их применение в биомедицинской промышленности. Это объясняется тем, что сплавы хром-кобальт обладают хорошей биосовместимостью.

Целью данной работы являлся синтез сплавов системы Co-Cr путем электрохимического осаждения, проведение сравнительного анализа их состава и установление корреляции между концентрациями ионов Cr^{3+} и Co^{2+} в растворе и массовым содержанием этих элементов в синтезированном сплаве.

Синтезирована серия сплавов Co-Cr методом электрохимического осаждения из раствора. Показано, что лимитирующей стадией является восстановление хрома.

С целью установления корреляции между соотношениями концентраций ионов кобальта и хрома в растворе и массовым содержанием восстановленных металлов в осажденном покрытии проведена серия экспериментов, в которой изменялась концентрация ионов кобальта Co^{2+} в рабочем растворе.

Показано, что, несмотря на избыток ионов трехвалентного хрома в рабочем растворе, его концентрация начинает резко снижаться, когда концентрация ионов кобальта становится больше 0,5 г/л.

Также на основе полученных микрофотографий образцов сделан вывод о том, что при увеличении концентрации кобальта поверхность становится более однородной. Однако начиная уже с концентрации кобальта 1 г/л становится видно, что образец покрыт множеством трещин, что может быть связано с нарастающими микронапряжениями в осажденном слое. В дополнение была рассчитана толщина каждого образца на основе полученных данных. Показано, что с увеличением концентрации ионов Co^{2+} толщина полученных сплавов уменьшается, что согласуется с увеличением однородности поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00616а.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДОПИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

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

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

rmanzhos@icp.ac.ru

Благодаря высокой устойчивости sp^3 -углерода к воздействию активных интермедиатов допированный бором алмаз (ДБА) находит применение в качестве электродного материала в электрохимических устройствах очистки сточных вод от токсичных и трудно биоокисляемых органических экополлютантов. Однако его недостатком является относительно низкая скорость электронного переноса (ЭП), ограничивающая производительность таких систем. В данной работе было изучено влияние плазмоэлектрохимической обработки поверхности ДБА-электрода на скорость ЭП внешне- и внутрисферных электродных реакций на примере ряда модельных редокс-систем.

Электроды для исследований представляли собой плёнку ДБА толщиной 10–20 мкм, нанесенную на кремниевую подложку. Содержание бора по данным EDX-микроанализа составляло ~3 ат.%. Модификация электродов производилась в двухэлектродной термостатируемой ячейке (противоэлектрод – пластина графита ГР-280 площадью ~10 см²) путём наложения 20–50 импульсов напряжения амплитудой 300 В, длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс в растворах 1.0 М Na₂SO₄ [1]. Величины констант скорости электронного переноса k^0 для редокс-систем оценивались из анализа зависимостей разности пиков вольтамперограмм от скорости развертки потенциала. Было установлено, что в случае системы [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} величина $k^0 = (1–2) \times 10^{-2}$ см/с для исходного ДБА ожидаемо близка к полученной ранее для СУ-электродов [1] и либо не зависит, либо несущественно уменьшается после обработки анодной плазмой, что не является удивительным с учётом внешнесферного характера ЭП для этой системы. С другой стороны, на исходном ДБА константа скорости ЭП для редокс-пары Fe^{2+/3+} принимает аномально низкое значение $k^0 \approx 5 \times 10^{-7}$ см/с, что на порядок меньше, чем даже на нефункционализированном графитовом электроде. После обработки анодной плазмой k^0 несколько увеличивается до $(2–3) \times 10^{-6}$ см/с, но всё равно остается крайне низкой, приближаясь к аналогичной величине для графитового электрода. Причиной этого, по-видимому, является отсутствие существенного количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности ДБА как до, так и после обработки электролизной плазмой. Другая ситуация наблюдается для [Fe(CN)₆]^{4-/3-}. Для этой системы после плазмоэлектрохимической обработки происходит заметное уменьшение величины k^0 от 1×10^{-3} до 1×10^{-4} см/с, превышающее экспериментальную ошибку измерения k^0 . Возможным объяснением этого эффекта является высказанное в [2] утверждение, что скорость электронного переноса в системе [Fe(CN)₆]^{4-/3-} чувствительна к морфологии поверхности, а не к наличию на ней кислородсодержащих функциональных групп. Такой разнонаправленный эффект можно объяснить как изменением морфологии поверхности ДБА-электродов при плазменной модификации так и функционализацией поверхности ДБА кислородсодержащими группами, что в совокупности оказывает различное влияние на скорость рассматриваемых электродных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН при частичной поддержке измерений по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5.

Список литературы

[1]. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Protasova S.G. // Electrochem. Commun. 2018. V. 96. P. 57–60.

[2]. Novoselova I.A., Fedoryshena E.N., Panov É.V., Bochechka A.A., Romanko L.A. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. P. 748–750.

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Марьева Е.А.¹, Калажкоков З.Х.², Попова О.В.³

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону – Таганрог, Россия

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

³ Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

olyp2808@rambler.ru

Процессы электрохимического модифицирования титана в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля или глицерина при низких значениях потенциалов в зависимости от условий синтеза приводят к формированию различных продуктов.

Установлено, что при малых (до 1 масс. %) концентрациях фоновых добавок NH_4F , KF , LiF , KOH , NaNO_3 , LiClO_4 и др. при значениях потенциалов 2-14 В на поверхности титана формируются фазы сложного состава, помимо оксидов титана, содержащие нитриды и карбиды титана. Процессы синтеза ранее исследованы методами хроноамперометрии, циклической вольтамперометрии и др., полученные пленки – методами импедансной спектроскопии, микроструктурного, элементного и другими методами анализа.

Исследования состава и химических состояний пленок модифицированного титана методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре «K-Alpha» фирмы Thermo Scientific с источником рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 эВ). Перед снятием спектров производили травление поверхностного оксидного слоя образцов пучком ионов аргона с энергией 1000 эВ в режиме периодического контроля спектров. Анализировали образцы пленок модифицированного титана на подложках из окисленного кремния, синтезированных в электролитах ниже приведенных составов (см. таблицу).

Согласно научным исследованиям [1] соединения Ti-C и Ti-N имеют очень близкие энергии связи ~ 454,5 эВ. В различных источниках они варьируются. При анализе энергии связи линий C1s и N1s выясняется наличие низкоэнергичных пиков 282 эВ и 397,2 эВ (C–Ti связи), которые указывают на присутствие карбидов [2].

Таблица – Состав образцов модифицированного титана, установленный методом РФЭС

№ п/п	Электропроводящая добавка	Стехиометрия состава образцов	(C+N)/Ti
1.	Этиленгликоль + 10% H_2O + NH_4F	-	-
2.	Этиленгликоль + 10% H_2O + NH_4SCN	$\text{TiC}_{0,72}\text{N}_{0,28}$	0,96
3.	Этиленгликоль + 10% H_2O + NaF	$\text{TiC}_{0,66}\text{N}_{0,34}$	0,85
4.	Этиленгликоль + 10% H_2O + LiClO_4	$\text{TiC}_{0,60}\text{N}_{0,40}$	0,50

Анализ методом РФЭС показывает, что во всех 4-х образцах присутствуют карбонитриды титана. В образцах (2-4) стехиометричность состава (отношение углерода и азота к титану) различается, но оксидные фазы не установлены. В образце, полученном в присутствии NH_4F , относительное содержание титана гораздо ниже, и заметную роль играют оксидные фазы (Ti-O , Ti_2O_3 , TiO_2).

Список литературы

- [1]. Gregory S. Girolami, James A., et al. Organometallic route to the chemical vapor deposition of titanium carbide films at exceptionally low temperatures // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. P. 1579-1580/
[2]. Bertonecello R., Casagrande A., Casarin M., et al. TiN, TiC and Ti(C, N) Film Characterization and its Relationship to Tribological Behavior // Surface and interface analysis 1992. Vol. 18, P. 525-531.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ МАКРО- И МИКРОФАКТОРОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ

Новикова Д.Д.¹, Шеханов Р.Ф.², Шульга Е.В.¹, Юрьев А.И.¹

¹ – ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель»

² – ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
cisp@normik.ru

Основными общепринятыми характеристиками, определяющими разделение катодной меди по качеству в процессе ее производства методом электрорафинирования являются: внешний вид и SEN (Spiral Elongation Number). Фактически по внешнему виду оценивают развитость поверхности катодного осадка (блеск), а также наличие и количество крупных дендритов; по величине SEN – механические свойства полученного катодного осадка.

В свою очередь оба эти макрофактора напрямую связаны с микроструктурой катодного осадка. Внешний вид определяется прежде всего с крупностью кристаллов меди и наличием дефектов кристаллической решетки в катодном осадке. SEN – также наличием дефектов кристаллической решетки и химическим составом катодов.

Целью выполненных исследований было подтверждение указанных выше взаимосвязей макро- и микрофакторов, а также определение влияния на каждый из них поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в процессе электрорафинирования меди в качестве добавок в сульфатный сернокислый медный электролит.

В результате выполненных исследований установлен ряд зависимостей между концентрацией ПАВ, микроструктурой катодного осадка, его химическим составом и физическими характеристиками медных катодов.

Один из примеров такого рода зависимостей представлен на следующем рисунке:

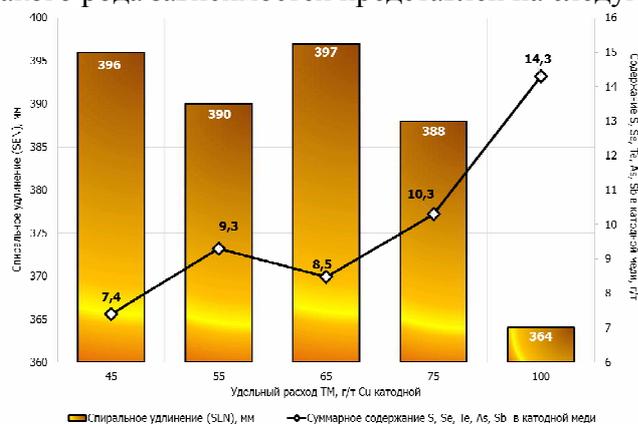


Рисунок – Суммарное содержание примесей S, Se, Te, As, Sb в катодной меди и спирального удлинения в зависимости от удельного расхода тиомочевина в процессе электрорафинирования

Из рисунка видно, что SEN зависит от содержания примесей в катодном осадке, а последние, в свою очередь, от концентрации тиомочевина (ТМ) в электролите. С другой стороны, тиомочевина вводится в состав медного электролита в качестве выравнивающей добавки, снижающей размер кристаллов катодной меди. Таким образом показано, что и внешний вид, и пластичность катодного осадка зависят от концентрации ТМ в электролите. При этом воздействие ТМ на указанные макрофакторы носит разнонаправленный характер.

СТРУКТУРА И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МОНТМОРИЛЛОНИТ/ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ

Носков А.В., Алексеева О.В., Шибаета В.Д., Агафонов А.В.

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

avn@isc-ras.ru

Создание многофункциональных гибридных материалов на основе слоистых алюмосиликатов для решения экологических проблем является актуальной задачей. Физико-химические свойства глинистых минералов определяются уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как развитая удельная поверхность, регулярное распределение мезо- и микропор, термическая стабильность и наличие активных центров различной природы.

В последнее время появился интерес к композитам, содержащим алюмосиликаты и ионные жидкости (ИЖ). Последние представляют собой соли, состоящие из крупного органического катиона и органического или неорганического аниона и плавящиеся при температуре $<100^{\circ}\text{C}$. Композиционные материалы глина/ИЖ химически инертны, имеют низкое давление паров и высокую электропроводность, свойственную ионным жидкостям, и, в то же время, обладают более низкой текучестью.

В настоящей работе была проведена модификация монтмориллонита (ММТ) ионными жидкостями с различным катионом, получены композиционные материалы и исследованы их структура, морфология и термические характеристики. В качестве модификаторов использовали 1-этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([EMim]NTf₂) и 1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([BMim]NTf₂).

Структура, морфология монтмориллонита и композитов ММТ с ионными жидкостями были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота и дифракции рентгеновских лучей. Были определены удельная поверхность и средний размер пор, размер частиц и Z-потенциал глинистого минерала и его композитов с ионными жидкостями.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в температурном интервале от -110 до $+100^{\circ}\text{C}$ изучали термическое поведение образцов исходного и модифицированного монтмориллонита. На термограммах для первого и второго нагрева синтезированных образцов точка перегиба кривой соответствует температуре стеклования (T_g), экзотермический пик (T_c) соответствует кристаллизации, а эндотермический пик (T_m) соответствует плавлению. Анализ полученных данных показал, что значения характеристических температур, полученные при втором нагреве, на $1-2^{\circ}\text{C}$ выше, чем при первом нагреве. Необходимо подчеркнуть, что наблюдаются существенные различия результатов, полученных для композитов ММТ/ИЖ в настоящей работе, и характеристических температур для «чистых» ИЖ, приведенных в литературе. В частности, в случае композита ММТ/[BMim]NTf₂ экзотермический и эндотермический пики отсутствуют, что свидетельствует о подавлении процессов плавления и кристаллизации. Повидимому, можно констатировать, наличие эффекта «конфайнмента», т.е. изменение свойств [BMim]NTf₂ при интеркалировании в монтмориллонит.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-12012).

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований".

Pt/MoS₂ В КАЧЕСТВЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ

Панченко Н.В.^{1,2}, Богдановская В.А.¹, Новиков В.Т.², Радина М.В.¹, Трипачёв О.В.¹, Андреев В.Н.¹

¹Институт Физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Сульфиды металлов, обладающие высокой коррозионной стойкостью, наряду с углеродными материалами, рассматриваются как перспективные носители для каталитических систем, устойчивых в условиях функционирования Li-O₂ аккумулятора. В частности, дисульфид молибдена (MoS₂) применяют в качестве носителя при синтезе моноплатиновой каталитической системы. Модифицирование наночастицами Pt представляет собой один из подходов, используемых с целью усиления бифункциональной активности положительного электрода в кислородной реакции, протекающей через формирование/окисление Li₂O₂.

Таблица. Электрохимические характеристики исследованных материалов, полученные из ЦВА; ν – 5 мВ/с, атмосфера O₂.

Материал	Q_K	Q_A	Q_A/Q_K , %	$E_{1/2}$	$E_{н.о.}$
	мК/см ²			В (Li/Li ⁺)	
MoS ₂	42.4	17.4	41	2.69	2.84
MoS ₂ -УНТ	86.6	63.2	73	2.73	2.75
Pt/MoS ₂	159.4	118	74	2.79	2.75

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические свойства MoS₂ и катализатора на его основе (Pt/MoS₂), а также MoS₂ с добавкой УНТ (MoS₂-УНТ), используемой для увеличения электропроводности. Измерения проводили в электролите 0.25 М LiClO₄/ДМСО при содержании воды ~70 ppm.

Показано, что добавление УНТ и наночастиц Pt в различной степени способствует усилению активности в кислородной реакции (таблица). Модифицирование платиной позволяет значительно ускорить реакцию восстановления кислорода (РВК) и снизить перенапряжение при окислении Li₂O₂. На это указывает смещение $E_{1/2}$ к более положительным и $E_{н.о.}$ к более отрицательным значениям, а также возрастание Q_K , Q_A и их отношения, отражающего обратимость кислородной реакции.

Важно отметить, что MoS₂ является полупроводником и его электрические свойства определяются влиянием различных факторов. Изготовление MoS₂-УНТ основано на механическом смешивании компонентов, что, вероятно, незначительно влияет на изменение электронного состояния MoS₂ [1]. Можно предположить, что каталитический эффект, наблюдаемый в случае MoS₂-УНТ, обусловлен только присутствием углеродных нанотрубок, обеспечивающих также увеличение электрической проводимости и площади поверхности. В основе химического модифицирования MoS₂ платиной лежит принцип Пирсона, согласно которому наночастицы Pt являются мягким основанием Льюиса и обладают сильным сродством к атомам серы, что в данном случае способствует прочному связыванию Pt с дисульфидной частью молекулы и изменению уровня Ферми, в результате которого MoS₂ приобретает свойства полупроводника с *n*-проводимостью [1].

Совокупность результатов позволяет заключить, что химическое модифицирование MoS₂ наночастицами Pt представляет собой перспективный подход к изменению электрических свойств дисульфида молибдена, что позволяет создать материал для положительного электрода, обладающий высокими бифункциональными свойствами в реакции восстановления/выделения кислорода.

Список литературы

[1]. T. S. Sreepasad et all. Controlled, Defect-Guided, Metal-Nanoparticle Incorporation onto MoS₂ via Chemical and Microwave Routes: Electrical, Thermal, and Structural Properties //Nano Lett. – 2013. – Vol. 13. – № 9. – P. 4434–4441.

ХЛОРОФИЛЛЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ

Пахомов Г.Л.^{1,2}, Травкин В.В.^{1,2}, Федосеев А.Н.^{1,2}, Стужин П.А.¹ и Койфман О.И.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

pakhomov@ipmras.ru

Несмотря на кажущееся соответствие природных и полусинтетических хлорофиллов идее фото-(электро-)химического преобразования солнечной энергии, получение качественного прототипа полностью твердотельной ячейки остается весьма сложной задачей [1]. С одной стороны, благодаря расширенному но стабильному циклическому хромофору, происходит интенсивное поглощение падающих фотонов в синей и красной части видимого света. Однако выделение отдельных молекул и их дальнейший процессинг для изготовления активного полупроводникового слоя пока не дают хороших результатов. Причина по-видимому заключается в специфической супрамолекулярной организации при самосборке молекулярного ансамбля *in vivo*, когда возникающие 1D...3D структуры делают передачу энергии и разделение зарядов, то есть этапы фотопреобразования, следующие за возбуждением молекулы светом, эффективными и направленными. Без этого, электронная проводимость и экситонный транспорт в объемных фазах хлорофиллов хуже чем у высокоупорядоченных синтетических красителей из семейства порфиринов, например, фталоцианинов. Попытки интегрировать такие структуры целиком, «как есть» в классическую схему тонкопленочного фотопреобразователя экспериментально затруднительны: хрупкие супрамолекулярные агрегаты как правило разрушаются при стандартных методах обработки/осаждения, или при взаимодействии с функциональными компонентами устройства. К тому же следует учитывать температурные и токовые нагрузки во время работы ячейки.

С другой стороны, поглощение в синей и красной области – узкополосное, и даже за счет уширения основных полос при агрегации сами природные хлорофиллы не могут обеспечить желаемое панхроматическое фотопреобразование в ячейке. Раз так, необходима комбинация с другими активными фотоабсорберами в двух-(как минимум)компонентные структуры с планарным или объемным гетеропереходом. Здесь возникает проблема совместимости, поскольку второй фотоабсорбер будет иметь свои структурные и редокс-свойства, а дружественные каротиноиды не подходят из-за собственного узкополосного оптического поглощения и плохих электрофизических характеристик [1]. Идеальным случаем была бы ячейка с единственным фотоабсорбером, например, диадой, в котором сочетается широкополосное поглощение с двойной фазовой структурой для эффективного образования, разделения и переноса фотогенерированных носителей, что исходно было преимуществом гибридных перовскитов. Здесь представляется перспективной разработка новых, надежных и простых синтетических методик.

В любом случае, демонстрация работающего и стабильного фотопреобразователя с хлорофиллоподобными молекулами в качестве активного материала, в любой геометрии и с любым типом проводимости, представляет собой наиболее элегантное решение в области «зеленой» энергетики на современном этапе технологического развития. Это стимулирует дальнейшие исследования не только «мягких» методов получения органических или гибридных фотовольтаических структур, но и тонкой супрамолекулярной и мезоскопической структуры природных макрогетероциклов.

Работа выполнена при поддержке РФФ №20-13-00285.

Список литературы

[1]. Amdursky N., Głowacki R.D., Meredith P. // Adv. Mater. 2019. V. 31. Iss. 3. P. 1802221.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА В КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ

Першин П.С., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
pspershin@ihite.uran.ru

Содержание глинозема в криолит-глиноземном расплаве является одним из самых важных и трудно контролируемых параметров при электролитическом производстве алюминия. Динамика изменения содержания глинозема и скорость его растворения в электролите промышленного состава определяют эффективность производства алюминия.

В настоящей работе для экспериментального исследования растворения глинозема в лабораторном электролизере методом вольтамперометрии предложена новая конструкция амперометрического датчика с рабочим углеродным электродом и взаимодействующем с алюминием медным противоэлектродом. Измерения проводили в расплаве NaF-AlF_3 -(5 мас.%) CaF_2 с криолитовым отношением 2.1 при $965\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. В ходе измерений потенциал рабочего электрода линейно смещали в анодную область потенциалов со скоростью 10 В/с и фиксировали пиковое значение отклика тока. Параллельно определяли содержание глинозема в расплаве на анализаторе LECO OH838. В результате получали эмпирическую зависимость пикового значения отклика тока от содержания глинозема в расплаве, которую далее использовали для исследования растворения глинозема.

На Рис. 1 представлены вольтамперограммы, характеризующие изменение тока пика во времени после загрузки $0.5\text{ мас.}\%$ глинозема в расплав с содержанием глинозема $3.5\text{ мас.}\%$ (А) и влияние содержания глинозема на вольтамперные отклики тока (Б) амперометрического датчика. Пиковое значение отклика тока повышается с ростом содержания глинозема и в ходе растворения очередной порции глинозема, что позволяет использовать датчик для исследования растворения глинозема в исследуемых расплавах. Так, по полученным данным была рассчитана скорость растворения глинозема в исследуемом расплаве, которая составила от $8.2 \cdot 10^{-5}$ до $1.6 \cdot 10^{-5}$ моль/с при повышении содержания глинозема с 3.5 до $4.5\text{ мас.}\%$.

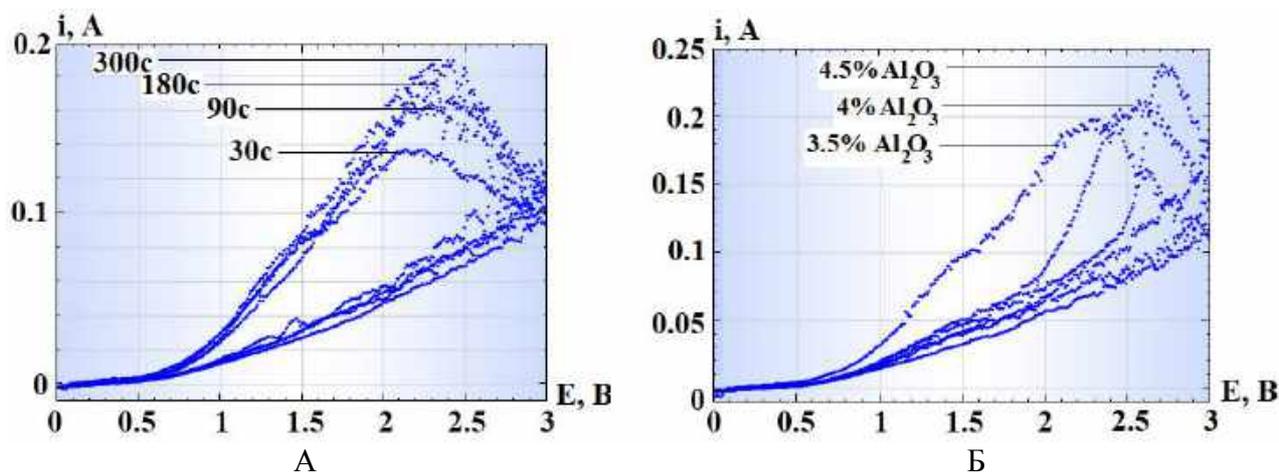


Рисунок 1 – Вольтамперограммы, полученные в зависимости от времени растворения (А) и содержания (Б) глинозема в расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $965\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости развертки потенциала 10 В/с .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП (Соглашение ЭБ № 075-15-2019-1949, внутр. №05.604.21.0239, IN RFMEFI60419X0239).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ СТАЛИ, ЦАМ и АЛЮМИНИЯ

Писарев А.С., Бардина О.И., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,
Москва, Россия
pisarev.alex1@gmail.com

Электрохимические медные покрытия находят широкое применение в промышленности. Благодаря своим качествам, медь используется в многослойных защитно-декоративных покрытиях типа медь-никель-хром в качестве промежуточного слоя. Как самостоятельное покрытие, медь применяется для защиты внешнего слоя детали от цементации и азотирования.

Непосредственное меднение таких материалов как сталь, алюминий и ЦАМы возможно только из комплексных электролитов, самыми распространёнными из которых являются цианидные. Однако, учитывая высокую токсичность цианидов и постоянно ужесточающиеся экологические требования к промышленности, использование таких электролитов становится все более проблематичным для предприятий. Другие типы комплексных электролитов на основе пирофосфатов, этилендиамина и т.д. значительно менее востребованы из-за разного рода эксплуатационных проблем, связанных с ними.

Возможной альтернативой цианидным могут быть электролиты, содержащие в качестве комплексообразователя фосфоорганические кислоты [1]. Согласно литературным данным, константы устойчивости комплексных соединений меди и фосфоорганического лиганда могут достигать 10^{15} [2], что сопоставимо с величинами констант устойчивости комплексов в пирофосфатных электролитах и позволяет говорить о возможности применения таких растворов при покрытии более электроотрицательных, чем медь, металлов и сплавов.

В ходе проведенных исследований был установлен оптимальный состав раствора, при котором медь в растворе имеет наиболее близкий стационарный потенциал к потенциалам покрываемых материалов – сталь, цинковые сплавы. За счет этого не происходит контактного выделения меди, а покрытие имеет хорошую адгезию к основе.

Были определены рабочие параметры электролита, такие как: плотность тока, рассеивающая способность и температура, которые позволяют говорить о возможности использования данного электролита в промышленности.

Также были сделаны попытки объяснить механизм формирования покрытия.

Список литературы

[1]. Z. Ratajewicz, C. Saneluta “Ethane-1-hydroxy-1, 1-diphosphonic acid bath for electrolytic copper plating // Plating and surface finishing, 1999, vol. 86, n 7, pp. 50-52

[2]. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants // Springer Science+Business Media New York Originally published by Plenum Press, New York. – 1977. Vol. – 3. P. 175-180.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА (Me_xTiSe_2) МЕТОДОМ ЭДС.

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

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

Метод ЭДС является чувствительным инструментом для изучения широкого спектра материалов. Он хорошо зарекомендовал себя при изучении слоистых интеркалатных соединений, в частности для изучения фазовых равновесий и электронной структуры соединений. Для изучения используются как классические ($\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiSe}_2$) и модифицированные электрохимические ячейки ($\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ и $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$) [1, 2]. По изменению характера зависимости $E \sim f(x)$ можно определить точку изменения природы связей в системе.

Таким методом изучены системы, относящиеся к триаде железа: Fe-TiSe_2 , Ni-TiSe_2 и Co-TiSe_2 . Данные, полученные методом ЭДС подтверждены спектральными методами.

Равновесия в интеркалатных системах триады железа достигаются долго из-за низких коэффициентов диффузии. Для решения этой проблемы были использованы ячейки вида $\text{M}|\text{M}^+|\text{Me}_x\text{TiSe}_2$ (M- подвижный металл, Me-металл триады железа). В качестве электролита использовали безводные растворы CuI в ацетонитриле и NaClO_4 в пропиленкарбонате.

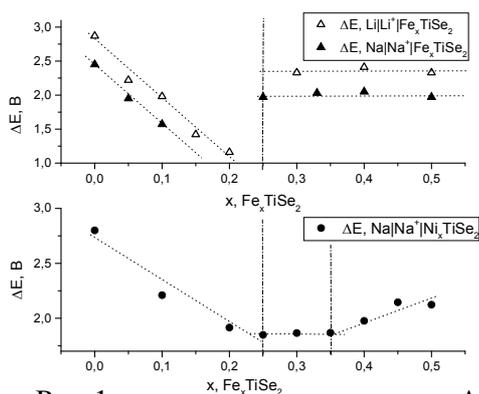


Рис.1. зависимости ΔE электрохимических ячеек для систем Ni-TiSe_2 и Fe-TiSe_2 от содержания интеркалированного металла.

На Рис. 1. приведены зависимости ΔE электрохимических ячеек для систем Ni-TiSe_2 и Fe-TiSe_2 от содержания интеркалированного металла. Основываясь на анализе характера зависимостей можно говорить, что в обеих системах имеется изменение характера химической связи между матрицей TiSe_2 и интеркалированным металлом. Видно, что переходы начинаются в области критической точки $x=0.25$. На основе спектральных данных установлено, что в системе Fe-TiSe_2 орбитали атомов железа связаны с орбиталями титана, а в Ni-TiSe_2 орбитали атомов никеля взаимодействуют с орбиталями и титана и селена. Разница в характерах зависимостей (Рис. 1) связана с особенностями взаимодействия интеркалированного атома и матрицы.

Можно предположить, что взаимодействия между атомами в системе Co-TiSe_2 будут похожи на рассмотренные системы. Однако, характер изменения зависимости значений ЭДС от содержания кобальта покажет, какие именно связи более характерны для данной системы. Точку перехода, при каком именно составе образуются цепочки Co-Co , можно ожидать в интервале $0,25 < x < 0,4$.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Спин», № АААА-А18-118020290104-2) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-32-20141).

Список литературы

- [1]. A.S. Shkvarin, et al. // *RSC Advances* 2016. V. 6, P. 106527-106539.
- [2]. Suslov E. A. et al. // *Ionic*s. – 2016. – V. 22. – №. 4. – P. 503-514

ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ИНГИБИТОРА НА ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Румянцева Н.П., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Россия
e-mail: np0920@yandex.ru

Коррозионные процессы являются причиной многочисленных потерь в промышленных масштабах. Низкая коррозионная стойкость является одним из существенных недостатков конструкционных углеродистых и низколегированных сталей. Применение ингибиторов коррозии является одним из самых известных методов защиты от коррозии, а также одним из самых эффективных. Использование ингибиторов позволяет защищать узлы и детали, находящиеся в эксплуатации длительное время, и не требует принципиального изменения существующих технологических схем.

В настоящей работе исследовали влияние азотсодержащего ингибитора на показатели коррозии конструкционных сталей 20, 30ХГСА, 40ХН2МА, 18Х2Н4ВА.

Эффективность ингибитора исследовалась путем проведения коррозионных испытаний в растворе 3% хлорида натрия с помощью гравиметрических и электрохимических методов. Состояние поверхности сталей после коррозионных испытаний в растворе 3% хлорида натрия и состав продуктов коррозии исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH.

Результаты определения плотности тока и потенциала коррозии свидетельствуют о торможении коррозионного процесса после обработки поверхности сталей в эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости, используемой для механической обработки деталей. Введение в состав эмульсии добавки гетероциклического азотсодержащего соединения способствует пассивации поверхности и усилению ингибирующего эффекта. Благодаря введению добавки для углеродистой стали 20 удается снизить плотность тока коррозии в 2,5 раза по сравнению с механически обработанными образцами и в 1,6 раза по сравнению с образцами, обработанными в эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости без добавок.

После выдержки исследованных сталей в растворе 3% хлорида натрия в поверхностном слое наблюдается уменьшение содержание железа и увеличение содержания кислорода, для легированных сталей имеет место обогащение поверхности хромом. Результаты гравиметрических исследований свидетельствуют о том, что после обработки образцов в 3 % эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости с добавкой азотсодержащего соединения потери массы сокращаются для сталей 20 и 18Х2Н4ВА почти в 2,5 раза, 30ХГСА – в 1,7 раза, 40ХН2МА – в 1,3 раза по сравнению с образцами после механической обработки. Применение ингибитора обеспечивает увеличение продолжительности межоперационного хранения после механической обработки деталей, изготовленных из исследованных конструкционных сталей.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЛАНТАНА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЕВОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ

Саева Н.С., Расковалов А.А., Крайнова Д.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

other@el.ru

Ванадиевофосфатные стёкла привлекают значительное внимание исследователей, поскольку обладают наиболее высокой электропроводностью среди оксидных стеклообразных материалов с электронной проводимостью. Благодаря хорошей стеклообразующей способности ванадия, двойная система $V_2O_5-P_2O_5$ имеет широкую область стеклообразования и проявляет низкую кристаллизационную способность, что позволяет модифицировать её свойства путём введения различных оксидов. Наибольшее распространение получили работы, где в стёкла системы $V_2O_5-P_2O_5$ вводится оксид лития, принося ионную проводимость наряду с электронной. В то же время, влияние других оксидов на свойства таких стёкол изучено мало. Поэтому, в данной работе изучено влияние небольших (до 5 мол. %) добавок оксида лантана на структуру и свойства стёкол системы $V_2O_5-P_2O_5$.

Стёкла системы $(y-x)V_2O_5-yP_2O_5-xLa_2O_3$ были получены в срезях с $y = 5, 10$ и 15 мол. % и $x = 1, 2, 3, 4$ и 5 мол. % методом высокотемпературной варки расплава в платиновых тиглях. Аттестация стёкол проводилась методами РФА и МРСА, плотность определяли методом жидкостной пикнометрии. Структура стёкол изучена методом рамановской спектроскопии. Для изучения транспортных свойств применяли импедансную спектроскопию и импульсный гальваностатический метод.

Согласно полученным результатам, введение оксида лантана приводит к росту проводимости относительно исходного состава во всех исследованных срезях. На Рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности для среза $5P_2O_5-(95-x)V_2O_5-xLa_2O_3$. Максимальная проводимость была достигнута для состава $5P_2O_5 \cdot 94V_2O_5 \cdot 1La_2O_3$: её величина составила $3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см при температуре $50^\circ C$.

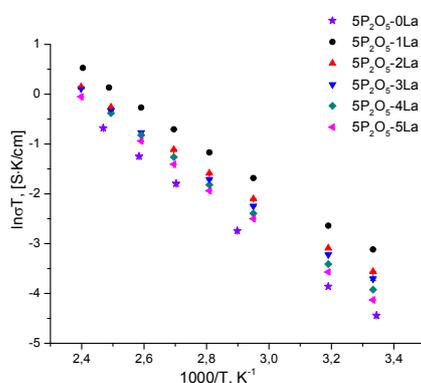


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса, полученные методами импедансной спектроскопии для стёкол среза $5P_2O_5-(95-x)V_2O_5-xLa_2O_3$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10205). Работа была проведена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

НОВЫЙ СУБФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ АКЦЕПТОР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Стужин П.А.¹, Ковкова У.П.¹, Скворцов И.А. и Пахомов Г.Л.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

pakhomov@ipmras.ru

В ходе работы синтезировано и охарактеризовано новое производное субфталоцианина - перхлорированный пиразиносубпорфиразин SubPzCl₆ (Рис. 1). Показано, что комбинированный эффект гексаазамещения и периферического хлорирования в бензольных кольцах заметно усиливает сродство к электрону субфталоцианинового макроцикла из-за стабилизации LUMO. По данным цикловольтамперометрии, первое восстановление происходит уже при -0,20 В (по Ag/AgCl), что на 0,50 В легче, чем у референсного гексахлорированного субфталоцианина SubPcCl₆ – Рис. 1. Из расчетов, азамещение увеличивает щель HOMO-LUMO, и Q-полоса в оптических спектрах соответствующая низкоэнергетичному π-π* электронному переходу 2a₂→1e* смещается гипсохромно на 36 нм. Характерной особенностью периферически-хлорированных макроциклов является появление двух полос в УФ-области, которые относятся к электронным переходам 1a₁→1e* и 2a₁→1e* (В₁ на ~300 нм и В₂ на ~340 нм). Азамещение снижает квантовый выход флуоресценции и уменьшает время жизни.

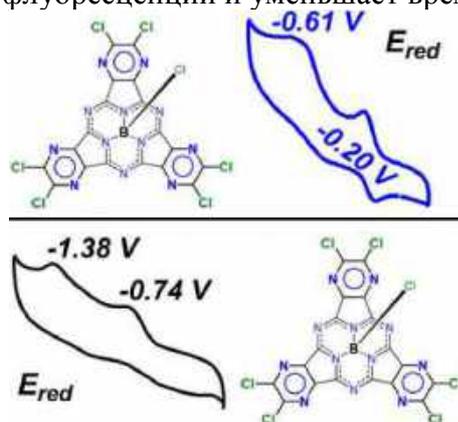


Рис. 1

Обнаружена интересная полихромия растворов нового SubPzCl₆ и обычного SubPcCl₆, связанная с их различной устойчивостью в жидкой фазе. Будучи стабильными в твердой фазе и в дихлорметане, оба соединения имеют тенденцию к разложению в таких донорных агентах как ТГФ или пиридин в течение 1-2 дней, что приводит к обесцвечиванию раствора. Причина заключается в легкости восстановления молекул-акцепторов, более явной для SubPzCl₆. В кислых средах, при увеличении кислотности в ряду CH₂Cl₂→CF₃COOH→H₂SO₄ для SubPcCl₆ наблюдается последовательное, обратимое трехстадийное протонирование мезо-атомов азота. Пирaziновые кольца его гексаазааналога SubPzCl₆ сильно уменьшают основность мезо-азотов и конкурируют с ними при кислотно-основном взаимодействии.

Предварительные фотоэлектрические измерения на сублимированных тонких пленках показывают, что SubPzCl₆ может быть перспективным материалом для фотовольтаических ячеек. Дальнейшие усилия по синтезу соединений субфталоцианинового ряда для фотовольтаики должны быть направлены на достижение разумного компромисса между высоким коэффициентом молярной экстинкции, акцепторными свойствами и долговременной фото- и химической стабильностью.

Работа выполнена при поддержке РФФ №17-13-01522.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫМИ ПЛЕНКАМИ

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

Одним из перспективных направлений разработки неплатиновых катализаторов для электрохимического восстановления кислорода является создание электродов, поверхность которых модифицирована макрогетероциклическими соединениями (порфиринами, фталоцианинами) и их металлокомплексами. Одним из путей получения порфириносодержащего покрытия на поверхности электродов, является электрохимическое осаждение на электродах полипорфириновых пленок. Тонкие полипорфириновые пленки, проявляя высокую электропроводность, являются потенциальной альтернативой материалов для использования в качестве электрокатализаторов не только в реакции восстановления O_2 , но и в других реакциях: восстановления NO, окисления спиртов и тиолов.

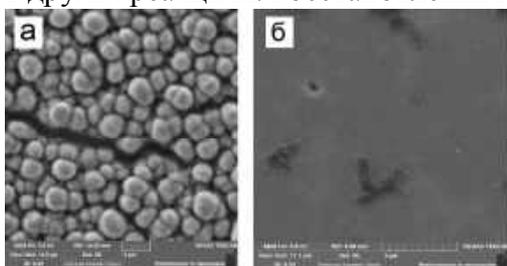


Рис. 1. Морфология поверхности пленок: а - поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$, б - поли- $H_2T(p-ONPh)P$.

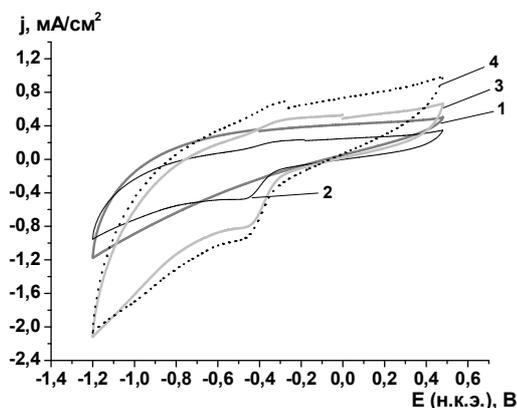


Рис. 2. ЦВА на СУ электроде в растворе, насыщенном аргоном – 1; ЦВА процесса электровосстановления кислорода: 2 - на СУ электроде, 3 – на СУ с поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$, 4 – на СУ с поли- $H_2T(p-ONPh)P$.

В работе представлены результаты исследования электрохимического осаждения на поверхности электродов полипорфириновых пленок на основе замещенных тетрафенилпорфинов: 5,10,15,20-тетракис(р-аминофенил)порфина ($H_2T(p-NH_2Ph)P$) и 5,10,15,20-тетракис(р-гидроксифенил)порфина ($H_2T(p-ONPh)P$) и оценки электрокаталитической активности полученных покрытий в процессе электровосстановления кислорода. Процесс электрополимеризации осуществлялся с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Полученные пленки, электроосажденные на стеклоуглеродные (СУ) электроды, плотно сцеплены с электродной поверхностью, что обеспечивает высокую электропроводность системы.

В процессе осаждения полипорфириновых пленок наблюдаются существенные различия, что связано с различием в структуре порфириномономеров. Для исследуемых порфиринов различия имеются не только в процессе осаждения, но также значительно отличается морфология поверхности. Для амино-замещенного тетрафенилпорфина на пленке отчетливо видны шарообразные структуры (рис. 1 а). Поверхность пленки на основе гидрокси-замещенного тетрафенилпорфина не изменяется при длительном осаждении, остается однородная с редкими образованиями на поверхности неопределенной формы (рис. 1 б).

Установлено, что исследуемые полипорфириновые пленки на основе $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и $H_2T(p-ONPh)P$, обладают одинаковой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода по сравнению с чистым СУ электродом. Наблюдаемые различия в процессе электроосаждения и морфологии пленок не сказываются на каталитической активности полученных материалов.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПОЛИПОРФИРИНАМИ

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

Безметалльные катализаторы считаются возобновляемыми материалами следующего поколения, которые обещают быть экономически эффективными по сравнению с их металлосодержащими аналогами, особенно по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов [1, 2]. В работе представлены результаты оценки каталитической активности полипорфириновых пленок в реакции электрохимического восстановления диоксида углерода. Для анализа каталитической активности полипорфиринов в процессе электровосстановления углекислого газа были получены пленки: *поли-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфина* (*поли-Н₂Т(4-NH₂Ph)P*), *поли-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина* (*поли-Н₂Т(4-ОНPh)P*) и *поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина* (*поли-Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P*). Полипорфириновые пленки осаждали на ИТО-электроды в процессе окисления из растворов в органических растворителях. Выбор растворителя определялся растворимостью порфирина-мономера. *Поли-Н₂Т(4-NH₂Ph)P* и *поли-Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P* осаждали из раствора в дихлорметане, *поли-Н₂Т(4-ОНPh)P* из раствора в этаноле.

Оценку электрокаталитической активности полипорфириновых пленок в реакции электровосстановления CO₂ выполняли методом циклической вольтамперометрии в 0,1 М водном растворе KCl. Форма ЦВА для первого цикла существенно отличаются от электрохимических откликов второго цикла. Это различие может быть объяснено тем, что во время первого цикла отсутствуют активированные молекулы CO₂ на каталитических центрах. Кроме того, во время первого цикла наблюдается электровосстановление полипорфириновой пленки при ее катодной поляризации. По этой причине для анализа каталитической активности полипорфириновых пленок использовали второй цикл ЦВА (рис. 1). Для электродов с нанесенными полипорфириновыми пленками наблюдалось смещение потенциала начала электровосстановления CO₂ в область положительных значений по сравнению с процессом на чистом ИТО-электроде (рис. 1). Токи электровосстановления на полипорфириновых пленках больше, чем токи на чистом ИТО-электроде. Наибольшее возрастание наблюдалось для пленки *поли-Н₂Т(4-NH₂Ph)P*, для которой в достаточно широком диапазоне потенциалов ток электрохимического процесса возрастает почти в два раза (рис. 1). В то же время наибольшее смещение потенциала начала процесса электровосстановления CO₂ (около 100 мВ) наблюдается на пленке *поли-Н₂Т(4-ОНPh)P*.

ЦВА содержит электрохимические отклики, отвечающие электроокислению восстановленных продуктов. Для всех ЦВА, записанных на полипорфириновых пленках, наблюдаются два пика электроокисления, в отличие от единственного пика на ИТО. Амплитуда токов на полипорфириновых пленках существенно выше, чем на ИТО (рис. 1). Положение катодных пиков зависит от структуры полипорфирина. Различный вид катодной ветви ЦВА-кривой указывает на различный состав восстановленных частиц, полученных в анодном процессе. Электрохимическая конверсия углекислого газа, как правило, протекает в несколько стадий, через набор интермедиатов, и включает в себя несколько конкурирующих процессов, от соотношения скоростей которых зависит соотношение концентраций продуктов электровосстановления [3, 4].

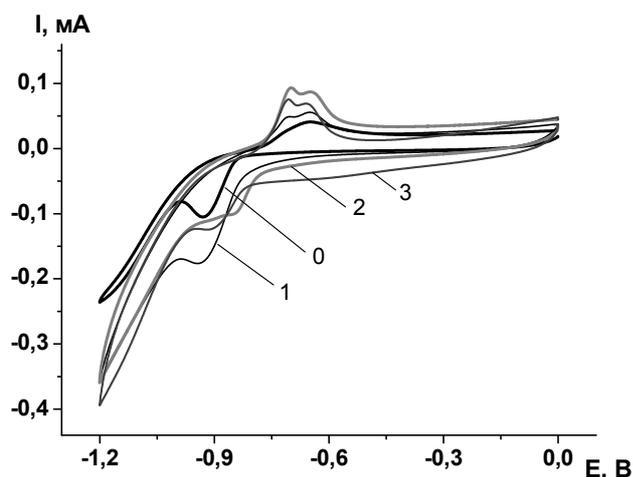


Рис 1. ЦВА второго цикла электровосстановления CO_2 , наблюдаемые в 0,1 М КСl на различных поверхностях: 0 – чистый ИТО-электрод, 1 - *поли-Н₂Т(4-НН₂Ph)P*, 2 - *поли- Н₂Т(4-ОНPh)P*, 3 - *поли-Fe(III)CIT(3-НН₂Ph)P*.

Таблица 1.

Параметры электрохимического восстановления CO_2 на различных электродных материалах. Полипорфириновые пленки осаждены на ИТО - электродах.

Поверхность электрода	E_{onset} , В	E_p , В	$E_{1/2}$, В	I_p , мА
чистый ИТО	-0.84	-0.93	-0.88	-0.10
<i>поли-Н₂Т(4-НН₂Ph)P</i>	-0.81	-0.94	-0.87	-0.17
<i>поли-Н₂Т(4-ОНPh)P</i>	-0.77	-0.85	-0.81	-0.08
<i>поли-Fe(III)CIT(3-НН₂Ph)P</i>	-0.82	-0.92	-0.85	-0.07

Таким образом, анализ электровосстановления диоксида углерода на полученных материалах подтверждает существенное влияние на каталитические свойства структуры порфирина-прекурсора. Кроме того, полученный результат позволяет рассматривать материалы, синтезированные на основе порфиринов-лигандов в качестве перспективных безметаллических электрокатализаторов.

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

Список литературы

- [1]. Mao X., Hatton T.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 4033–4042.
- [2]. Chai G.-L., Guo Z.-X. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 1268–1275.
- [3]. Ponnurangam S., Chernyshova I.V., Somasundaran P. // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2017. V. 244. P. 184–198.
- [4]. Olajire A.A. // *Journal of CO₂ Utilization.* 2018. V. 24. P. 522–547.

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(p-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

Благодаря уникальности физико-химических свойств порфирины в настоящее время используются в различных направлениях, начиная от искусственного фотосинтеза, фотовольтаических устройств, окислительного катализа, сенсорах, до нелинейной оптики и наноматериалов для фотодинамической терапии рака и фотоинактивации микроорганизмов. Для использования порфиринов во многих выше перечисленных областях применения необходимо нанести тонкую пленку вещества на проводящую подложку. Одним из методов нанесения полипорфириновой пленки на проводящую подложку является электрополимеризация. Модификация электродных поверхностей проводящими полипорфиринами, полученными электрохимическим осаждением, позволяет получить устойчивые покрытия, плотно сцепленные с поверхностью электродов. Управлять электропроводящими свойствами полученных полипорфиринов можно путем химического или электрохимического окисления или восстановления (допирования). В настоящей работе электрохимическим методом получены пленки поли-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина. Мы представляем синтез и характеристики поли-Н₂T(4-ОНPh)P, осажденного из раствора этанола с использованием метода циклической вольтамперометрии. Показана возможность изменения оптоэлектронных свойств полипорфириновой пленки электрохимическим методом. Нами определены некоторые из молекулярных связей, связывающих порфириновые мономеры, и предложен механизм процесса полимеризации.

Окисление пленки поли-Н₂T(4-ОНPh)P осуществлялось и наблюдалось с использованием спектроэлектрохимического метода. Электронные спектры поглощения снимались в растворе фоновой соли (ТВАР) в этаноле при пошаговом изменении потенциала: от 0 до +2 В и от +2 до 0 В с шагом 50 мВ. Вид спектра, полученного при окислении пленки, соответствует полипорфирину в окисленном состоянии. Появившиеся полосы характерны для катионов Н₂T(4-ОНPh)P²⁺ [1] (рис. 1 а). По данным электрохимического кварцевого микробаланса при циклическом изменении потенциала в растворе фонового электролита без мономера происходит увеличение массы пленки на 0,3 мкг, вероятнее всего, за счет насыщения пленки анионами фонового электролита. Включение анионов фонового электролита в полипорфирине подтверждается ИК-спектрами.

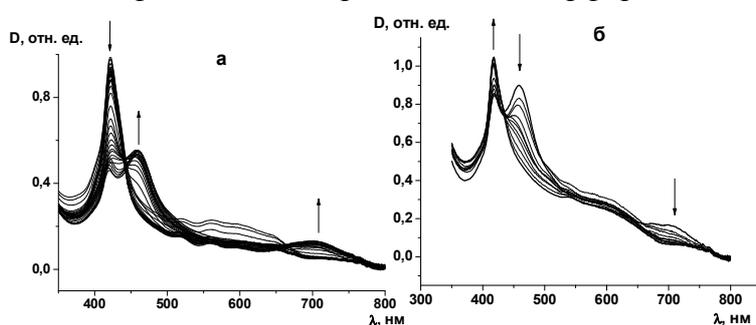


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения полипорфириновой пленки: а - при окислении от 0 до +2 В. б - при восстановлении от +2 до 0 В.

При восстановлении полипорфирина с изменением потенциала в обратную сторону (от +2 до 0 В) спектр пленки после восстановления приближается к спектру в исходном состоянии. Однако интенсивность полосы Soret уменьшается на 66% (рис. 1 б).

Потенциал плоских зон составляет 0,33 В. Под действием положительных потенциалов в растворе фонового электролита проведено дополнительное

окисление полипорфирина с включением анионов фонового электролита в полипорфирин.

Список литературы

[1]. Luca G.De, Romeo A., Scolaro L.M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. Iss. 29.P. 14135-14141

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И ТРИФЛАТА N-БУТИЛИМИДАЗОЛА

Фадеева Ю.А., Кузьмин С.М., Шмуклер Л.Э., Сафонова Л.П.

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

jaf@isc-ras.ru

В настоящее время многочисленные исследования направлены на создание протонпроводящих полимерных мембран с высокой термостабильностью и высокой проводимостью при высоких температурах в условиях низкой влажности. Одним из основных подходов к получению таких мембран является замена водных электролитов на протонные ионные жидкости (ПИЖ). Например, ПИЖ на основе алкилимидазолиевых катионов широко используются в качестве таких электролитов. Отличным кандидатом для использования в качестве полимерной матрицы для высокотемпературных мембран является полибензимидазол (ПБИ), который обладает высокой химической, термической и механической стабильностью.

Методом разлива из растворов получены протонпроводящие мембраны на основе ПБИ допированного ионной жидкостью трифлатом N-бутилимидазола с различным мольным соотношением компонентов. Изучено фазовое поведение полученных мембран, их термическая и электрохимическая стабильность, получены температурные зависимости электропроводности. Проводимость мембран возрастает в интервале 0.7-1.55 мСм·см⁻¹ (при 145°C) с ростом содержания ИЖ в мембране. Все мембраны термически стабильны до 200°C, что позволяет рассматривать их как возможных кандидатов для использования в среднетемпературных топливных ячейках. Установлено, что ширина ЭХО слабо зависит как от температуры, так и количества ИЖ в мембране. Обнаружено, что для мембран происходит существенное расширение ЭХО по сравнению с исходной ИЖ за счет увеличения катодного предела потенциала примерно на 1.2В. Величина ЭХО полученных мембран составляет порядка 3.9±0.2В.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00505). ДСК, ТГ и электрохимические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования (Верхне-волжский региональный центр физико-химических исследований).

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ 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 Российской академии наук,
Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Разработка составов жидких органических электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока требует применение комплексного подхода, предусматривающего изучение закономерностей влияния природы компонентов, состава системы, температуры на важную эксплуатационную характеристику электрохимических приборов хранения энергии такую как электропроводность [1]. В данной работе исследована удельная электропроводность растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК)–N,N-диметилформамид (ДМФА) с молярной концентрацией ионофора от 0,2 до 1,8 моль/кг при температурах 253.15, 273.15, 293.15, 313.15 и 333.15 К с содержанием N,N-диметилформамида в смешанном растворителе в мольных долях от 0,2 до 1. Изотермы концентрационной зависимости удельной электропроводности исследуемых растворов характеризуются четким максимумом и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела-Амиса [2]. Наибольшими значениями удельной электропроводности обладают растворы ионофора в N,N-диметилформамиде. Зависимость удельной электропроводности исследуемых растворов от температуры подчиняется уравнению Аррениуса.

Для электролитной системы LiAsF_6 /ПК-ДМФА процесс переноса заряда в изученной области концентраций ионофора осуществляется по ион-миграционному механизму. На основе применения теории переходного состояния [3] зависимость энергии активации процесса переноса заряда исследуемых растворов от мольной доли растворенного вещества может быть описана линейным уравнением, которое содержит вклад растворителя и вклад ионофора в энергию активации процесса переноса заряда [4]. Добавление к системе LiAsF_6 – ПК второго растворителя (ДМФА) приводит сначала к увеличению вклада ионофора в энергию активации процесса переноса заряда за счет предпочтительной сольватации гексафторарсената лития молекулами ДМФА, компенсирующееся по мере увеличения содержания N,N-диметилформамида уменьшением вязкости среды, в которой происходит перемещение ионов, поскольку динамическая вязкость ДМФА ($\eta=0,802$ Па·с [5]) примерно в три раза меньше, чем ПК ($\eta=2,53$ Па·с [5]).

Проведен анализ и сравнение полученных результатов для системы LiAsF_6 /ПК-ДМФА с имеющимися литературными данными по электропроводности растворов LiClO_4 в N,N-диметилформамиде и в пропиленкарбонате [5], принимая во внимание перемещение ионов растворенного вещества в электрическом поле с учетом взаимодействия ион-растворитель.

Список литературы

- [1]. Игнатова А.А., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Фатеев С.А // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 330-339.
- [2]. Casteel J.F., Amis E.S. // J. Chem. Eng. Data. 1972. vol. 17, p. 55.
- [3]. Erdey-Gruz T. Transport Phenomena in Aqueous Solutions, Budapest: Akademiai Kiado, 1974. 420 p.
- [4]. Тюнина, Е.Ю., Чекунова М.Д. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 2. С. 222-232.
- [5]. Izutsu K. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАСПОЗНАЮЩЕГО БИОСЛОЯ ДНК-АПТАМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА

Шабалина А.В., Большевич Е.А.

Томский государственный университет, Томск, Россия
shabalinaav@gmail.com

Основной принцип работы электрохимических биосенсоров заключается в регистрации изменения отклика индикаторного электрода, покрытого слоем распознающих биомолекул, до и после контакта с аналитом. В качестве распознающего слоя используются органические или биомолекулы, а также компоненты живых клеток или сами клетки, способные к специфическому взаимодействию с целевым объектом (аналитом). Помимо иммуносенсоров и сенсоров на основе ферментов, перспективными являются электрохимические аптасенсоры – сенсоры на основе аптамеров. Аптамеры – это олигонуклеотиды или пептиды, синтезируемые химически и способные связываться с целевым объектом (для которого целенаправленно проводится синтез аптамера) с высокой степенью специфичности. При помещении молекул аптамеров на поверхность индикаторного электрода, они способны менять его отклик при связывании с аналитом. При этом реализуется один из двух базовых принципов: «signal-on» или «signal-off». Успешная работа аптасенсора во многом зависит от воспроизводимости аптамерного слоя от электрода к электроду, и от его стабильности (неизменности состава и структуры) в процессе регистрации электрохимического отклика до и после контакта с анализируемым веществом.

В данной работе изучалась стабильность слоя ДНК-аптамера, формирующегося на поверхности золотого электрода, при потенциостатической обработке. Было выявлено, что в зависимости от величины и знака потенциала, электрохимический отклик электрода менялся по-разному. Было показано, что обработка в течение 30 с при потенциале +1 В приводит к увеличению тока пиков электро-превращения гексацианоферратов (II и III) калия (по результатам циклической вольтамперометрии, ЦВА) и к снижению сопротивления переноса заряда через границу раздела электрод-раствор (по данным спектроскопии электрохимического импеданса, СЭИ). Оба зафиксированных эффекта говорят о достаточно сильном разрушении слоя аптамера на электроде и снижении величины его заполнения. Обработка также при положительном потенциале, но меньшей величины (+0,4 В), не повлияла на величины тока пиков превращения редокс-медиатора (по данным ЦВА) и привела к небольшому росту сопротивления переноса электрода в поверхностном слое (по данным СЭИ). Предположительно, молекулы аптамера при данном потенциале не десорбировались с поверхности электрода (величина заполнения осталась прежней), а изменили конформацию, увеличив плотность слоя. При потенциостатировании при 0 В в течение 30 с наблюдается рост токов пиков окисления и восстановления редокс-медиатора, однако величина сопротивления переноса электрона остается прежней. Предположительно, также происходит изменение рабочей конформации молекул аптамера, но со снижением плотности слоя. Потенциостатическая обработка при –1 В привела к разрушению слоя (увеличение пиков превращения редокс-медиатора). Величина сопротивления переноса электрона также упала, однако наблюдалось изменение формы годографа импеданса. Предположительно, катодная обработка привела к разрушению молекул аптамера с частичной десорбцией продуктов.

Таким образом, изучение стабильности слоя ДНК-аптамера на поверхности золотого электрода, дает ключ к пониманию механизмов его разрушения в зависимости от величины и знака потенциала. Полученная информация крайне полезна для создания аптасенсоров и оптимизации условий электрохимического определения различных аналитов с их помощью.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-КОБАЛЬТ И ОЛОВО-НИКЕЛЬ

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

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

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля, кобальта и бинарных сплавов Sn-Co и Sn-Ni из комплексных электролитов на основе оксалата аммония.

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 M = Co, Ni), и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. 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, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, NaCl – от 0 до 5 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C.

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Р-30J «Элинс». Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп и меди. 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. 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.

На основании результатов настоящего исследования и выполненных ранее исследований растворов некоторых карбоновых кислот, аминов, аминокислот и комплексонов нами разработаны комплексные электролиты для нанесения гальванических покрытий Sn-Co и Sn-Ni на стальные и медные изделия. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность осаждаемых сплавов и позволяет получить покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании традиционно используемых безоксалатных электролитов. Использование растворов оксалата аммония для осаждения сплавов олово-кобальт и олово-никель также приводит к увеличению микротвёрдости и коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий за счёт значительного снижения количества пор в структуре электролитического сплава. Кроме того, разработанные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, которая даёт возможность нанесения покрытий на сложнопрофильные изделия.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ.

Шибяев Б.А.^{1,2}, Балмасов А.В.¹, Лихачева И. Е.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «ИСТОК» имени Шокина», Фрязино, Россия

shibaev_boris@mail.ru, balmasov@isuct.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.

Анодное поведение конструкционных легированных сталей марок 25Х3МЗНБЦА и 30ХН2МФА в электролитах электрохимического полирования на основе фосфорной и серной кислот с добавками хромового ангидрида и триэтанолamina исследовано путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых на установке с вращающимся дисковым электродом. Установлено, что интенсификация гидродинамического режима способствует некоторому снижению высоты микронеровностей, однако относительное сглаживание микрорельефа остается незначительным. Проведение процесса анодного растворения исследованных сталей при комнатной температуре не обеспечивает достижение эффекта полирования. Это связано с высокой склонностью исследуемых сталей к пассивации вследствие присутствия в их составе легирующих добавок. Увеличение температуры раствора до 65-70°C способствует растворению пассивирующих слоев, что обеспечивает минимальную величину шероховатости $R_a = 0,16$ мкм при использовании электролита, содержащего хромовый ангидрид, и 0,08 мкм в случае раствора с триэтанолaminом. Таким образом, введение в состав электролита органической добавки обеспечивает повышение эффективности сглаживания микрорельефа.

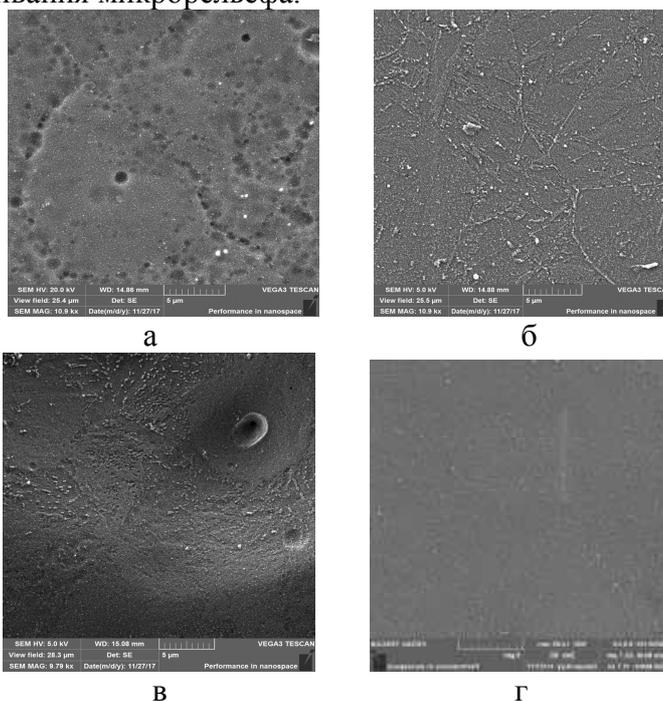


Рисунок. Изображения поверхности образцов из сталей 25Х3МЗНБЦА (а, б) и 30ХН2МФА (в, г), полученные на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH, после

электрополирования в растворе с добавкой триэаноламина при температурах 40°С (а, в) и 65°С (б, г)

ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЦВИТТЕР-ИОНА: ОТ МОНОМЕРОВ К ПОЛИМЕРНЫМ МЕМБРАНАМ

Шмуклер Л.Э., Груздев М.С., Фадеева Ю.А., Сафонова Л.П.

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

les@isc-ras.ru

Целью настоящей работы явилось получение композитных мембран на основе полимеризованных протонных ионных жидкостей (poly(ILs)), исследование их термических и электрохимических характеристик.

Методы исследования: спектроскопия электрохимического импеданса, циклическая вольтамперометрия (Solartron 1260А в комплекте с электрохимическим интерфейсом Solartron SI1287А, ячейка ProboStat (NORECS)), дифференциальная сканирующая калориметрия (NETZCH DSC 204 F1), термогравиметрия (NETZCH TG 209 F1), ИК(НПВО) спектроскопия (Bruker Vertex V80 с приставкой MVP 2 Series™ (Harrick) с алмазным кристаллом.

Мономерные ионные жидкости (MIL) получали путем сплавления цвиттер-иона (1-винил-3-(3-сульфопропил) имидазол (VinImPrSO₃)) с метансульфоной (MsO), трифторметансульфоной (TfO), серной (HSO₄) кислотами и бис(трифторметилсульфонил)имидом (TFSI).

ДСК кривые мономерных ионных жидкостей демонстрируют только переходы солей в стеклообразное состояние, температуры их деструкции составляют ~ 200°C. Удельная электропроводность MILs уменьшается в ряду анионов: HSO₄⁻ > TfO > TFSI > MsO. Электрохимическое окно (ЭХО) синтезированных MILs находится в диапазоне 1.9–2.1 В (при 120°C) и 3.1–3.9 В (при 50°C).

Полимерные мембраны получали методом фотополимеризации мономерных ионных жидкостей с со-мономерами (диметакрилат (DMEG) и метакрилат (MEG) этиленгликоля) непосредственно в пресс-форме.

Термическая стабильность синтезированных полимерных мембран снижается по сравнению с соответствующими мономерными прекурсорами и составляет ~140°C. Их фазовое поведение схоже с термическим поведением мономерных ионных жидкостей, на основе которых они были получены.

Электропроводность полимерных мембран уменьшается по сравнению с соответствующими ионными мономерами примерно на два порядка и составляет 0.001÷0.8 мСм·см⁻¹ в зависимости от температуры (от 25 до 140°C) и структуры. Наибольшей электропроводностью обладают полимерные мембраны с TFSI в составе. Инкорпорация протонной ионной жидкости мезилата триэтиламмония (TEA/MsO) в мембраны состава Poly(VinImPrSO₃H/TFSI–DMEG) и Poly(VinImPrSO₃H/TFSI–DMEG–MEG) приводит к значительному повышению их электропроводности и эластичности. Электропроводность мембраны на основе тройного сополимера выше электропроводности мембраны на основе двойного сополимера и достигает при 160 °С значения 4.8 мСм·см⁻¹. ЭХО композитных полимерных мембран при 50°C составляет порядка 5 V, что выше, чем у соответствующей MIL и TEA/MsO. Термогравиметрический анализ показал, что мембраны стабильны до температуры ~190 °С.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00505). ДСК, ТГ и электрохимические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования (Верхне-волжский региональный центр физико-химических исследований).

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

Шутов Д.А., Манукян А.С., Иванов А.Н., Манукян Л.Т., Рыбкин В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
shutov@isuct.ru, ivanovan@isuct.ru, annamanuk77@gmail.com, rybkin@isuct.ru

В работе исследовано образование осадков под действием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе на раствор сульфата железа (II). Разряд зажигался между поверхностью раствора, которая являлся катодом и анодом и внешними электродами. Ток разряда изменялся в пределах от 40 до 70 мА. Расстояние электрод-поверхность раствора составляло 5 мм. Обработке подвергали 0,005 и 0,1 М водный раствор сульфата железа II (ЧДА). Действие разряда приводило к образованию нерастворимых соединений как в катоде, так и в аноде. Как показали измерения кинетики осаждения методом турбидиметрии, процесс в целом имеет две характерных стадии. На первом этапе (медленный) образуется коллоидный раствор, который затем (второй этап, быстрый) разрушается с образованием хлопьевидного осадка. Характерные времена процесса для обеих стадий были найдены в зависимости от тока разряда, увеличение которого приводило к увеличению скорости осаждения. Типичные значения констант скоростей первой стадии составляли $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для катода и анода, соответственно. Для второй стадии соответствующие константы были равны $8 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Скорость процесса и количество осадка в катодном растворе больше, чем в аноде. Размеры частиц коллоидных растворов и отложений определяли с помощью СЭМ (Tesla Vega 3SBH, Czech Republic) и динамического рассеяния света (Photocor Compact-Z, Россия). Размеры как коллоидных частиц, так и частиц осадка для жидкого анода были значительно меньше, чем для жидкого катода. Коллоидный раствор как в катоде, так и в аноде состоял из трех фракций. Средние размеры частиц фракций для катодного раствора составляли 200, 10^3 и $1,5 \cdot 10^5$ нм. Для анодного раствора соответствующие размеры были 400, $4 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^5$ нм. В анодной ячейке формируется более плотная структура поверхности осадка. Отдельные агрегаты не различимы даже при большом увеличении. В катодной ячейке поверхность осадка представлена округлыми агрегатами с характерным размером 300-500 нм. Рентгеноструктурный анализ (рентгеновский дифрактометр ДРОН 3М, Буревестник, Россия, излучение CuK α) показал, что полученные осадки являются аморфными. И прокалка превращает их в кристаллический γ -Fe $_2$ O $_3$. На основании данных элементного анализа (EDX, Aztec EDS, Oxford Instruments Ltd., England) был предложен состав мицелл, включающий Fe(OH) $_3$, SO $_4^-$ и H $_2$ O.

Анализ механизмов процессов показал, что наиболее вероятная цепь превращений включает следующие реакции. Действие разряда приводит к образованию в воде пероксида водорода и радикалов HO $_2$ и OH. Эти частицы легко окисляют ионы Fe $^{2+}$ до Fe $^{3+}$. Измеренные величины pH раствора при всех временах обработки таковы, что предел растворимости для Fe(OH) $_3$ достигается, то есть Fe $^{3+}$ необратимо реагирует с OH $^-$ с образованием молекул Fe(OH) $_3$. Эти молекулы, взаимодействуя с компонентами раствора, образуют отрицательно заряженные мицеллы. Эти процессы происходят на первой стадии. Уменьшение pH раствора с ростом времени обработки приводит к нарушению агрегативной устойчивости коллоидного раствора, то есть агрегации частиц и выпадению их в осадок. Этот процесс происходит на второй стадии.

Данная работа проводилась при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект No FZZW-2020-0009.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

HYDROSTABLE SUBMICRON NANOSTRUCTURED ZrO_2 - CeO_2 POWDERS, SYNTHESIZED BY THE ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD

Antipov V.I., Vinogradov L.V., Kolmakov A.G., Prutskov M.E., Baranov E.E., Mukhina Yu.E.

A.A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russia

mprmf@mail.ru

The properties of submicron nanostructured spherical powders of the composition $ZrO_2 + 12$ mol.% CeO_2 obtained by ultrasonic spray pyrolysis were studied. The influence of process parameters on the characteristics of synthesized powder particles was studied, and their tendency to sintering was studied. X-ray phase analysis revealed the presence of a nanofragmented structure with an average particle size of ~ 10.7 nm in aerosol particles. This feature of new powders makes them more active during sintering, but at the same time they do not form strong agglomerates in the initial state. After sintering, the grains in the compact structure have a smaller size ($0.63 \mu m$) compared with the diameter of the initial aerosol powders ($0.84 \mu m$). The very structure of the samples of sintered ceramics is characterized by a uniform distribution of equiaxed grains with a low size dispersion. Mechanical tests of samples of new ceramics showed properties close to those of products from ultrafine powders (UDP). The average tensile strength was 683 MPa. At the same time, ceramic based on aerosol powders $ZrO_2 + 12$ mol. % CeO_2 , in contrast to ceramics made from ultra dispersed zirconium oxide-based powders of the composition $ZrO_2 + 3$ mol. % Y_2O_3 , has increased resistance when working in hot solutions,

The investigated nanopowders are a promising basis for new lubricants intended for precision aircraft products.

The work was performed as part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 075-00947-20-00.

DEVELOPMENT OF SOFTWARE FOR SUPPORTING COURSES AND DISCIPLINES IN MATHEMATICS AND PROGRAMMING BASED ON ADAPTIVE LEARNING ALGORITHMS

Cedrik N. O.

¹ Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, Vladivostok, Russia
Scientific adviser – PhD in Math and Physics, assistant professor Pak T. V.¹

In Russia, education is developing rapidly with components of online education, including not only the introduction of LMS [1], but also the development of software for creating high-quality online courses that are competitive in university studies. Due to the trend of online courses development, their quality in terms of results for each individual student, the creators of such courses began to wonder how to create an adaptive environment, which could vary depending on the characteristics of each person. The algorithms of adaptive learning are aimed precisely to solve this problem.

Adaptive learning is not only tested, but also actively used in universities abroad. Many universities provide statistical teaching methods that have improved through an innovative approach to the use of adaptive algorithms. At the University of Arizona in the fall semester of 2011, an experiment was conducted on the introduction of adaptive learning. The results of the experiment showed that the results improved by 18%, and the percentage of deductions fell by 47%. [2]

Algorithms of adaptive learning are an effective tool for both students and teachers, due to their ability not only to guide the student, but also to interpret the results of learning, considering them on each student’s learning model, which allows to build the most convenient training program, or adjusting it depending on the individual characteristics of the learning group or individual. [3]

At the moment, there are already foreign systems such as Knewton [4], Cerego [5], Grockit [6], which implement various adaptive approaches aimed at improving the quality of education.

Table 1

Comparison of existing approaches of tracking knowledge

Criteria for comparison	Bayesian Networks [7]	Deep learning [8]	Memory-Augmented Neural Network [9]	Dynamic Key-Value Memory Networks [10]
The ability to build a student's learning assessment based on a small amount of data	+	–	+	+
Flexibility of the built system (possibility to use system in another area of knowledge)	+	+/-	+/-	–
The possibility of justifying the assessment	+	–	–	–

From a review of existing approaches, it can be seen that only one method satisfies our requirements.

In order to create a base model in Bayesian networks firstly we need to use an evidence-based design.

Because of the set of variables and conditional dependencies between them, Bayesian networks are ideal for taking an event that occurred and predicting the likelihood that any one of several possible known causes was the contributing factor. [11]

Psychometric underpinnings of evidence-centered design concentrates on the mathematical models underlying evidence-centered design, in particular, the use of graphical models to represent cognitive models of a domain. [12]

Designed mathematical models are able to form Bayesian networks that take into account the characteristics of individual areas of knowledge, but are sufficiently flexible, which makes it possible to design their adjacent fields on the basis of individual scientific models.

Thus, based on a comparison of existing approaches in developing software to support courses and disciplines in mathematics and programming, the Bayesian network was chosen, which can be expanded to work in interdisciplinary fields, thanks to its flexibility.

References

- [1]. Ryann K. Ellis. Field Guide to Learning Management Systems. — Learning Circuits, American Society for Training & Development (ASTD), 2009.
- [2]. Adaptive Learning Systems: The State of the Field [E-resource] – Access: <https://c21u.gatech.edu/presentations/adaptive-learning-systems-state-field>
- [3]. Sarah E Schultz, Ivon Arroyo. Expanding Knowledge Tracing to Prediction of Gaming Behaviors. – Worcester Polytechnic Institute, 100 Institute Rd, Worcester, MA, 2014.
- [4]. Knewton [E-resource] – Access: <https://www.knewton.com>
- [5]. Cerego [E-resource] – Access: <https://www.cerego.com>
- [6]. Grockit [E-resource] – Access: <https://en.wikipedia.org/wiki/Grockit>
- [7]. R. G. Almond, R.G., Mislevy, R.J., Steinberg, L., Yan, D., Williamson, D. Bayesian Networks in Educational Assessment, Statistics for Social and Behavioral Sciences. – Springer, Science+Business Media, New York, 2015.
- [8]. Chris Piech, Jonathan Bassen, Jonathan Huang, Surya Ganguli, Mehran Sahami, Leonidas Guibas, Jascha Sohl-Dickstein. Deep Knowledge Tracing. – Stanford University, Khan Academy, Google, 2015.
- [9]. Heonseok Ha, Uiwon Hwang, Yongjun Hong, and Sungroh Yoon. Memory-Augmented Neural Networks for Knowledge Tracing from the Perspective of Learning and Forgetting. – Electrical and Computer Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea, 2018.
- [10]. Jiani Zhang, Xingjian Shi, Irwin King, Dit-Yan Yeung. Dynamic Key-Value Memory Networks for Knowledge Tracing. Department of Computer Science and Engineering. – Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, 2017.

PROSPECTS FOR THE USE OF SUBMICRON NANOSTRUCTURED CERAMIC POWDERS WHEN CREATING HIGH-PERFORMANCE LUBRICANTS

*Kolmakov A.G.^{1,2}, Antipov V.I.¹, Vinogradov L.V.¹, Mukhina Yu.E.¹,
M.E. Prutskov¹, Baranov E.E.¹*

¹ A.A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russia, ² ISPMS SB RAS, Tomsk, Russia
mprmf@mail.ru

One of the effective ways to increase the wear resistance and durability of machines and mechanisms is to improve lubricants by modifying them with special ceramic additives. An analysis of the literature indicates a marked increase in the interest of specialists in the field of friction and wear to lubricants modified with highly dispersed (nano and submicron) ceramic particles. This interest is caused by the fact that traditional methods for improving the tribotechnical characteristics of lubricants used in heavily loaded and high-temperature tribosystems are practically exhausted. Therefore, in the XXI century, one of the priority areas in the field of the science of friction and wear is nanotribology. The development of various methods for producing finely dispersed particles determines their active use as friction modifiers. Increased attention to fine particles is associated with their unique properties, due to size effects, which allows to obtain tribosystems with fundamentally new characteristics. However, the use of such particles in practice is hindered by their tendency to form strong multiparticle agglomerates, which substantially complicates the preparation of colloid-stable lubricants. The purposeful development of new lubricants of this class is difficult due to the lack of systematic information in the scientific and technical literature on the laws governing the formation of the structure of the lubricant layer modified by ultrafine particles. Therefore, the study of the mechanisms of anti-friction and anti-wear action of SMs containing such particles is an urgent scientific and technical task. The Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences studied the prospects for increasing the tribotechnical properties of greases by introducing ceramic spherical particles of different dispersion into their composition. At the first stage, a batch of microspherical powders from refractory oxides (Al_2O_3 α and γ -modifications) with a particle size of 50–20 μm was produced. Powder tests were carried out at the Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems of the National Academy of Sciences of Belarus. Powders were introduced as active additives in various lubricants, after which the thermophysical, rheological and tribological characteristics of the modified oils were studied in the laboratory of tribotechnology. The test results showed that the addition of a small amount of microspherical powders to «Litol» and «TsIATIM-201» oils results in a noticeable decrease in the friction coefficient and increases the value of the setting force of the materials of the rubbing pair under high loads (Fig. 1). Tests have shown that the use of oxide-based microspherical powders as fillers significantly improves the tribotechnical characteristics of lubricants, especially when working in highly loaded friction units. However, to achieve a greater effect, it is desirable to use powders of lower dispersion. To this end, a method of ultrasonic spray pyrolysis was developed, which allows to obtain powders (aerosol powders) with unique properties. The submicron powders synthesized by this method have an ideal spherical shape and narrow dispersion (Fig. 2). A distinctive feature of these powders is the presence of a nanofragmentary polycrystalline structure that increases their activity. However, in spite of this property, the synthesized submicron particles do not assemble into many-particle, difficult-to-break agglomerates. To obtain such powders, liquid solutions of metal salts are used, subsequently sprayed by an ultrasonic generator in the form of an aerosol mist with a droplet size of 4–8 μm , from which submicron spherical ceramic powders are formed during high-temperature pyrolysis. The obtained aerosol powders were included in the composition of lubricants intended primarily for the lubrication of heavily loaded components of assemblies in heavy machinery. Lubricants for such units should have a sufficient margin of bearing capacity in order to prevent setting and catastrophic destruction of interacting surfaces.

At the same time, it is important to reduce the resistance to frictional interaction (friction coefficient), which determines the temperature tension and energy efficiency in the friction unit.

Getting into the lubricant, submicron spherical aerosol powders in the process of contact-shear interaction of rubbing surfaces fill the troughs of micro-roughness on the surface of the material, increasing the actual contact area. This reduces the actual pressure in the friction zone, reduces the likelihood of overheating and rupture of the lubricating film, which helps to increase the bearing capacity of the lubricant, and also increases the durability and safety of the assembly as a whole. In addition, the modification of the base grease with new aerosol powders markedly increased its compressive strength and at the same time reduced the shear resistance when sliding rubbing surfaces. Table 1 presents the test results of a number of lubricants filled with microspherical aerosol powders. It can be seen from the table that the presence of microspheres significantly reduces the dynamic coefficient of friction and, which is very important, significantly reduces the pulling force of the loaded friction pair at the moment of the start of movement. The latter circumstance is especially important for friction units of heavily loaded mechanisms, since it helps to reduce the idling power. Thanks to the discovered effect, it is possible to use less powerful engines in heavy vehicles while saving energy costs. In parallel with this, a decrease in the degree of wear of rubbing surfaces is observed, which occurs, apparently, due to the manifestation of the “ball bearing effect” in the contact zone of the mating surfaces. At the same time, the process of subsequent “smoothing” of micro-roughness on the rubbing surfaces with the simultaneous hardening (hardening) of a thin surface layer of the material is possible. This should also have a positive effect on the tribotechnical characteristics of the lubricated assembly. Bench tests of modified microspherical particles of grease were also carried out under the operating conditions of the drilling tool used in the drilling of oil wells. Laboratory tests have shown that a modified lubricant can increase the drilling load by 2 times, which should increase drilling productivity by 20 - 30%. In addition, the wear resistance of the drilling tool increases five-fold and the time of its continuous operation increases by a factor of 1.5–2. This will make it possible to increase the total productivity of drilling operations by 20% in comparison with the US «XG – 304» grease used for these purposes.

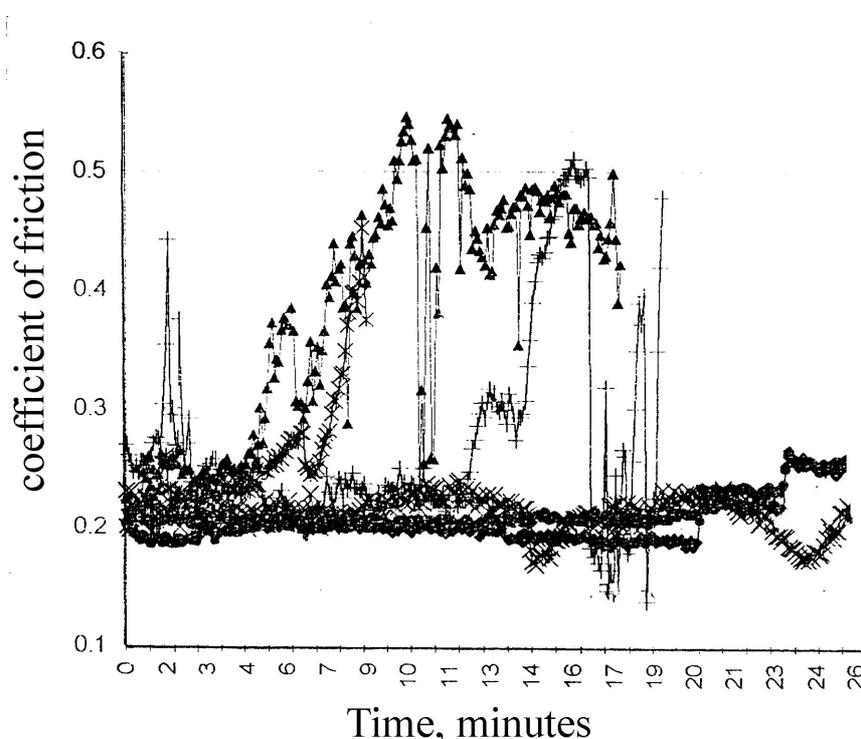


Fig. 1. Dependence of the coefficient of friction on the test time: \blacklozenge - “Litol” + 2.5% powder of 30 microns; \blacktriangle - “TsIATIM201”; \times - “TsIATIM201” + 2.5% powder 30 microns; \blackstar - “TsIATIM201”; \bullet - “TsIATIM201” + 2.5% powder 30 microns; $+$ - “TsIATIM201” + 2.5% of a powder of 50 microns.

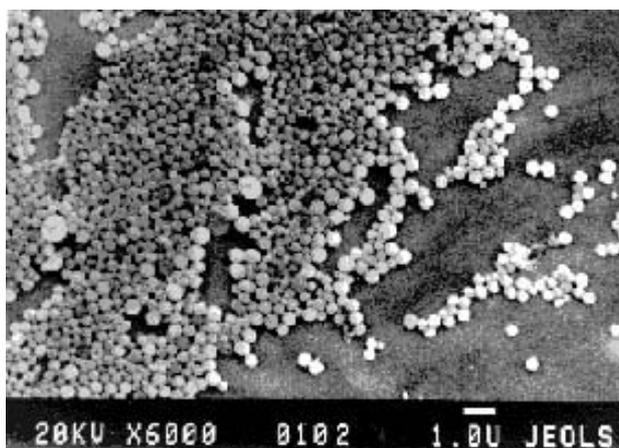


Fig2. Micrograph of powders of tetragonal zirconia synthesized by ultrasonic spray pyrolysis

Table 1

Test results for lubricants modified with microspherical aerosol powders.

№	Type of lubricant and its composition	Static friction coefficient (stragging coefficient)	Dynamic friction coefficient (steady state)	Friction pair material wear rate
1.	Compressor oil	0,12	0,1	3,1
2.	Compressor oil + microspherical powder	0,106	0,09	2,7
3.	Motor oil	0,25	0,115	2,9
4.	Motor oil + microspherical powder	0,07	0,054	2,5
5.	Silicone oil	0,296	0,099	3,5
6	Silicone oil + microspherical powder	0,063	0,051	2,2

The work was performed as part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 075-00947-20-00.

References

- [1]. Patent of the Russian Federation No. 21-41-581 dated November 20, 1999, P16C33 / 04, Antipov V.I., Vinogradov L.V., Gugnyak A.B., Marshalkin V.A., Sorokin L.M. "A method of reducing friction and starting torque in plain bearings"
- [2]. Breki A.D., Medvedeva V.V., Krylov N.A., Kolmakov A.G., Fadin Yu.A., Gvozdev A.E., Sergeev N.N., Aleksandrov S.E., Provotorov D.A. Antiwear Properties of Composite Greases "Litol-24–Magnesium Hydrosilicate Particles" // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018. V.9. №1. P.21-25. DOI 10.1134/S2075113318010057

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Majidzade V.A., Mammadova S.P., Aliyev A.Sh.

Институт Катализа и Неорганической химии им. Акад. М.Нагиева
проспект Г.Джавида 113, Баку, Азербайджан
yuska_80@mail.ru, akifaliyev55@mail.ru

В современное время интерес к разработке методов получения тонкослойных пленок сплавов двух компонентных химических соединений, бурно развивается. Одним из таких потенциальных материалов, считается дисульфид железа (FeS_2). FeS_2 является потенциально привлекательным и устойчивым полупроводником для фотоэлектрических (PV) применений из-за его низкой стоимости, изобилия в земной коре, экологически благоприятного исходного материала и желательных электронных свойств. Значение ширины запрещенной зоны (0.95 эВ) и высокий оптический коэффициент поглощения ($\ast 10^5 \text{ см}^{-1}$ на две величины выше чем Si) в среднем инфракрасном диапазоне, делает его материалом для использования в солнечной ячейки и в фотонных устройствах. Кроме этого, он также применяется как электрокатализатор для реакции выделения водорода при электролизе воды. Поэтому цель исследования состоит в изучении процесса электровосстановления ионов железа из неводного электролита в присутствии Pt электрода.

По снятым поляризационным кривым, представленным на рис. 1 видно, что электровосстановление ионов железа происходит в двух стадиях при интервале потенциалов 1,3 – (-1,2) V. Первый пик, образовавшийся при потенциалах 0.68 – 0.0 В показывает восстановление Fe (III) до Fe (II). А на II пике изображено восстановление Fe (II) до атомарного железа принимая два электрона при значениях потенциала 0.0 - (-0.88) В которые совпадают литературными данными [1-2].

После значения потенциала -0.88 В происходит осаждение железа на подложку.

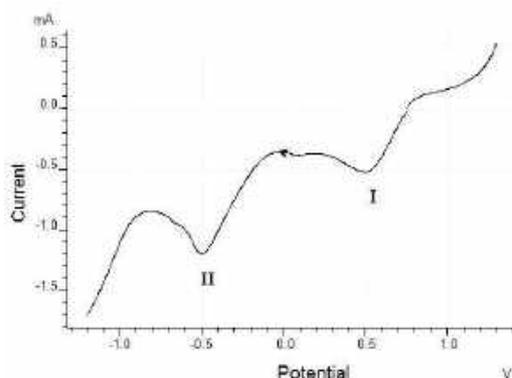


Fig.1. Потенциодинамическая поляризационная кривая процесса электровосстановления ионов Fe^{3+} на Pt-электроде в неводном электролите Состав электролита: $0.1\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, развертка потенциала $E_v = 0.02 \text{ (V/s)}$ и $T = 293\text{K}$

Получение тонких пленок железа проводились гальваностатическими и потенциостатическими методами. Исследованы также влияния различных факторов на процесс электровосстановления. Влияние концентрации ионов железа на процесс электровосстановления изучено при интервале 0.05-0.15 моль/л, а температуры при 298-343 К.

References

- [1]. Kao C.-T., Shi J.-B., Lee H.-W., Cheng F.-C., Liu H.-H., Lee M.-W., Chan C.-C., Huang C.-W., Lin H.-S., Wu P.-F., Chen C.-Y., Kao M.-C., Young S.-L., Lin C.-L. // J. Thermal Spray Technology. 2016. V. 25. № 3. С. 580.
- [2]. Sukhotin A.A. (Ed): Handbook of Electrochemistry, Chemistry, Leningrad, Russian, 1981, 488 p

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Абрашов А.А., Рахчеева Н.Д., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

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

В то же время известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами. Помимо токсичности, хроматные пленки обладают существенным технологическим недостатком – они не выдерживают т.н. термошок. Это означает, что при нагреве выше 100°C их защитная способность резко снижается, что отрицательно сказывается на деталях, работающих, например, в подкапотном пространстве и в других горячих точках автомобиля.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации оцинкованной стали в растворах на основе соединений редкоземельных металлов.

С учетом литературных данных в качестве объекта исследования был выбран раствор, содержащий в своем составе перекись водорода (H_2O_2) и ионы редкоземельных металлов (РЗМ), которые вводились в виде их азотнокислых солей: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Исследовано влияние концентраций ионов РЗМ и перекиси водорода на защитную способность получаемых покрытий при температуре раствора (22-25°C), pH=3, продолжительности процесса 45 секунд. Определены оптимальные диапазоны концентраций компонентов в рабочем растворе, в которых формируются покрытия хорошего качества с максимальной защитной способностью (ЗС):

La^{3+} 9-15 г/л; H_2O_2 10-20 мл/л; Nd^{3+} 9-15 г/л; H_2O_2 20-50 мл/л;
 Y^{3+} 6-15 г/л; H_2O_2 20-40 мл/л; Ce^{3+} 6-12 г/л; H_2O_2 5-20 мл/л

Установлено, что для формирования конверсионных покрытий с максимальной ЗС необходимо придерживаться оптимального диапазона pH, который для растворов, содержащих ионы РЗМ и H_2O_2 , составил 2,5-3,0. Подщелачивание данных растворов не рекомендуется, так как выпадает осадок нерастворимых соединений Me^{3+} (для церийсодержащих растворов – Ce^{4+}).

Эллипсометрическим методом была определена толщина РЗМ-содержащих покрытий в сравнении с хроматными. Толщина получаемых покрытий составляет 135-185 нм. Следует отметить, что толщина данных покрытий заметно меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что разработанные пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности превосходят бесцветные хроматные покрытия (время до появления первых очагов белой коррозии на данных покрытиях составляет 30-40 часов).

Было установлено, что разработанные покрытия на основе ионов редкоземельных металлов способны выдерживать воздействие высоких температур без ухудшения характеристик.

Было установлено, что церийсодержащие покрытия обладают способностью к самозалечиванию.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС
{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ} ИМИДА В ДМФА**

Акимова И.А.¹, Артемкина Ю.М.¹, Плешкова Н.В.², Щербаков В.В.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия, akimovamuctr@gmail.com

²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, UK

В интервале температур 20 – 85 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ) в диметилформамиде (ДМФА), рис.1.

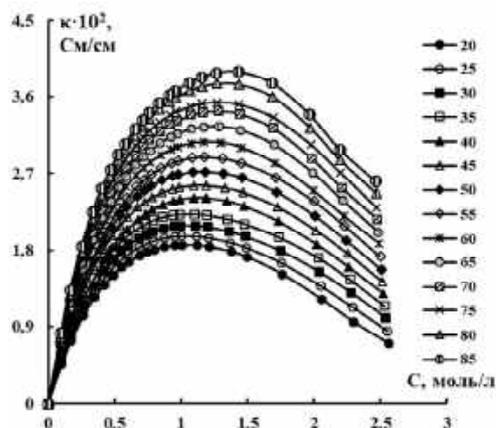


Рис.1. Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ в ДМФА от концентрации; значения температур (°С) указаны на графике

Установлено, что удельная ЭП концентрированных растворов ИЖ в ДМФА при повышении содержания ИЖ проходит через максимум. Максимум удельной ЭП растворов ионной жидкости в ДМФА наблюдается при концентрации ИЖ $\approx 1,00 - 1,43$ моль/л.

Для обобщения значений удельной ЭП растворов ИЖ в ДМФА были использованы приведенная ЭП (отношение κ/κ_{\max}) и приведенная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (c/c_{\max}), рис.2.

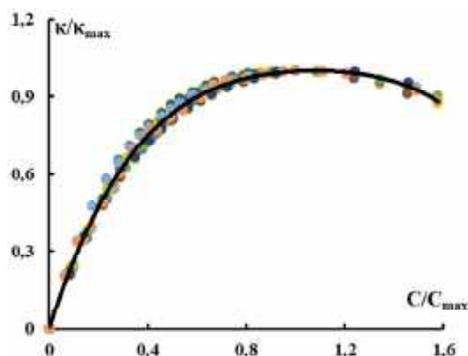


Рис.2. Зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации для растворов ИЖ в ДМФА

Из представленных на рис.2 данных следует, что во всем исследованном интервале температур на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ укладываются значения приведенной ЭП для растворов ИЖ в ДМФА. Получено аналитическое уравнение, описывающее зависимость $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ для растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил} имида в диметилформамиде:

$$\kappa/\kappa_{\max} = -0,4533(c/c_{\max})^4 + 1,9378(c/c_{\max})^3 - 3,4590(c/c_{\max})^2 + 2,9730$$

Погрешность рассчитанных с использованием данного уравнения величин удельной электропроводности растворов не превышает 6%.

ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Зорин Р.А., Хисамутдинова А.А.

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

Основным компонентом многих современных электронных устройств являются высокоточные многослойные печатные платы (МПП), представляющие собой запрессованные чередующиеся слои диэлектрика с нанесенными токопроводящими рисунками. Электрическая связь между слоями осуществляется металлизацией сквозных отверстий.

Стадия металлизации отверстий, заключающаяся в формировании на поверхности отверстий токопроводящего слоя, например, химического медного покрытия и последующем осаждении гальванического медного покрытия, является одной из наиболее сложных в цепочке производства МПП. Сложность металлизации сквозных отверстий в современных печатных платах связана с уменьшением диаметра отверстий и соотношения диаметра к толщине печатной платы с увеличением их класса точности.

Основными требованиями к гальваническому медному покрытию внутри отверстий и на поверхности МПП являются: сплошность и равномерность покрытия, в т.ч. отсутствие эффекта «собачья кость» – избыточного нарастания металла на входе отверстия. Кроме того, толщина меди в отверстиях должна быть не менее 75-80 % толщины меди на поверхности МПП, а медное покрытие должно быть блестящим [1].

В рамках разработки отечественной технологии меднения печатных плат, отвечающей современным требованиям, исследовано влияние ингибирующих, выравнивающих и блескообразующих добавок на рассеивающую способность электролита и распределение медного покрытия в отверстиях МПП.

Исследовано влияние ряда соединений на распределение медного покрытия в отверстиях МПП, и в качестве ингибирующей добавки выбран ПЭГ 4000, выравнивающей – соединение из класса феназиновых красителей, обозначенной В-1 и блескообразующей – соединение из класса тиолов, обозначенной Б-3. Разработан электролит, содержащий в г/л: 60 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 220 H_2SO_4 (96 %); 0,12 NaCl ; 0,5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1,0 ПЭГ 4000; 0,003-0,01 В-1, 0,001 Б-3, не уступающий зарубежному аналогу по рассеивающей способности и блеску осаждающихся покрытий (рис. 1).

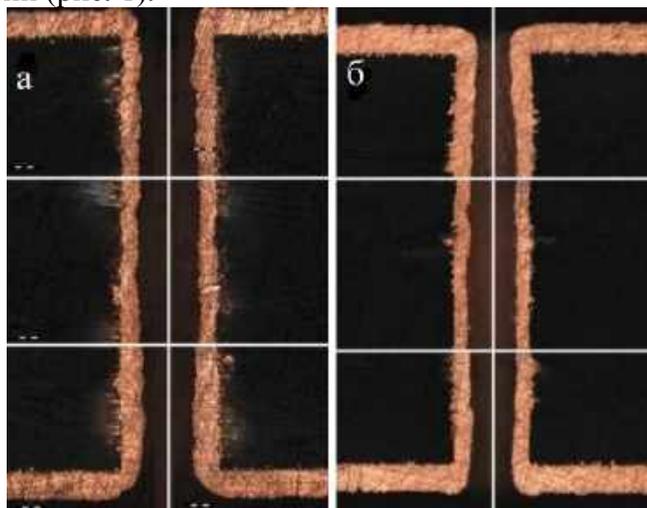


Рис. 1. Фотография (x1069) поперечного шлифа МПП с отверстием \varnothing 0,2 мм с медным покрытием: а. разработанный электролит; б. зарубежный аналог

Список литературы

[1]. Технология изготовления печатных плат: Л.А. Брусницына, Е.И. Степановских; [науч. ред. В.Ф. Марков]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГЛИЦЕРИНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ СТАЛИ 20

Алтухова О.Л.¹, Большакова Е.А.¹, Вдовина Д. А.¹, Ильина В. А.¹, Аксенов Е.Н.²

¹Костромской государственной университет, Кострома, Россия

²Приднестровский государственный университет, Тирасполь, Приднестровская Молдавская республика (Молдова)
ao199@list.ru

Одним из процессов электролитно-плазменной обработки, применяемых в настоящее время в промышленности, является полирование в водных электролитах. Его достоинствами являются высокая скорость обработки, хорошее качество полировки, отсутствие опасных реагентов, низкая стоимость обработки. В настоящее время разработаны режимы обработки и составы электролитов для ЭПП различных металлов и сплавов, а также выяснены некоторые физико-химические особенности технологии, как на постоянном токе, так и на импульсном. Общеизвестным и наиболее часто применяемым материалом для полировки является нержавеющая сталь, реже титановые сплавы.

Потребность изучения возможностей электролитно-плазменной полировки среднеуглеродистой стали возникла как часть технологического процесса электролитно-плазменного насыщения этой стали легкими элементами, после чего поверхность имеет высокую шероховатость и оксидный слой. Удаление оксидного слоя и снижение шероховатости таких покрытий увеличивает их функциональные свойства, износостойкость и коррозионную стойкость.

Полировка велась в водном растворе сульфата аммония, при напряжении 300В и температуре электролита 60-90°C. Начальная шероховатость варьировалась в диапазоне 0,1-2 по Ra. Концентрация глицерина, как добавки, варьировалась от 1 до 10%. Эффективность полировки рассчитывалась как процент изменения шероховатости относительно начальной на каждый миллиграмм убыли массы образца при обработке.

Измеряемыми параметрами в работе, были шероховатость поверхности, убыль массы образцов и сила тока в ходе полирования.

Изучены зависимости изменения шероховатости от времени, напряжения обработки, концентрации сульфата аммония, температуры электролита, наличия добавок, начальной шероховатости, выработки электролита, pH раствора.

Выводы:

-определены режимы полирования, обеспечивающие снижение исходной шероховатости, стали-20 по параметру Ra от 1,0 мкм до 0,3 мкм за 5 мин обработки;

-наименьшая шероховатость за 5 минут полировки получена в 3%-ном растворе сульфата аммония при напряжении 300 В и температуре электролита 80°C;

-добавка 1масс% глицерина в электролит увеличивает эффективность его полировки, увеличение его концентрации до 5 % ухудшают процесс полировки;

- изменение pH от исходного значения на 1 в сторону подщелачивания или подкисления, ухудшает полировку, при pH больше 8 поверхность растворяется питтингом и полировка не достигается;

- эффективность полировки снижается при уменьшении начальной шероховатости.

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

*Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Плешкова Н.В. *, Щербаков В.В.*

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

**Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, Великобритания*

При повышении концентрации удельная электропроводность растворов ионной жидкости (ИЖ) 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ) в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА) проходит через максимум. Во всем исследованном интервале температур (20-65°C) удельная ЭП растворов ИЖ в ДМСО и ДМФА проходит через максимум. В ДМСО максимум удельной ЭП наблюдается в интервале концентраций 1,2 – 1,4, а в ДМФА – 1,0 – 1,2 моль/л. Величины максимальной удельной ЭП (κ_{\max}) растворов ионной жидкости и соответствующие им значения концентраций c_{\max} приведены в таблице. В этой же таблице приведены величины расстояний d между ионами ИЖ в растворе, рассчитанные по формуле

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{nN_a c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}}, \text{ м,}$$

в предположении полной диссоциации молекул ИЖ на ионы в растворе.

Таблица. Максимальная удельная ЭП κ_{\max} (См/м), отвечающие ей концентрации c_{\max} (моль/л) ИЖ в ДМСО и ДМФА и расстояния между ионами в растворе

t, °C	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$	c_{\max}	$d, \text{ \AA}$	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$	c_{\max}	$d, \text{ \AA}$
	ДМСО			ДМФА		
20	1,200	1,234	8,76	1,858	1,007	9,37
25	1,346	1,295	8,62	1,969	1,003	9,39
30	1,496	1,290	8,63	2,090	0,9980	9,40
35	1,649	1,286	8,64	2,224	1,103	9,09
40	1,808	1,355	8,49	2,412	1,098	9,11
45	1,974	1,351	8,50	2,558	1,093	9,12
50	2,145	1,346	8,51	2,718	1,181	8,89
55	2,324	1,416	8,37	2,893	1,176	8,90
60	2,507	1,410	8,38	3,069	1,172	8,91
65	2,692	1,405	8,39	3,243	1,168	8,92

Проведенные нами оценки показывают, что в максимуме удельной ЭП между ионами ИЖ располагаются две молекулы растворителя, то есть оба сольватированы. При $c \geq c_{\max}$ между ионами уже не могут разместиться две молекулы растворителя. В результате один из ионов теряет свою сольватную оболочку, что приводит к образованию сольваторазделенных ионных пар и уменьшению удельной ЭП при повышении концентрации раствора.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО ГЛИЦИНАТНО-АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Бурляев Д.В., Тинаева К.Е., Тинаева А.Е., Козадеров О.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
ok@chem.vsu.ru

Цель работы – изучение закономерностей соосаждения цинка и никеля в водном слабокислотном разбавленном аммиачно-хлоридно-глицинатном растворе электролита при комнатной температуре, а также характеристика химического, фазового состава и морфологии поверхности синтезируемых цинк-никелевых покрытий.

Покрытия осаждали в потенциостатических или потенциодинамических условиях поляризации на медную или золотую подложку из аммиачно-хлоридных растворов $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2.00 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (pH 3.4) и $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2.00 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.08 \text{ M NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (pH 3.5) в условиях естественной аэрации.

На анодных ветвях циклических вольтамперограмм в обоих растворах регистрируются максимумы, отвечающие инверсионному избирательному растворению Zn из Zn,Ni-сплавов различного фазового состава (α -, γ -, η -фазы), а также последующему растворению никеля уже из обесцинкованного покрытия. Увеличение скорости развертки потенциала V приводит к росту максимального тока на катодной ветви циклической вольтамперограммы. При этом его зависимость от V спрямляется в критериальных координатах Рендлса-Шевчика. В свою очередь, потенциал катодного максимума сдвигается в отрицательную сторону при увеличении V , соответствующая зависимость линейризуется в полулогарифмических координатах. Эти данные свидетельствуют о том, что стадия переноса заряда является необратимой, а процесс электроосаждения в целом включает замедленную диффузионную стадию массопереноса разряжающихся ионов к поверхности электрода. Таким образом, катодное осаждение сплава цинк-никель в разбавленном аммиачно-хлоридном растворе протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

Введение глицина в раствор осаждения не изменяет механизм процесса электроосаждения. Однако общая скорость кинетически контролируемых катодных процессов осаждения никеля и побочного выделения водорода в разбавленном слабокислотном глицинатно-аммиакатном электролите параметр выше, чем в аммиачно-хлоридном растворе в отсутствие глицина. Одна из возможных причин наблюдаемого роста – это снижение перенапряжения выделения водорода в связи с ростом концентрации никеля в покрытии. Действительно, по данным рентгеноспектрального микроанализа введение глицина в раствор приводит к росту атомной доли Ni в покрытии. При этом выход по току процесса электроосаждения, напротив, снижается.

По данным рентгеновской дифрактометрии электрохимически синтезированные из разбавленного аммиачно-хлоридного электролита цинк-никелевые покрытия построены на основе цинка и являются гетерогенными сплавами, включающими Zn и интерметаллическую γ -фазу состава $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$. Добавление глицина не оказывает существенного влияния на фазовый состав покрытий, которые становятся более мелкозернистыми с развитой неоднородной поверхностью.

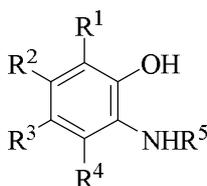
О-АМИНОФЕНОЛЫ – РЕДОКС-МЕДИАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ ДО ДИСУЛЬФИДОВ

Бурмистрова Д.А.¹, Смолянинов И.В.², Берберова Н.Т.¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия
burmistrova.da@gmail.com

Впервые рассмотрено применение *o*-аминофенолов **I-VII** (APh) в качестве редокс-медиаторов окисления тиолов до дисульфидов. Исследованы электрохимические свойства **APh** (Таблица). Значения потенциалов окисления ($E_{\text{на}}$) для соединений **I-V**, **VIII** варьируются в диапазоне 0.48-0.66 В. Для соединений **VI-VII** присутствие электроноакцепторных заместителей приводит к анодному сдвигу значений $E_{\text{на}}$ (Таблица).



I: $R^1 = R^3 = t\text{Bu}; R^2 = R^4 = R^5 = \text{H};$

II: $R^1 = R^3 = R^5 = t\text{Bu}; R^2 = R^4 = \text{H};$

III: $R^1 = R^3 = t\text{Bu}; R^2 = R^4 = \text{H}; R^5 = \text{Adamantyl};$

IV: $R^1 = R^3 = t\text{Bu}; R^2 = R^4 = \text{H}; R^5 = \text{Ph}(i\text{Pr})_2;$

V: $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}; R^3 = t\text{Bu};$

VI: $R^1 = R^4 = R^5 = \text{H}; R^2 = \text{NO}_2, R^3 = \text{Cl};$

VII: $R^1 = \text{NO}_2; R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}; R^3 = \text{Cl};$

VIII: $R^1 = R^3 = \text{Cl}; R^2 = \text{CH}_3; R^4 = R^5 = \text{H}.$

Для выбора наиболее эффективного редокс-медиатора изучено поведение **APh I-VIII** (0.01 М) в присутствии избытка $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ (0.1 М) в условиях проведения электролиза при контролируемом значении потенциала. Выход целевого дисульфида $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2$ составил 4-67%. Эффективная регенерация редокс-медиатора в ходе электролиза фиксируется только для соединений **II** и **IV**. Использование **APh II** приводит к $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2$ с выходом в два раза большим, чем в присутствии **APh IV** (18%) (Таблица). Максимальный выход $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2$ (67%) наблюдается для соединения **VII** за счет возникновения каталитического эффекта, проявляющегося в присутствии $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$. Недостатком **APh I, III, V-VIII** является снижение их концентрации (на 33-98%) в процессе электролиза, что свидетельствует об их участии в побочных реакциях и не позволяет рассматривать в качестве эффективных редокс-медиаторов окисления тиолов.

Таблица - Показатели эффективности действия *o*-аминофенолов (0.01 М) как редокс-медиаторов процесса окисления $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ (0.1 М) до дисульфида ($\tau = 3$ ч, CH_3CN , Pt-анод, Ag/AgCl, 0.1 М NaClO_4 , аргон)

Показатели процесса	Редокс-медиатор							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$E_{\text{на}}, \text{В}$	0.48	0.56	0.56	0.66	0.50	1.16	1.16	0.62
Выход $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2, \%$	31	36	5	18	4	30	67	8
Степень конверсии редокс-медиатора, %	33	4	34	4	93	68	72	75
$E_{\text{эл}}, \text{В}$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.2	1.2	0.7

Установлено, что **APh II** обладает оптимальными свойствами для проведения медиаторного синтеза дисульфидов. С участием **APh II** проведен электросинтез ряда несимметричных дисульфидов путем окислительного сочетания алкил- и (гет-)арилтиолов с выходом целевых продуктов 15-83%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-29-24001).

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

г. Москва, Россия, shcherb@muotr.ru

Окисление дофамина (ДА) ионами персульфата описывается следующим уравнением реакции, рис. 1. В результате протекания данной реакции происходит восстановление ионов $S_2O_8^{2-}$ до ионов HSO_4^- . При этом концентрация анионов в растворе увеличивается в два раза. Следовательно, в процессе окисления должна увеличиваться удельная электропроводность (ЭП) раствора. Это позволяет использовать кондуктометрический метод для изучения кинетики окисления ДА.

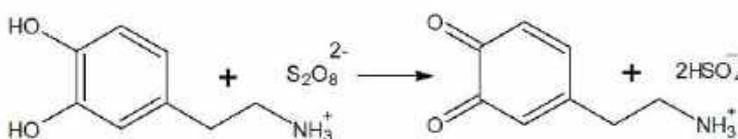


Рис. 1. Схема реакции окисления дофамина персульфат ионом

Кондуктометрическим методом на частоте 5 кГц в интервале температур 10 – 60 °С измерено изменение во времени удельной ЭП смеси 0,01М растворов ДА и персульфата калия (ПК). Типичная зависимость изменения ЭП в процессе окисления ДА приведена на рис. 2а. Существенное (в 1,5 – 2 раза) возрастание удельной ЭП в результате протекания реакции окисления ДА (рис. 2а) вызвано, по-видимому, диссоциацией образующихся в конечном растворе HSO_4^- -ионов, концентрация которых в данной реакции увеличивается от нуля до 0,02 моль/л.



Рис. 2. Возрастание удельной ЭП в процессе взаимодействия дофамина с персульфатом калия (а) и зависимость логарифма концентрации дофамина ($\ln C$) от времени (τ) для реакции окисления ДА; температура 25 °С

Установлено, что реакция окисления ДА протекает по первому порядку, рис. 2б. По тангенсу наклона полученных в интервале температур 10 – 60 °С в координатах $\ln C = f(\tau)$ прямых были определены величины констант скоростей реакций окисления ДА персульфатом калия. Энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовых координатах, составила 63,4 кДж/моль.

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ТРЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Fe-W И Co-W.

Готеляк А.В.¹, Степанов Д.Е.², Скубилова А.Л.², Кузнецова Е.А.²

¹Приднестровский государственный университет, Тирасполь, Приднестровская Молдавская республика (Молдова)

²Костромской государственный университет, Кострома, Россия
sasha_uk-r@mail.ru

Изучение трибологических свойств нанокристаллических сплавов подгруппы железа с вольфрамом, обусловлено рассмотрением этих сплавов в качестве замены электролитически осажденным хромовым покрытиям. Несмотря на высокую стойкость к коррозии и износу, осаждение хромовых покрытий происходит при высоких температурах из электролита содержащего хромовую кислоту, что связано с экологическими рисками. Получение сплавов Fe-W /Co-W из электролита является менее вредным для окружающей среды, при этом функциональные параметры покрытий близки к хромовым.

Для осаждения покрытия сплавов Fe-W /Co-W, использовались стальные образцы с содержанием углерода 0,20 %. Перед началом осаждения поверхность обезжиривалась и подвергалась активации. Осаждение проводилось из цитратного электролита в термостатической установке с сохранением температуры в 80 °С, при постоянном токе плотностью 20 мА/см². Для фиксирования массы поверхностного слоя, использовалась методика взвешивания стальных образцов до и после осаждения.

Изучение износостойкости проводилось на машине трения, работающей по схеме шар-плоскость при температуре 25⁰ С и влажности 40-60%. В качестве контртела выступал шар- корунд диаметром 6,35 мм. Диаметр, по которому трется шар 8 мм. Износостойкость исследовалась в условиях сухого трения. При трении использовалась нагрузка 5Н и 10 Н, линейная скорость перемещения контртела относительно поверхности трения, которая оценивалась с учетом длины окружности трения шара и скорости его вращения вокруг своей оси, изменялась от 0,1 до 0,5 м/с. На основе полученных данных были сделаны выводы, что в условиях испытаний коэффициент трения в среднем не зависит от пути трения при различной нагрузке на контртело. Также было видно, что в начальные моменты трения достигаются очень низкие коэффициенты трения, существенно более низкие, чем для обычной стали. Наблюдаемые особенности связаны с очень высокой твердостью покрытий и довольно низкой шероховатостью (порядка 0,2 мкм по Ra).

При осаждении покрытия с различной плотностью тока от 20мА/см² до 60мА/см², было выявлено ухудшение трибологических свойств покрытий, при увеличении плотности тока.

В ходе изучения износостойкости нанокристаллических сплавов Fe-W и Co-W была разработана оптимальная методика исследования износостойкости на машине трения: нагрузка 5Н, скорость трения 0,4 м/с, расстояние 250м, контртело корундовый шарик диаметром 6,35мм.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ИНДИФФЕРЕНТНОМ КАТОДЕ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ

Журавлев В.И., Голубина Е.Н., Жиркова Ю.Н.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия

VIZhuravlev@nirhtu.ru

Электродные процессы, протекающие на индифферентном катоде в расплавах хлорида лития или его бинарной смеси вида $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ представляют как теоретический, так и практический интерес, поскольку такие процессы лежат в основе получения чистого лития или сплавов системы кальций-литий. Вариант получения сплава обусловлен близостью стандартных электродных потенциалов лития и кальция при заданной температуре, например, при 973 К. При этой температуре плавкий как чистый LiCl , так и смесь $\text{LiCl} - 20$ мол. % CaCl_2 . Надо отметить, что уточнение стандартной величины потенциала лития актуально, так как известные данные [1] отличаются более чем на 0,1 В. Величину стандартного потенциала для кальция (при 973 К) получили на основе нескольких термодинамических расчетов [2].

Электрохимические характеристики процессов исследовали на основе анализа хода катодных поляризационных кривых молибденового электрода в расплавах LiCl и $\text{LiCl} - 20$ мол. % CaCl_2 , полученных импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом, как описано в [2]. Опыты проводились под атмосферой очищенного аргона, потенциалы измеряли относительно хлорного электрода сравнения. Плотность поляризующего тока в импульсах изменяли от 10^{-4} до 2 А/см^2 . Время импульсов и пауз составляло 15 с.

Установлены значения стандартных потенциалов по всем видам окислительно-восстановительных реакций с участием Li , Li^+ и субионов лития вида $(\text{Li}_2)^+$. Показано, что выделению чистого лития на катоде предшествует процесс образования его субионов вплоть до насыщения прикатодного слоя. Выделение лития закономерно протекает без поляризации, при потенциале $-(3,422 \pm 0,003) \text{ В}$. Отмечено, что наличие оксидов на поверхности молибдена приводит к протеканию металлотермических реакций с участием субионов лития в виде однозарядных димеров. Такой процесс предшествует выделению металлического лития на инертной (чистой) молибденовой подложке. Наличие 20 моль. % CaCl_2 в расплаве хлорида лития приводит к дополнительному протеканию процессов с участием ионов Ca^{2+} , в том числе к их перезаряду с образованием субионов Ca^+ . Комплексообразования Ca^{2+} в присутствии катионов Li^+ в хлоридных расплавах незначительно [2]. Равновесные потенциалы лития и кальция в таком расплаве сближаются.

При электролизе образованию жидкого сплава $\text{Ca}(\text{Li})$ на твердом молибдене может предшествовать образование ультрадисперсного металлического «тумана» из сплава в прикатодном слое. Косвенно о возможности протекания такого процесса возрастание предельной плотности тока участка на катодной поляризационной кривой перезаряда Li^+ и Ca^{2+} до субионов. Образование жидкого раствора $\text{Ca}(\text{Li})$ протекает с деполяризацией сплавообразования при потенциалах на $(0,01-0,02) \text{ В}$ положительнее стандартного потенциала лития. Оценен состав, получающихся при электролизе, литий-кальциевых сплавов. Ориентировочная величина выхода по току кальция составляет около 40 %.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект № 19-03-00194 и грантом Правительства Тульской области ДС/160 от 27.11.2019 г.

Список литературы

- [1]. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродах в расплавленных галогенидах. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. 1993. 232 с.
- [2]. Волкович А.В., Журавлев В.И., Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы. Новомосковск. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. 2017. 285 с.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Захаркина А.М., Петрова М.А., Шумар С.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
alex.zakharkiva@gmail.com

В аналитической химии ультразвук (УЗ) используют для активации различных процессов: экстракции, ионного обмена, разложения пробы, очистки поверхностей металлов и др. При осадительном титровании в присутствии УЗ увеличивается скорость осаждения, уменьшается время проведения анализа за счет более быстрого достижения состояния равновесия [1]. Адсорбция осадком посторонних примесей при воздействии акустического поля значительно снижается, не требуется введение специальных веществ, понижающих загрязнение и растворимость осадка. В работе использовали ультразвуковую ванну фирмы "Сапфир", в качестве исследуемых растворов использовали водные растворы солей серебра, кадмия, цинка, никеля. Осаждение металлов из индивидуальных растворов с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ М проводили раствором диэтилдителиокарбамата натрия соответствующей концентрации. Индикаторными электродами служили: металлические, графитовые композитные, ионоселективные электроды. Регистрацию кривых потенциометрического осадительного титрования проводили на приборе рН-метре/ионометре ИТАН (ТомьАналит, г. Томск). Точку эквивалентности и константу растворимости образуемого осадка находили из полученных зависимостей потенциометрического титрования с помощью метода фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова [2].

В ходе работы изучено и оптимизировано влияние УЗ на проведение реакций осаждения с потенциометрической регистрацией электрохимического сигнала. При титровании сильноразбавленных растворов с низким содержанием вещества аналитический сигнал небольшой и ограничивает возможности метода. При воздействии УЗ на электрохимическую ячейку сигнал в области точки эквивалентности возрастает почти вдвое, что позволяет снизить нижнюю границу определяемых концентраций почти на порядок. При титровании концентрированных растворов с большим количеством осадка, а также при получении «липнувших» осадков с развитой поверхностью и обладающих способностью экранировать сенсорную систему (электроды) понижая, таким образом, верхний предел определяемых концентраций, применение УЗ более эффективно, в сравнении с общепринятым механическим перемешиванием титруемого раствора. Использование УЗ позволило расширить диапазон определяемых концентраций металлов, как в сторону более высоких, так и в сторону низких величин. В результате проведенных исследований установлена оптимальная мощность воздействия ультразвука $W=20-60$ Вт, при более высоких значениях $W=80-100$ Вт происходит значительное повышение температуры исследуемого раствора, что приводит к увеличению растворимости образуемого осадка. В результате проведенных исследований было обнаружено влияние УЗ на активацию поверхности самого электрода и на улучшение электродных характеристик изучаемых сенсоров в целом.

Список литературы

- [1]. Чеботарев В.К., Воронкина И.В., Артюхова Н.Н., Краев Ю.К. // ЖАХ. 1994. Т. 49. №9. С. 989-992.
[2]. Марьянов Б. М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. // ЖАХ. 2003. Т. 58. №4. С. 342-346.

МАЛОГАБАРИТНЫЙ РЕЗЕРВНЫЙ ГИБРИДНЫЙ ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Зюзина Д.С., Просянюк В.В., Суворов И.С., Гильберт С.В.

Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр
«НИИ прикладной химии», Московская обл., г. Сергиев Посад, Россия

E-mail: croha.dasha@mail.ru

Рост интеллектуального потенциала бортовой аппаратуры объектов различного назначения и усложнение решаемых ими задач обуславливают необходимость и актуальность совершенствования резервных источников электрической энергии. Анализ материалов отечественной и зарубежной патентной и научно-технической литературы показывает, что сохраняется устойчивый интерес к улучшению характеристик изделий автономной электроэнергетики в нашей стране и за рубежом.

Каждый из известных резервных источников тока имеет только свою область применения, поэтому ни один из них не соответствует в полной мере современным и перспективным требованиям. Появление принципиально новых устройств из отечественных материалов не предвидится, поэтому поставленные задачи решают созданием комбинированных, модульных (гибридных) источников питания (ГИП) с широким спектром функциональных возможностей.

В современных средствах электроэнергетики часто применяют первичные источники тока совместно с накопителями электрической энергии (НЭЭ). Это позволяет оптимизировать питание потребителей, обеспечивая возможность снятия пиковых нагрузок в нужный момент за счет конденсаторов. Кроме того, основное количество энергии в ряде случаев необходимо на завершающем этапе работы изделий, например, для задействовании средств иницирования, питания мощных потребителей и т.д.

В соответствии с этим возрастает роль НЭЭ, обеспечивающих решение целого ряда проблем хранения и преобразования энергии, реализацию оптимальных режимов работы оборудования, питание потребителей с нестандартными параметрами. Они находят всё более широкое применение в автономных энергетических установках, бортовом оборудовании, электрофизической аппаратуре и т.д. Часто такие устройства содержат электронную систему управления потоками энергии, обеспечивающую эффективность генерирования и передачи энергии потребителям.

Теоретический и практический интерес представляют резервные ГИП на основе суперконденсаторов (СК), электроды которых выполнены из нанопористых углеродных материалов с удельной поверхностью до 1000...3000 м²/г, что позволило обеспечить их ёмкость до 1...10000 Ф. СК способны отдавать большую мощность и не боятся коротких замыканий. Основными достоинствами СК являются большая ёмкость при малых габаритах (СК с ёмкостью 1 Ф имеет объём ~ 0,5 см³), отсутствие необходимости в специальных схемах зарядки и управления процессом разрядки. Рабочее напряжение большинства СК равно 2,3–2,7 В.

Резервные ГИП на основе СК и источников тока с электродами из энергетических конденсированных систем имеют гарантийный срок до 25 лет, приводятся в действие любыми электрическими и механическими средствами иницирования, огневым импульсом, контактным нагревом т.д., обеспечивают электропитанием в течение 3...10 минут приборы и оборудование при ликвидации последствий катастроф, стихийных бедствий и других чрезвычайных ситуаций при температуре от минус 60 до 85°С.

Технические решения, на основе которых производится проектирование, разработка и изготовление упомянутых ГИП, содержат значительный модернизационный потенциал для их целенаправленного совершенствования применительно к задачам широкого круга потребителей.

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ СЕРЕБРА НА СПЛАВАХ СЕРЕБРА С ЦИНКОМ

Каплина А.А., Белянская И.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

sg@chem.vsu.ru

Оксидные наноразмерные пленки, в том числе прочно связанные с металлической основой, находят применение в современных полупроводниковых технологиях, изготовлении различного рода датчиков и сенсоров [1]. Сфера применения определяется набором их структурно-зависимых свойств. Один из возможных вариантов управления этими свойствами – анодное окисление в щелочной среде сплавов с различным содержанием компонентов. В данной работе исследовано анодное образование оксидов Ag(I) и Ag(II) в деаэрированном 0,1 М КОН (рН 12,89) на сплавах системы Ag-Zn с концентрацией цинка N_{Zn} от 5 до 30 ат.%.

Перед каждым опытом поверхность электрода подвергалась катодной поляризации при потенциале $-1,30$ В (ст.в.э.). Анодное образование оксидов Ag(I) и Ag(II) осуществлялось при потенциалах 0,56 и 0,83 В соответственно с кулонометрическим контролем толщины. Продолжительность анодной поляризации определялась величиной пропущенного заряда, плотность которого принята равной 20 и 118 мКл/см² для оксидов Ag(I) и Ag(II) соответственно. При пересчете на толщину оксидного слоя L данные плотности зарядов приводят к значениям 34 и 90 нм в предположении равномерного распределения пленки по поверхности сплава и 100%-ного выхода по току.

Для корректного расчета толщины оксидных слоев определяли выход по току по следующей методике: после окончания анодного оксидообразования раствор в ячейке меняли для удаления растворимых продуктов окисления и проводили катодное восстановления нерастворимых продуктов, оставшихся на поверхности электрода. Выход по току (ВТ) рассчитывали как отношение катодного заряда к пропущенному анодному заряду: $ВТ = Q_k/Q_a$. Выход по току на всех исследованных электродах оказался меньше 100%, а потому скорректированная толщина меньше расчетной (таблица).

Таблица

Выход по току и толщина анодно сформированных оксидов Ag₂O и AgO на Ag и сплавах

Оксид	N_{Zn} , ат.%	0	5	10	15	20	30
Ag ₂ O	ВТ, %	95	26	32	56	54	33
	L , нм	32	9	11	19	18	11
AgO	ВТ, %	91	80	56	56	51	42
	L , нм	82	72	50	50	46	37

Максимальный выход по току, как для оксида Ag(I), так и для оксида Ag(II), регистрируется на чистом серебре. С ростом концентрации цинка в сплаве выход по току и скорректированная на его величину толщина анодно сформированных оксидов уменьшаются. На сплавах выход по току для оксида Ag(II) выше, чем для оксида Ag(I).

Уменьшение выхода по току с концентрацией цинка косвенно указывает на повышение пористости оксидной пленки, что облегчает процесс растворения компонентов сплава сквозь поры пленки [2]. Увеличение ВТ при переходе от Ag₂O к AgO может быть связано не только с изменением структуры, но и с увеличением толщины анодно сформированной оксидной пленки.

Список литературы

[1]. Shahriary L., Athawale A.A. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2255.

[2]. Грушевская С.Н., Введенский А.В., Зайцева В.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 48.

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА УПРУГОСТИ ИМПЛАНТАТОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ ХРЯЩЕВЫХ ТКАНЕЙ

Касьяненко Е.М.^{1,2}, Омельченко А.И.¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Институт Фотонных технологий Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

omelch@laser.ru

Хрящевая ткань – высокогидратированный тип соединительной ткани со структурой твердого композита и полиэлектролитными свойствами. В организме хрящ выполняет опорную функцию и, поскольку не содержит кровеносных сосудов, служит биосовместимым материалом для изготовления имплантатов.

Лазерная термомеханическая обработка хряща для получения имплантатов желаемой формы и размеров лежит в основе лазерной инженерии хрящевых тканей [1,2].

В докладе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования лазерного воздействия на электромеханические свойства хрящевой ткани. Электромеханические свойства изучались на основе представлений о структуре хряща, состоящего из коллагенового матрикса в водном растворе гликозо-амино-гликанов (ГАГ) и протеогликановых агрегатов (РА). Как показано в наших работах [1-3], лазерное воздействие на хрящ инфракрасного излучения с длиной волны 1.56 мкм при нагреве в полосе поглощения воды приводит к росту внутренних напряжений, вследствие термического расширения воды. Это вызывает деформацию матрикса из-за взаимодействия ГАГ и заряженных групп РА. Методами молекулярной гидродинамики было показано [4], что при лазерном облучении хряща из-за внутренних напряжений изменяется структура РА вплоть до отрыва макромолекул хондроитинсульфата.

В наших работах [5,6], по изучению проводимости хряща при импульсно-периодическом лазерном воздействии, в экспериментах на постоянном токе было показано возникновение тока зарядов в хряще. Измерения проводились с помощью коаксиального электрода в контакте с поверхностью хряща, облучаемого лазерным излучением специальной кольцевой формы. Измерения зависимости проводимости хряща от температуры позволили определить энергию активации проводимости ~0.02 эВ в температурном диапазоне 25-35 °С. На основании этих данных можно предположить, что одним из механизмов изменения формы хряща является движение дислокаций в упорядоченной структуре протеогликановых агрегатов. Полученные данные находятся в согласии с теоретическими представлениями о влиянии электростатических сил РА на механические свойства хряща [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №18-29-02124-мк).

Список литературы

- [1] Лазерная инженерия хрящей. / Под ред. В.Н.Баграташвили, Э.Н.Соболя и А.Б.Шехтера. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006. - 488 с.
- [2] O.I.Baum, G.I.Zhel'tov, A.I.Omelchenko, G.S.Romanov, O.G.Romanov, E.N.Sobol // Laser Physics. 2013. V. 23. No.8. 085602 (10pp).
- [3] A. I. Omelchenko, V. N. Bagratashvili, E. N. Sobol, and A. A. Karabutov // Laser Physics, 2006, Vol. 16. No. 12. pp. 1681–1688
- [4] Jumel K., Harding S.E., Sobol E., Omelchenko A., Sviridov A., Jones N. // Carbohydrate Polymers 2002. V.48. No.3. pp 241-245.
- [5] Касьяненко Е.М., Омельченко А.И., Соболев Э.Н. // Известия Российской академии наук. Сер. физ. 2016. Т.80. № 4. С.509.
- [6] Kasianenko E.M., Omelchenko A.I., Gulyaev P.Yu. // Proceedings – International Conference- Laser Optics 2018. ICLO 2018. С.603.
- [7] M.D. Bushman, A.J. Grodzinsky // J. Biomech. Engineering. 1995. V.117. No.5. P.179.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМАХ С РЗЭ И ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Журавлев В.И., Макрушин Н.А.
Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия
nphk@mail.ru

При контактировании водного раствора хлорида лантаноида (III) с раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в органическом растворителе протекает реакция, возникают молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. В результате самосборки в переходной области гетерогенной жидкостной системы происходит образование конденсированной межфазной пленки, которая легко извлекается из системы. После ее извлечения и отмывки в растворителе и бидистиллате, изучали ее свойства, в том числе электропроводность, а путем электролиза определяли наличие в ее составе электролитов.

В настоящем сообщении представлены данные по изменению электропроводности материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида при колебательном воздействии на межфазный слой, так и в его отсутствии. Методики синтеза материала межфазных образований, измерения их электропроводности и проведения электролиза описаны в [1]. Колебательное воздействие осуществляли с помощью вибратора, который представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем, заканчивающимся виброэлементом в виде треугольной призмы, обращенной к межфазной поверхности ребром. Если извлеченную и отмывтую пленку поместить на платиновые электроды, подключенные к источнику постоянного тока, стороной, обращенной в исходной системе к органической фазе, то электролиз не протекает. В том же случае, если пленка помещается на электроды стороной, обращенной в исходной системе к водной фазе, то электролиз происходит. При пропускании через материал межфазных образований постоянного тока через 2-3 с наблюдается кристаллизация материала межфазных образований, что указывает на разложение воды, входящей в его состав. Уменьшение содержания воды подтверждается понижением интенсивности поглощения в ИК спектре материала при 3650, 3750 и 1640 см⁻¹. На основании результатов электролиза приходим к выводу, что основными носителями тока, являются ионы водорода и хлорид ионы, образующиеся при реакции и оставшиеся в материале межфазных образований после отмывки. Увеличение массы анода обусловлено образованием хлоридов и оксидов металлов. Различие в приросте массы анода при электролизе материала межфазных образований непосредственно извлеченного из межфазной области (без промывки) и промытого растворителем и водой, свидетельствует о различном содержании воды в материале.

Исследовано влияние природы РЗЭ, растворителя и начальных условий межфазного синтеза на электропроводность материала межфазных образований. Показано, что электропроводность материала, синтезированного в поле колебаний, ниже, чем в их отсутствии. При локальном воздействии механических колебаний молярная масса и вязкость формирующегося материала межфазных образований ниже, чем в отсутствие колебательного воздействия, что обуславливает повышение электропроводности. Колебательное движение вибрирующего элемента в нормальном к межфазной поверхности направлении приводит к обновлению межфазной поверхности, дополнительному подводу исходных реагентов, и как следствие, к увеличению числа носителей тока. Более высокое накопление РЗЭ в межфазном слое в поле механических колебаний также приводит к увеличению электропроводности.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект № 19-03-00194 и грантом Правительства Тульской области ДС/160 от 27.11.2019 г.

Список литературы

[1]. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Журн. физич. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО РАЗРЯДА

Ким С.В.¹, Байкенов М.И.¹, Ибишев К.С.²

¹Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

vanquishV8@mail.ru

Процесс протекания электрического разряда высокого напряжения в различных средах является объектом для исследования вот уже много лет, поскольку сопровождается рядом специфических явлений. Известно, что при таком разряде в жидкости возникают мощные возмущения, вызванные электромагнитным, тепловым, ионизационным, кавитационным и ударным воздействиями. Под влиянием данных воздействий могут происходить разнообразные физико-химические процессы. Благодаря этому электроимпульсный разряд высокого напряжения в жидких средах успешно применяется в различных отраслях промышленности.

В работе приведены результаты исследований по изучению влияния различных факторов на синтез нанопорошков железа и никеля с применением высоковольтного разряда и электролиза на постоянном токе в гальваностатических условиях. В данном методе электрохимического получения порошков металлов в процессе электролиза катод подвергается дополнительному воздействию разрядов высокого напряжения.

Поскольку процессы электрохимического получения ультрадисперсных порошков металлов зависят от ряда факторов, оказывающих влияние на процесс, то в качестве основного методического подхода для описания зависимостей был выбран вероятностно-детерминированный метод планирования эксперимента. Это позволило на основании закономерного описания частных зависимостей провести их статистическое обобщение.

Из полученных частных зависимостей, отображающих влияние каждого фактора на процесс синтеза порошка железа и никеля, получены обобщающие уравнения, которые являются моделями процессов.

Для процесса электрохимического синтеза нанопорошка железа обобщенную зависимость устанавливали при различных значениях следующих факторов: катодной плотности тока (I_k , А/м²), концентрации сульфата железа, (C_{FeSO_4} , г/л), времени (t , мин), концентрацию сульфата аммония ($C_{(NH_4)_2SO_4}$ г/л) и величина напряжения электроимпульсного разряда (U , кВ). Основным показателем, находящимся в зависимости от вышеперечисленных факторов был принят выход по току (C_e , %). Обобщенное уравнение имеет следующий вид:

$$C_e = 100 \exp(-2,863 \cdot 10^{-8} \cdot I_k^{-0,763} \cdot C_{Fe}^{1,292} \cdot 0,97t^r \cdot 9,348 \cdot 10^{-C_{(NH_4)_2SO_4} \cdot U^{1,154}})$$

Для синтеза порошка никеля в качестве факторов были взяты плотность тока (I_k , А/м²), концентрация сульфата калия ($C_{K_2SO_4}$, г/л), время проведения процесса (t , мин.), концентрация хлористого натрия (C_{NaCl} , г/л), величина электроимпульсного разряда (U , кВ) и концентрация сульфата аммония ($C_{(NH_4)_2SO_4}$, г/л). Обобщенное уравнение для процесса синтеза порошка никеля имеет следующий вид:

$$C_e = 100 \exp(-7,764 \cdot 10^{21} \cdot 0,999^{I_k} \cdot C_{K_2SO_4}^{-0,564} \cdot t^{0,571} \cdot 1,002^{C_{NaCl}} \cdot U^{-0,026} \cdot C_{(NH_4)_2SO_4}^{-0,589})$$

Наибольший выход по току порошка железа 89 % достигается при плотности постоянного тока 7500 А/м² и значении напряжения высоковольтного разряда 16 кВ. Для никеля максимальный выход по току 82,77 %, может быть достигнут при плотности переменного тока 11000 А/м² и значении высоковольтного напряжения 11 кВ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ

Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Сытченко А.Д., Левашов Е.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
kiruhancev-korneev@yandex.ru

Покрытия на основе боридов и силицидов переходных металлов обладают комплексом свойств, таких как высокая твёрдость, износо- и коррозионная стойкость, жаростойкость, делающих их перспективными для использования в качестве защитных в автомобильной промышленности, самолётостроении, нефтеперерабатывающей отрасли. Данная работа посвящена комплексному исследованию покрытий на основе ZrB_2 и $ZrSi_2$, полученных методом магнетронного напыления с использованием многофазных керамических катодных материалов. Особое внимание уделено исследованию процессов коррозии в жидких и газовых средах.

Катоды для распыления в вакууме, диаметром 120 мм и толщиной 6 мм были изготовлены путём самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве подложек использовались различные материалы, в том числе применялись модельные подложки из поликристаллического оксида алюминия и монокристаллического кремния. Структура, химический и фазовый состав покрытий были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. С помощью метода наноиндентирования были определены твердость, модуль упругости, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации и упругое восстановление покрытий. Для оценки коррозионной стойкости применялся прибор Voltalab-50 Radiometer Analytical (Франция). Электрохимические измерения проводились в водных растворах 1N и 5N H_2SO_4 , а также 0.9% NaCl. Использовалась трехэлектродная ячейка, включающей электрод сравнения Ag/AgCl, дисковый электрод Pt и подложку с покрытием. Каждый образец покрывался лаком для изоляции, область площадью 1 см^2 оставалась неизолированной для взаимодействия с электролитом. Потенциал измерялся как функция времени в течение 1 ч до достижения стационарного состояния. Потенциодинамические поляризационные измерения проводились в диапазоне потенциалов от -0,2 до 3,0 В со скоростью сканирования 1 мВ/с. Все потенциалы рассчитывались по отношению к стандартному водородному электроду. Плотность тока коррозии была определена с использованием уравнения Тафеля. Для оценки стойкости к высокотемпературному окислению покрытия отжигались при температурах до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ включительно в среде воздуха с использованием муфельных печей SNOL Omega 1200 (Литва) и Nabertherm 1750 (Германия), время выдержек варьировалось в диапазоне 10-300 мин, был апробирован нагрев в изотермическом и неизотермическом режиме, а также термоциклирование.

Полученные результаты показывают, что основной структурной составляющей всех покрытий является либо гексагональная фаза h- ZrB_2 либо h- $ZrSi_2$. Размер кристаллитов не превышает 50 нм. Для покрытий оптимального состава максимальная твердость составляет ~35 ГПа. Покрытия с максимальным содержанием Si характеризуются хорошей стойкостью к высокотемпературному окислению вплоть до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и коррозионной стойкостью в кислых и щелочных средах. Защитные свойства покрытий обусловлены формированием на их поверхности слоя SiO_2 , в условиях воздействия агрессивных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-19-00117). Исследования покрытий в режиме in-situ с применением метода ПЭМ ВР проведены в рамках государственного задания (проект №0718-2020-0034) по созданию лаборатории «In situ диагностики структурных превращений».

ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6

Колесникова А.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

В последние годы в качестве альтернативы хроматным слоям на алюминии и его сплавах в мировой практике все чаще используются наноразмерные адгезионные покрытия, полученные из растворов гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот. Разработкой технологий получения этих покрытий в настоящее время активно занимаются ведущие мировые компании в области подготовки поверхности.

Разработке технологий нанесения защитно-адгезионных церий-содержащих конверсионных покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены токсичных процессов хроматирования в автомобильной и других отраслях промышленности и посвящена настоящая работа.

Были определены интервалы концентраций кислот, в которых удавалось получать на поверхности алюминиевого сплава сплошные покрытия с максимальной защитной способностью. Как видно из приведенной на рис.1 диаграммы, концентрация H_2TiF_6 в растворе должна находиться в интервале 1,2-6,0 г/л, а H_2ZrF_6 в интервале 0,8-1,6 г/л в котором защитная способность максимальна (60-69 с).

Установлено, что защитная способность покрытий зависит от продолжительности их формирования: ЗСА возрастает в течение первых 60 секунд процесса и затем стабилизируется. Эти данные согласуются с результатами эллипсометрических исследований (рис. 1). Толщина покрытий возрастает в течение 60 с процесса, затем стабилизируется на значении 100 нм.

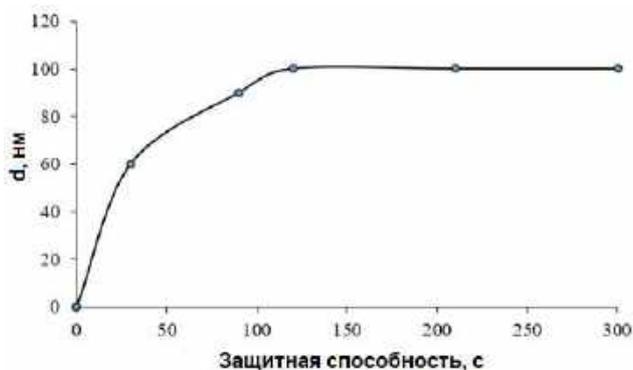


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса на толщину получаемых покрытий

Коррозионные испытания самостоятельных противокоррозионных титан, цирконий-содержащих покрытий в камере соляного тумана показали, что наибольшей стойкостью обладают покрытия, сформированные на сплаве АМг6 в Ti,Zr-содержащем растворе. Первые очаги коррозии появляются после 170 часов испытаний, в то время как на сплаве АМг6 с хроматным покрытием через 160 часов, а на сплаве АМг6 через 24 часа испытаний.

С помощью конфокального микроскопа установлено, что после коррозионных испытаний в растворе 3% NaCl+0,1% H_2O_2 неспассивированная алюминиевая поверхность, имеет на поверхности большое количество питтингов, глубина которых после 2000 часов испытаний достигает 6 мкм. Хроматная пассивация сплава АМг6 позволяет уменьшить глубину питтингов до 1 мкм. Что касается образцов сплава алюминия, пассивированного в растворе, содержащем 6,0 г/л H_2TiF_6 и 0,4 г/л H_2ZrF_6 , то они оказались наиболее стойкими, после коррозионных испытаний питтингообразование на их поверхности полностью отсутствовало.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА С БИПОЛЯРНЫМИ И КАТИОНООБМЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Герасименко М.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
e-mail: shtrih_ooo@mail.ru

Согласно правилам и нормативным документам Российской Федерации для технической эксплуатации электрических станций и теплосетей, режимы эксплуатации водоподготовительных установок должны обеспечивать работу электростанций и предприятий тепловых сетей без повреждений и снижения энергоэффективности (связанных с коррозией внутренних поверхностей трубопроводов, запорной арматуры, водоподготовительного, теплоэнергетического и сетевого оборудования, а также без образования накипи и отложений на теплопередающих поверхностях, отложений в проточной части турбин электростанций и тепловых сетей). Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды, потребляемой теплоэлектростанциями, необходима специальная физико-химическая подготовка. Одной из задач является декарбонизация природных вод перед обессоливанием или деионизацией для теплоэнергетики.

В данной работе использован электрохимический метод декарбонизации (электродиализ)[1]. Испытания проводили на экспериментальной электродиализной установке с двухкамерной элементарной ячейкой с биполярными (МБ-3, производства РФ и экспериментальной биполярной мембранной ЭМБ) и катионообменными мембранами (СМН Ralex производства Чехия)[2].

Исследования процесса декарбонизации умягченной воды карбонатного класса (содержание общего углерода – 6,2 мг-экв/л) Краснодарского края проводили в проточном гидродинамическом режиме, скорость протока варьировалась от 10 до 30 л/ч.

В результате проведенных испытаний установлено, что в процессе электрохимической декарбонизации натуральных растворов умягченной воды карбонатного класса Краснодарского водоканала электродиализный метод обеспечивает степень декарбонизации до ≤ 1 мг-экв/л. (в зависимости от токовых режимов), что соответствует нормам к качеству воды для теплоэнергетики. Энергозатраты процесса декарбонизации при использовании экспериментальных биполярных мембран почти в два раза ниже, чем при использовании биполярных мембран МБ-3.

Список литературы

[1]. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov. // Desalination. 2014. Т. 342. Р. 183–203.

[2]. Заболоцкий В. И, Коржов А.Н., Бут А. Ю., Мельников С. С. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 6. С. 1-7

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А, Герасименко М.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
e-mail: shtrih_000@mail.ru

Очистка, переработка, и утилизация сильноминерализованных стоков металлургических производств – в настоящее время являются одними из наиболее актуальных экологических проблем. Согласно, реализации национального проекта «Экология» РФ 2018-2024 гг., необходимо выработать экологические нормативы по утилизации техногенных отходов, разработать и внедрить энергоресурсосберегающие технологии для переработки и очистки стоков промышленных предприятий.

Существуют и применяются различные технологии переработки сточных вод: физико-химические, реагентные методы, механические, электромембранные [1] и другие. В данной работе использован электрохимический метод (электродиализ с биполярными мембранами) [2] переработки сточных вод.

Объект исследования – раствор, моделирующий стоки ванадиевого производства (содержащий ионы тяжелых металлов и сульфат ионы) с концентрацией сульфатов 20-22 г/л. Опыты проводили на многокамерной электромембранной установке ЭДС. Мембранный пакет ЭДС изготовлен из ионообменных мембран отечественного производства: монополярные МА 41, МК-40 и биполярными МБ-3 с рабочим размером 5 см*20 см=100 см².

Таким образом, удалось переработать более 90% от исходного объёма исследуемого ванадийсодержащего раствора. Очищенный раствор (концентрация сульфатов менее 2 г/л) по нормативам допускается использовать в технических целях. Концентрированный раствор в дальнейшем предполагается переработать для селективного извлечения ванадия и других ценных компонентов. Анализ данных исследований говорит о возможности создания перспективной, ресурсосберегающей, экологичной технологии переработки стоков металлургических предприятий.

Список литературы

- [1]. Achoh A., Zabolotskii V., Melnikov S. // Separation and purification technology. 2019, Т. 212, С. 929-940.
- [2]. Zabolotsky V. I., Korzhov A. N., But A. Yu. and Melnikov S. S.. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Vol. 1. No. 6. P.341

КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ СПЛАВА Cu15Pd

Кривошлыков А.Н., Бородкина С.В., Козадеров О.А.

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

В работе устанавливаются кинетические закономерности фазовой перегруппировки палладия при анодном селективном растворении (СР) сплава Cu15Pd (атомная доля палладия 15%) в кислой ацетатной среде при закритических анодных потенциалах.

Анализ поляризационных кривых показывает, что растворение сплавной системы протекает при заметно более положительных анодных потенциалах, чем чистой меди. При этом положение поляризационной кривой палладия позволяет предположить, что в исследуемом диапазоне потенциалов палладий электрохимически стабилен и не переходит в раствор.

На потенциостатических кривых спада тока сплава Cu15Pd, полученных при разных анодных потенциалах и перестроенных в двойных логарифмических координатах, выделяются протяженные линейные участки, отвечающие, видимо, контролю СР со стороны диффузионного массопереноса в твердой или жидкой фазе. Начиная с некоторого момента времени спад тока становится менее выражен, а иногда сменяется ростом тока. Отклонение от линейности билигарифмической зависимости тем сильнее, чем больше превышение приложенного потенциала над критическим, которому отвечает искривление хроноамперограммы. Нарушение линейности, видимо, обусловлено тем, что наряду с СР начинают протекать процессы фазовой перегруппировки (ФП) палладия, результатом которых является открытие нижележащих слоев сплава для контакта с электролитом и, как следствие, появляется возможность для дополнительного растворения меди, из-за чего увеличивается общий поток этого процесса.

Если полагать, что нелинейность билигарифмической кривой обусловлена протеканием двух нестационарных процессов – селективного растворения Cu в режиме замедленного нестационарного массопереноса и фазовых превращений Pd в нуклеационном режиме, то токовый транзистент процесса ФП палладия может быть рассчитан как разность общего (фиксируемого на опыте) и диффузионного (рассчитанного по уравнению Коттреля) токов. Анализ полученных таким образом транзистентов показывает, что ток ФП растет во времени, причем с увеличением анодного потенциала скорость процесса увеличивается, а хроноамперограмма имеет характерную форму с максимумом. Частичное спрямление токовых транзистентов наблюдается только в координатах, критериальных для 3D-диффузионной нуклеации в режиме мгновенной активации потенциальных центров фазообразования. Тангенс угла наклона линейных участков, равный эффективной константе скорости нуклеационного процесса, увеличивается при облагораживании анодного потенциала.

Таким образом, методом анодной хроноамперометрии установлено, что селективное растворение меди из сплава Cu15Pd в кислом сульфатном водном растворе при закритических анодных потенциалах протекает, скорее всего, в режиме нестационарной твердофазной диффузии, а рекристаллизация палладия лимитируется поверхностно-диффузионным подводом ад-атомов Pd к мгновенно-активируемым потенциальным центрам формирования зародышей новой фазы металлического палладия.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛЕАТ-ИОНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Кузнецова И. Г., Марыгина Ю. И., Протасова И. В.

Воронежский государственный университет, Россия, Воронеж
ira.ku2n3ts0va@yandex.ru

Реакции гидрирования и электровосстановления непредельных органических соединений имеют большое промышленное значение. На скорость электровосстановления малеиновой кислоты оказывают влияние различные факторы (потенциал, pH раствора и др.). Данная работа посвящена изучению закономерностей протекания электрохимических процессов на никеле в щелочном растворе в присутствии малеат-иона. Исследования проводились на гладком никелевом электроде $S=4 \text{ см}^2$. В качестве рабочего раствора использовался раствор 0.1 M NaOH с добавлением $0.01, 0.02, 0.05 \text{ M C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ с $\text{pH } 12.0 \pm 0.6$. Все измерения проводились после предварительной механической и электрохимической подготовки электрода.

Было отмечено, что увеличение количества малеат-иона в растворе приводит к сдвигу стационарного потенциала в область более положительных значений. Для оценки влияния малеат-иона на электрохимические процессы на никелевом электроде были получены катодные и анодные поляризационные кривые во всех изученных растворах (рис.1). Анализ полученных зависимостей показал, что в пределах изученных концентраций малеат-иона наблюдается ускорение анодного процесса на никеле ($(\partial \lg(i_{\text{анод}})/\partial \lg(C(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-})))=0,190$).

Анализ влияния концентрации малеат-иона на катодный процесс показал, что можно выделить две области катодных потенциалов, в которых влияние малеат-иона на скорость катодного процесса проявляется по-разному. При поляризации электрода от -450 мВ до -800 мВ при добавлении в раствор малеат-иона скорость суммарного катодного процесса увеличивается по сравнению с чистой щелочью. При наложении на никелевый электрод потенциала отрицательнее -800 мВ наблюдается снижение скорости катодного процесса по сравнению с фоновым раствором (рис.1). При этом увеличение концентрации малеат-иона сопровождается уменьшением скорости суммарного катодного процесса при всех исследованных потенциалах ($(\partial \lg(i_{\text{катод}})/\partial \lg(C(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-})))=-0,280$).

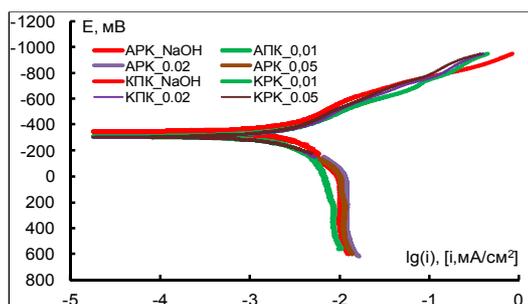


Рис. 1. Вольтамперные зависимости на никелевом электроде в растворах $0,1 \text{ M NaOH} + x \text{ C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ (1 мВ/с)

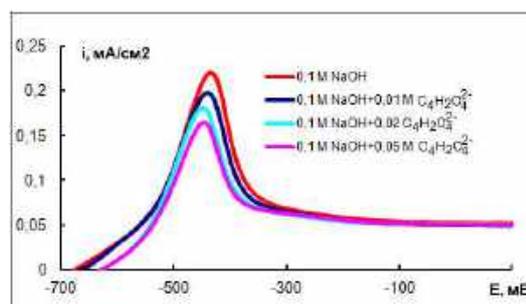


Рис. 2. Влияние концентрации $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ на процесс окисления водорода

Никель наводороживается с образованием гидридов, что было подтверждено наличием максимума анодного тока на анодных участках циклических вольтамперограмм при потенциале $-445 \pm 10 \text{ В}$. Потенциал максимума тока окисления водорода не меняется при изменении концентрации $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$, однако скорость процесса снижается с увеличением концентрации малеат-иона в растворе ($(\partial \lg(i_{\text{пика}})/\partial \lg(C(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-})))=-1,59$) (рис.2).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СПЛАВА ВНЖ В АММИАЧНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии Наук, Москва, Ленинский пр-т 49,
olyakolya@mail.ru

Совершенствование процессов гидрометаллургической переработки отходов сплавов типа ВНЖ является актуальной и важной задачей для исследователей [1, 2]. При этом анодное растворение сплава ВНЖ в аммиачно-щелочных растворах представляется одним из наиболее эффективных способов перевода вольфрама в раствор [3]. Электрохимические свойства сплава определяются поведением его фазовых составляющих, поэтому методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что он является двухфазным и состоит из преобладающей фазы вольфрама (78,8 масс. %) и твердого раствора железо-никель, близкого по составу $Fe_{0,36}Ni_{0,64}$ (остальное). При этом твердые растворы вольфрама в железо-никеле и железо-никеля в вольфраме не были обнаружены [4]. На рисунке представлены анодные поляризационные кривые вольфрама и искусственно синтезированного сплава $Fe_{0,36}Ni_{0,64}$ в щелочном и аммиачно-щелочных растворах (скорость развертки потенциала 3 мВ/с, Pt противозлектрод, Ag/AgCl электрод сравнения).

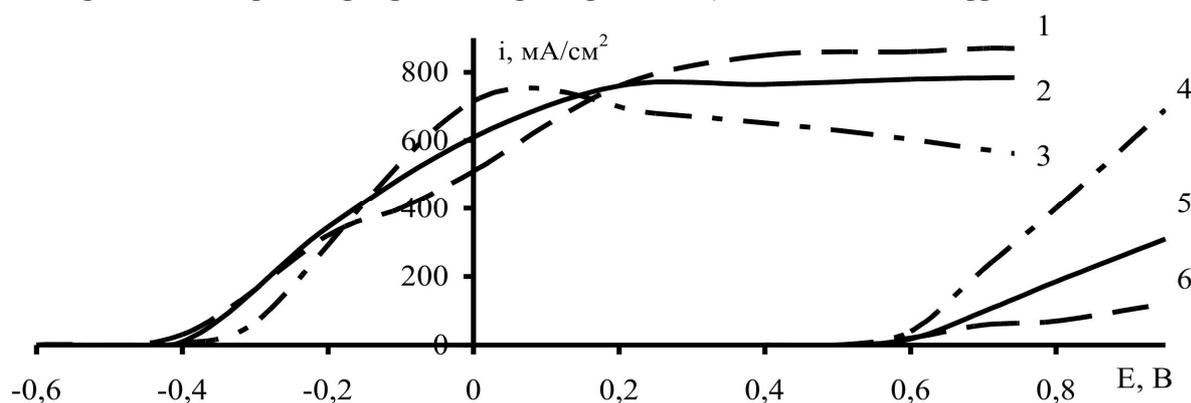


Рисунок. Поляризационные кривые вольфрама (1, 2, 3) и сплава $Fe_{0,36}Ni_{0,64}$ (4, 5, 6) в растворах: 1, 6 - NaOH 2М + NH_4OH 6М, 2, 5 - NaOH 2М + NH_4OH 2М, 3, 4 - NaOH 2М.

Видно, что вольфрам начинает интенсивно окисляться при электроотрицательных значениях потенциала. Сплав $Fe_{0,36}Ni_{0,64}$ ведет себя пассивно в щелочном растворе гидроксида натрия вплоть до потенциала выделения кислорода. При введении в состав электролита гидроксида аммония (до концентрации 6 М) на поляризационных кривых появляется область окисления сплава в диапазоне потенциалов 0,6 ÷ 0,8 В. Полученные данные позволяют спрогнозировать возможность электрохимического растворения сплава ВНЖ в аммиачно-щелочных электролитах за счет преимущественного перехода фазы вольфрама в раствор, лимитирующегося процессом накопления железо-никелевой фазы на поверхности материала.

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

Список литературы

- [1]. Kalyan Kamal S.S., Vimala J. // Materials Today Communications. 2017. vol.11. P.174-178.
- [2]. Hassan Koohestani // Materials Chemistry and Physics. 2019. vol.229. P.251-256.
- [3]. Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. и др. // Металлы. 2019. №3. С. 26-30.
- [4]. O. G. Kuznetsova, A. M. Levin, M. A. Sevostyanov et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 848 (2020) 012045 doi:10.1088/1757-899X/848/1/012045.

ОЧИСТКА ЗАМЕДЛЯЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ ЛАМП ОБРАТНОЙ ВОЛНЫ (ЛОВ) СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ С РАЗМЕРАМИ ЭЛЕМЕНТОВ БОЛЕЕ 25 МКМ

Малышева Д.С., Трошин И.Ю.

Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «ИСТОК» имени Шокина»,
Фрязино, Россия
troshin999@mail.ru

В связи с восстановлением технологии изготовления лампы обратной волны (ЛОВ), была поставлена задача по подбору и отработке режима очистки замедляющей системы от продуктов электроэрозии, с минимальным стравливанием меди.

Первоначально для очистки продольных рядов (рис. а) от продуктов электроэрозии после резки в керосине использовался расплав щелочи. Поперечные ряды, нарезанные в деионизованной воде, очищались в водном растворе кислот для полировки особо точных деталей. Детали, обработанные по данной технологии, браковались из-за не полностью удаленных продуктов эрозии и из-за стравленных рядов. Для повышения выхода годных, была проведена данная работа по поиску новых технологий очистки. В ходе которой были поставлены эксперименты по очистке в расплаве щелочи в инертной атмосфере и с применением ультразвука для очистки от продуктов электроэрозии. Результат экспериментов: обработка в ультразвуке заминает ряды, а обработка в расплаве не технологична хоть и давала положительные результат.

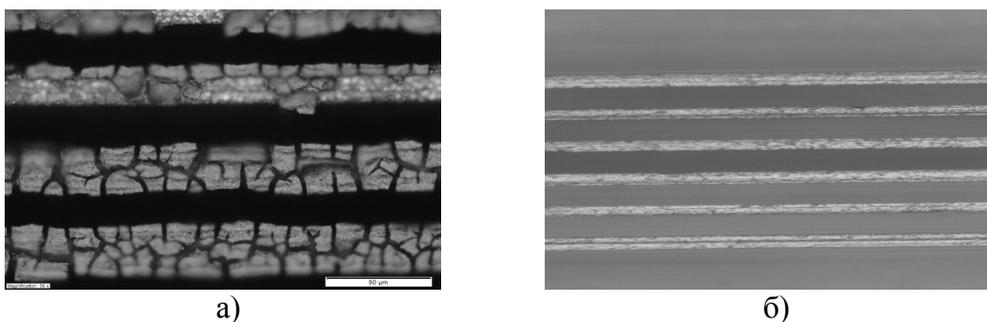


Рис. Изображение поперечных рядов замедляющей системы: а) – после резки в увеличении 50 крат; б) – после очистки в увеличении 45 крат.

Так же было опробовано более 20 растворов травления различных составов. В большинстве растворов происходило растравливание рядов. В случае, когда удавалось достичь необходимой степени очистки, без растравов, ряды получали механические повреждения (замятия, искривления) из-за высокой вязкости раствора.

В представленной работе предложена рецептура щелочного раствора на основе тартрата натрия, сочетающего в себе свойства, как разрыхлителя, так и удалителя нагара. Раствор содержит перекись водорода для ускорения процесса очистки поверхности от продуктов электроэрозии. опыты проводились с использованием специальной оправки для фиксации детали при обработке, магнитной мешалки для постоянного перемешивания раствора и электроплитки для нагрева раствора. В ходе работы подобран оптимальный состав раствора и режим очистки.

Удалось достигнуть необходимую степень и качество очистки (рис. б) замедляющих систем на всех этапах. Весовым методом установлена скорость стравливания меди. При выбранных режимах обработки уменьшение размеров не превышает 1 мкм на сторону за 5 минут.

Данный раствор рекомендован для очистки замедляющих систем и других изделий из меди прошедших электроискровую обработку, а так же термозакалку.

СОСТАВ Ni,Zn-ПОКРЫТИЯ ОСАЖДЕННОГО ИЗ АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА НИКЕЛЕВУЮ И СТАЛЬНУЮ ПОДЛОЖКИ

Марыгина Ю.И., Бурмицкий А.А., Романюк Е.В., Протасова И.В.

Воронежский государственный университет, Россия, Воронеж

marigina-yulia@mail.ru

Электролитические Ni,Zn-покрытия используются для защиты металлов от коррозии. Свойства данных покрытий зависят от условий их получения и от их качественного и количественного состава. Целью данной работы было исследование влияния природы подложки на состав электролитического Ni,Zn-покрытия.

Для идентификации продуктов осаждения на никелевой подложке был использован метод циклической вольтамперометрии. Исследования проводились в электролитических растворах осаждения с варьируемым количеством катионов: $0 \div 0,4$ М Zn^{2+} , $0 \div 0,4$ М Ni^{2+} ; $0,3$ М NH_3 , $0,5$ М NH_4Cl . Циклические вольтамперограммы были получены со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с в режиме: от стационарного потенциала до -1100 ± 50 мВ, с последующим изменением направления поляризации на анодную до $+400 \pm 50$ мВ. Полученные результаты показали, что на анодных участках циклических вольтамперограмм в растворах с одним типом катиона, наблюдаются максимумы тока, отвечающие растворению фаз чистых металлов (никеля при -220 ± 50 мВ и цинка при -600 ± 50 мВ). В электролитическом растворе осаждения с двумя типами катионов помимо окисления фаз чистых металлов, регистрируется растворение интерметаллидной γ -фазы $NiZn_3$ (-350 ± 50 мВ).

Сравнительный анализ анодных участков циклических вольтамперограмм (рис.1), полученных на никелевом и стальном электродах в диапазоне потенциалов -1100 ± 50 мВ до $+200 \pm 50$ мВ, в электролитическом растворе осаждения, содержащем $0,2$ М Zn^{2+} и $0,2$ М Ni^{2+} , выявил наличие трех максимумов анодного тока, отвечающих растворению фаз чистых металлов и ионизации интерметаллидной γ -фазы $NiZn_3$ [1,2].

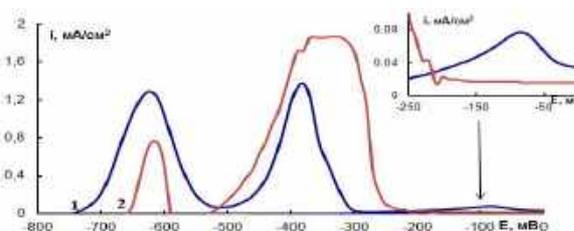


Рис.1. Циклические вольтамперограммы в электролитическом растворе осаждения содержащем $0,2$ М Zn^{2+} и $0,2$ М Ni^{2+} на: 1- никелевой, 2- стальной подложке.

Следует отметить, что в данном диапазоне потенциалов влияние природы подложки на количество и состав фаз в электролитическом Ni,Zn-покрытии не выявлено. Однако, количество электричества, отвечающее растворению фаз никеля и цинка, осажденных на никелевую подложку ($Q_{Ni} = 0,011$ Кл, $Q_{Zn} = 0,163$ Кл), больше соответствующих зарядов для металлов, осажденных на стальную подложку ($Q_{Zn} = 0,041$ Кл). В тоже время, при сравнении зарядов, отвечающих окислению фаз, на стальной подложке отмечается большее количество осажденной интерметаллидной фазы ($Q_{NiZn_3} = 0,238$ Кл), по сравнению с никелевой подложкой ($Q_{NiZn_3} = 0,14$ Кл).

Данные о составе Ni,Zn-покрытия на никелевой и стальной подложках были подтверждены рентгенофазовым анализом (Empyrean B.V.).

Список литературы

- [1]. Gomez E., Pelaez E., Valle E // Electroanalytical Chemistry.1999. V.469. pp. 139-149
- [2]. Elkhatabi F., Sarret M., Müller C. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1996. V.404. pp.45-53

ЛОКАЛЬНАЯ ДЕПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКТИВАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

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

Использование современных инновационных технологий в химической, пищевой, фармацевтической, парфюмерной промышленности, производстве пищевых добавок и мощных средств предъявляет особые требования к надежности эксплуатируемого оборудования. В части увеличения его износо- и коррозионной стойкости необходимо прежде всего учитывать природу, адсорбционные и комплексообразующие свойства всех компонентов коррозионной среды. В связи с чем в настоящей работе рассмотрены закономерности локальной депассивации железа в щелочной среде активаторами различной природы (органическим – глицином (Gly), неорганическим - перхлорат-анионом).

Эксперименты осуществляли на стационарном электроде из железа (0,013% С) в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха при температуре 20 ± 2 °С в щелочном электролите (рН=12). В качестве контрольного использовался раствор щелочи $c(\text{NaOH})=1 \times 10^{-2}$ М. Концентрации Gly и ClO_4^- -ионов составляли $3,0 \times 10^{-2}$ М. Сравнительные данные получены с использованием комплекса физико-химических методов. Скорость сканирования потенциала - $v_p=4$ мВ/с. Измеренные электродные потенциалы пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода.

Анодные поляризационные кривые железа, в анализируемых растворах, характеризуются наличием двух анодных пиков (А1 и А2) в области потенциалов -0,60 и -0,20 В, что подтверждает образование оксидно-гидроксидного пассивного слоя сложного состава: $\text{Fe}/(\text{Fe}(\text{OH})_2; \text{Fe}_3\text{O}_4; \gamma\text{-FeOOH})/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вместе с тем плотность тока $j(\text{A1})$ возрастает в ряду $\text{OH}^- < \text{ClO}_4^- < \text{Gly}$ при практически постоянных значениях $j(\text{A2})$. Эти результаты указывают на различия в механизмах формирования пассивного слоя в щелочных глицинатных и перхлоратных растворах, которые определяются концентрацией активных частиц на поверхности железа, их адсорбционной и комплексообразующей способностью, приложенным потенциалом [1]. Визуальные наблюдения показывают, что устойчивое пассивное состояние железа в контрольном электролите нарушается в присутствии Gly и ClO_4^- -ионов, а металл подвергается локальному разрушению виде питтингов. Потенциал локальной активации железа в глицинатных растворах -0,45 В, в перхлоратных — 0,10 В, что несколько положительнее потенциалов пика А1 и А2 соответственно. Очевидно, локальный характер депассивации электрода в обоих случаях обусловлен снижением защитных свойств оксидно-гидроксидного слоя. В перхлоратных растворах питтингообразование происходит при замещении пассивирующих OH^- на активирующие ClO_4^- -ионы. Высокая адсорбционная способность последних и образовывание устойчивых растворимых комплексов стимулирует процесс активации с ростом потенциала. В свою очередь, хемосорбционное взаимодействие Gly с металлом, приводящее к образованию растворимых комплексов типа FeGly^+ или $\text{Fe}(\text{Gly})_2$ и вызывающее образование питтингов, в щелочной среде не является определяющим из-за конкуренции анионов Gly с пассивирующими OH^- -ионами.

Список литературы

[1]. Калужина С.А. // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. Вып. 5. С. 2160.

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ПЛЕНОЧНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Немов В. А.

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

vnemo62@yandex.ru

Пленочные стационарные электроды получили широкое распространение в исследовательской и аналитической практике. Теоретическое исследование процессов на таких электродах предпринято многими авторами. Учитывая значительные расхождения результатов (до 300 %) нами на основе физической модели поставлена и решена специальная краевая задача и получено уравнение вольтамперной кривой в виде

$$i_a = P_{uc} \cdot \frac{zF}{RT} \cdot S \cdot \psi_{nl}^{nc}(\gamma, \rho, \rho_{1/2}) = K_a^{nc} \cdot \frac{zF}{RT} \cdot S$$

где i_a - анодный ток; $\psi_{nl}^{nc}(\gamma, \rho, \rho_{1/2})$ - сложная функция, характеризующая форму кривой в зависимости от экспериментально значимых факторов (ℓ_R ; w ; T ; z ; D_R ; D_O ; E_p ; E), объединенных в безразмерные параметры γ, ρ и $\rho_{1/2}$:

$\gamma = \frac{K^m}{F} \cdot \frac{1}{z} \cdot \frac{D_R}{zw}$; $\rho = \frac{zF}{RT} wt$; $\rho_{1/2} = \frac{zF}{RT} (E_{1/2} - E_{1/2}^0)$; $P_{uc}^R = (zF)^{3/2} \cdot (D_R \cdot w / RT)^{1/2}$ - параметр Шевчика; $K^m = P_{uc}^R \cdot \psi_{nl}^m$ - константа Шевчика, $K_a^{nc} = P_{uc}^R \cdot \psi_{nl}^{nc}(\gamma, \rho, \rho_{1/2})$ - константа анодного тока на пленочный электрод в случае несимметричной ограниченно-полубесконечной диффузии.

Анализ уравнения для i_a показывает, что в частных случаях:

- при $\gamma \rightarrow 0$ и $\rho_{1/2} \geq 8$ оно переходит в известное уравнение Шевчика;
- при $\gamma \rightarrow \infty$ и $\rho_{1/2} \geq 8$ компьютерные расчеты приводят к результатам, полученным de Vries W.T. и van Dalen E.;
- при $\gamma \rightarrow \infty$ и $\rho_{1/2} \rightarrow 0$ - к результатам, обсуждавшимся В. А. Иголинским. Таким образом установлено, что причина расхождений кроется в неучете влияния равновесного потенциала всеми авторами. На основании проведенной нами компьютерной обработки уравнения i_a предложены простые общие и частные аппроксимационные формулы для зависимостей K_a^{nc} , потенциала пика - $\rho_{1/2}$ и ширины полупика - $b_{1/2}$ от параметров γ, ρ и $\rho_{1/2}$.

Например, общая формула для константы анодного тока при любых γ и $\rho_{1/2}$ запишется

$$K_a^{nc} = 2 \cdot K^m / \{1,14 + [2,14 + \text{th } 0,5 (\rho_{1/2} - 4)] \sqrt{\gamma}\},$$

для $\rho_{1/2} \geq 10$ $K_a^{nc} = 1,75 \cdot K^m / (1 + 2,75 \sqrt{\gamma})$, а для $\rho_{1/2} \leq 10$ $K_a^{nc} = 1,75 \cdot K^m / (1 + \sqrt{\gamma})$.

Аппроксимация зависимости ширины полупика в безразмерном виде от параметра γ для $\rho_{1/2} \leq 10$ и $\rho_{1/2} \geq 10$ может быть представлена формулами, соответственно:

$$\beta_{1/2} = \beta_{1/2}^0 / \{1 + 3,5 [1 + \text{th}(\lg \gamma - 0,15)]\} \quad \text{и} \quad \beta_{1/2} = \beta_{1/2}^0 / \{1 + 0,95 [1 + \text{th}(\lg \gamma + 0,16)]\},$$

где $\beta_{1/2}^0$ - ширина полупика при $\gamma = 0$. При $\gamma = 0$ $b_{1/2} = 205/z$ мВ (режим осциллографической вольтамперометрии), а при $\gamma \rightarrow \infty$ $b_{1/2} = 70/z$ мВ (тонкопленочный электрод). Для больших γ и $\rho_{1/2} = 8$ потенциал пика рассчитывается по формуле $\Delta \rho_{1/2} - \rho_{1/2} = -1,1(1 + \lg \gamma)$.

ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ЧЁРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Новоточинова А.С., Щербина Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: katerina.sherbin@mail.ru

Обычно поглощающие поверхности гелиоприемных устройств покрываются черным хромом, что придает поверхности стальных или алюминиевых трубок хорошие поглощающие свойства. Однако, хромирование – весьма энергоемкий процесс. Для получения хромового покрытия нужно затратить теоретически в 3 раза большее количество электричества, чем для нанесения других гальванических покрытий. Следует отметить также, что хромовое покрытие плохо защищает сталь от коррозии из-за высокой пористости, больших внутренних напряжений, вызывающих склонность к растрескиванию покрытия.

Черные никелевые покрытия применяются в качестве защитно-декоративной отделки в различных областях промышленности. Широкое использование «чёрного никеля» для декоративной отделки различных изделий обусловлено более высокой твердостью и прочностью получаемых покрытий.

Несмотря на то, что в литературе имеются некоторые данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав и свойства получаемого покрытия, механизм осаждения «чёрного никеля» до конца не исследован.

Таким образом, исследование возможности получения коррозионностойких и износостойких черных никелевых покрытий, нахождение степени влияния различных факторов на характеристики получаемых покрытий является важной научно-технической задачей, чему и посвящена настоящая работа.

Разработан технологический процесс осаждения черных никельсодержащих покрытий с высокой износостойкостью, адгезией и защитной способностью на сталь марки 09Г2С.

В качестве базового раствора был выбран сульфатный электролит никелирования содержащий (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 100; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 15; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 40; NaH_2PO_2 - 6; H_3BO_3 – 25 при $\text{pH} = 4,5\text{--}5,5$, температуре 50°C . В этом растворе черные покрытия в наиболее широком диапазоне плотностей тока (от 0,1 до 3,0 А/дм²) осаждаются при концентрации в электролите сульфата цинка 30-50 г/л, а гипофосфита натрия 5-8 г/л в диапазоне pH от 4,5 до 5,5 и t от 45 до 50°C . Однако, они уступают черным хромовым покрытиям как по защитной способности, так и по износостойкости.

Подобран двухступенчатый токовый режим, позволяющий формировать черные покрытия: I ступень - в течение первых 10 мин процесса плотность тока плавно повышается от значения $i_1 = 0,02$ А/дм² до $i_2 = 0,2$ А/дм², II ступень - резкое повышение плотности тока до значения $i_3 = 1,5$ А/дм², и электролиз продолжается еще 10 мин [1]. На первой ступени, при относительно низких плотностях тока осаждается промежуточный слой светлого никеля, обеспечивающий хорошее сцепление с подложкой, затем на нем при более высоких плотностях тока на второй стадии формируется черное покрытие толщиной до 1 мкм, состоящее из металлического никеля и цинка, а также сульфидов никеля и цинка.

Показано, что формирование черных покрытий связано с резким возрастанием содержания цинка в покрытии и развитием его шероховатости после скачка тока.

Показано, что формирующиеся черные никельсодержащие покрытия не только не уступают, но и превосходят черные хромовые покрытия по защитной способности и износостойкости.

Список литературы

[1]. Сидельникова С.П., Ющенко С.П., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2009. №4. С. 93-101.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОВРЕЖДЕННОЙ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНЬЮ

Омельченко А.И.¹, Касьяненко Е.М.^{1,2},

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

omelch@laser.ru

Повреждения биологических тканей часто связаны с нарушениями их сплошности. Заболевания, связанные с разрушением хрящевой ткани - артрит и артроз суставов, плохо поддаются лечению из-за слабой репаративной способности хряща. Лазерно-стимулированная регенерация хрящевой ткани [1] - новая медицинская технология, предназначенная для восстановления ткани при помощи облучения мест повреждения импульсно-периодическим лазерным излучением [2].

В работе представлены результаты моделирования взаимодействия лазерного излучения с поврежденной хрящевой тканью *in-vitro*, учитывающие электромеханические эффекты [3].

Электромеханические эффекты рассматривались на основе молекулярной модели электростатических сил, вызываемых движением заряженных протеогликанов [4]. В известных макроскопических моделях [4] (Доннана и протеогликановых агрегатов ПА) предполагаются изотермические условия.

Неоднородный нагрев ткани, вследствие поглощения лазерного излучения, приводит к смещению доннановского и внутритканевого равновесия, что приводит к переносу зарядов. Для учета неизотермических условий лазерного воздействия на ткань нами использован неравновесный подход Онсагера. Внутритканевой электромассоперенос ионов и заряженных макромолекул учитывался на основе лазерно-стимулированной термодиффузии [5]. Коэффициенты диффузии зарядов и их зависимости от температуры определялись на основе данных о подвижности ионов и энергии активации проводимости, найденных ранее [3].

Распределение электрического потенциала, вызываемое взаимодействием зарядов внутри ткани, определено с помощью решения уравнения Пуассона-Больцмана с граничными условиями в цилиндрической геометрии ячеек ПА. Получены решения для электрического потенциала для различных начальных и граничных условий, возникающих при лазерном воздействии на границе физиологического раствора с тканью. Полученные решения объясняют поведение электрического потенциала при лазерном облучении поврежденной хрящевой ткани и могут быть использованы при диагностике повреждений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Список литературы

- [1]. Лазерная инженерия хрящей / Под ред. В.Н.Баграташвили, Э.Н.Соболя и А.Б.Шехтера. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006. - 488 с.
- [2]. O.I.Baum, G.I.Zhel'tov, A.I.Omelchenko, G.S.Romanov, O.G.Romanov, E.N.Sobol // Laser Physics. 2013. V. 23. No.8. 085602 (10pp).
- [3]. Касьяненко Е.М., Омельченко А.И., Соболев Э.Н. // Известия Российской академии наук. Сер. физ. 2016. Т.80. № 4. С.509.
- [4]. M.D. Bushman, A.J. Grodzinsky // J. Biomech. Engineering. 1995. V.117. No.5. P.179.
- [5]. Д.Т.Алимов, А.И. Омельченко, П.К. Хабибуллаев. // ТВТ.1989. Т.27. №2. С.1118.

РЕДОКС СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ АРИЛ-/ГЕТАРИЛКАРБАМАТОВ

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

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

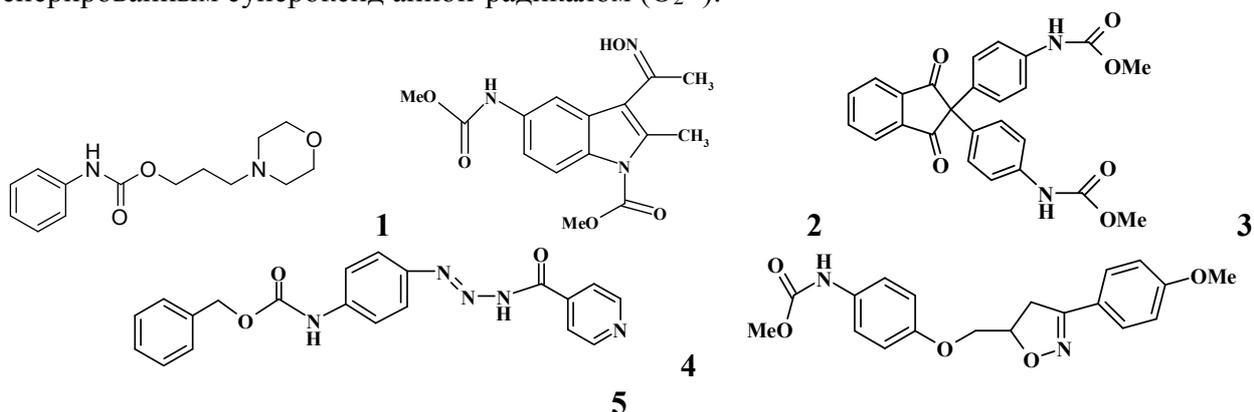
²Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

³Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

osipova_vp@mail.ru

Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что окислительный стресс способствует развитию многих патологических состояний, поэтому терапевтические препараты на основе антиоксидантов применяются для снижения данных последствий. В настоящее время актуальными представляются работы по разработке новых высокоэффективных антиоксидантов, сочетающих редокс-активные и фармакофорные функциональные группы. Известными биологически-активными соединениями, которые используются в качестве лекарственных препаратов, являются производные карбаматов, например, синтетическое производное холина – карбахолин и антихолинэстеразный прозерин.

Одним из предварительных способов оценки антиоксидантного потенциала является электрохимический метод исследования, позволяющий установить восстановительную активность соединений, поэтому изучены редокс-свойства новых арил-/гетарилкарбаматов **1-5** и исследована возможность их взаимодействия с одной из самых активных форм кислорода, играющим ключевую роль в окислительном стрессе, с электрохимически генерированным супероксид анион-радикалом ($O_2^{\cdot-}$).



Методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в CH_3CN на платиновом электроде ($0.1 M nBu_4NClO_4$, $C = 5 mM$, $Ag/AgCl$, $v = 0.2 V \cdot c^{-1}$) установлено, что производные арил-/гетарилкарбаматов **1-5** окисляются одноэлектронно необратимо при потенциалах $1.32 \div 1.90 V$. Электрохимически генерируемый $O_2^{\cdot-}$ является долгоживущим видом, при этом не образуется побочный продукт, поэтому данный метод оценки удобен для определения потенциальной антиоксидантной активности. Для соединений **4** и **5** обнаружено увеличение катодного пика и исчезновение обратимости стадии восстановления O_2 , указывающее на взаимодействие с $O_2^{\cdot-}$, соединения **1-3** не взаимодействуют с электрохимически генерированным $O_2^{\cdot-}$. На циклической вольтамперограмме соединений **4** и **5** регистрируется анодный пик при потенциалах $+0.22$ и $+0.30 V$, соответственно, что свидетельствует об образовании соответствующих анионов. Снижение анодного пика окисления $O_2^{\cdot-}$ указывает на то, что соединения необратимо реагируют с $O_2^{\cdot-}$.

Таким образом, данные редокс-свойств и установленная активность арил-/гетарилкарбаматов в отношении электрохимически генерируемого супероксид анион-радикала позволяет прогнозировать проявление ими антирадикальной активности, что требует проведения дополнительных исследований по изучению антиоксидантных свойств с использованием других модельных систем.

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

ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 2Н-ПИРАН(ХРОМЕН)-2-ОНОВ В ОТНОШЕНИИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА

Осипова В.П.¹, Осипова А.Д.², Федотова О.В.³, Берберова Н.Т.²

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

²Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

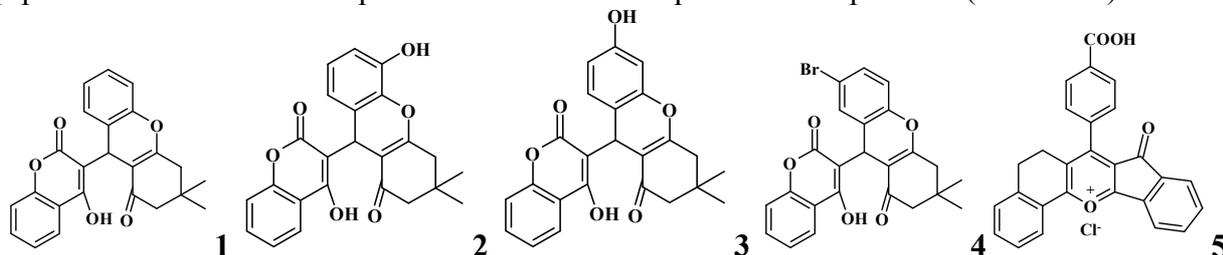
³Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени

Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

osipova_vp@mail.ru

Состояние, при котором избыточно образуются активные формы кислорода (АФК) и/или нарушаются механизмы клеточной антиоксидантной защиты, характеризуется как окислительный стресс. Увеличение уровня АФК приводит к «неспецифическому» повреждению биомолекул (ДНК, белки и липиды). Кроме того, в результате пероксидного окисления липидов и белков опосредованно генерируется новый ряд метаболитов, являющихся наиболее разрушительными, чем сами АФК. Супероксид анион-радикал ($O_2^{\cdot-}$) привлекает особое внимание исследователей в связи с проблемой токсичности данного вида АФК в биологических системах и его способности выступать в роли предшественника других АФК. Для детоксикации АФК используются различные антиоксиданты, поэтому в настоящее время особо актуальны работы по разработке высокоэффективных соединений, содержащих биомиметические фармакофорные редокс-активные группы. В качестве подобных соединений могут выступать производные 2Н-пиран(хромен)-2-онового ряда, для которых характерно проявление различной биологической активности.

В работе исследована активность новых производных 2Н-пиран(хромен)-2-онового ряда (**1-5**) в отношении $O_2^{\cdot-}$ электрохимически генерированного и образующегося в ферментативной системе при восстановлении нитросинего тетразолия (NBT-тест).



Методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в CH_3CN на платиновом электроде ($0.1 M Bu_4NClO_4$, $C = 5 mM$, $Ag/AgCl$, $v = 0.2 V \cdot s^{-1}$) исследована возможность взаимодействия соединений **1-5** с электрохимически генерированным $O_2^{\cdot-}$. Для соединений **2** и **3** обнаружено исчезновение обратимости стадии восстановления O_2 и появление на обратной анодной волне новых пиков при потенциалах $+0.19$ и $+0.25 V$, соответственно, что свидетельствует об образовании ароксильных анионов при взаимодействии соединений с $O_2^{\cdot-}$. В NBT-тесте наибольшую антирадикальную активность демонстрируют соединения **3** и **4**, процент ингибирования составляет 46 и 30%, соответственно. Соединения **5** на 13% ингибирует процесс образования $O_2^{\cdot-}$, возможно, благодаря наличию в структуре карбоксильной группы. Соединения **1** и **2** в данной модельной системе не проявляют активности в отношении $O_2^{\cdot-}$.

Таким образом, изучена антирадикальная активность новых производных 2Н-пиран(хромен)-2-онового ряда в отношении $O_2^{\cdot-}$, генерированного электрохимически и в ферментативной системе при восстановлении нитросинего тетразолия и установлена большая поглощающая активность соединения **3** на данных модельных системах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00446

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАССЕЙВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Помогаев В.М., Петроченкова И.В.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Новомосковск, Россия, pomogaev@mail.ru

Свойства гальванических покрытий определяются равномерностью распределения металла по поверхности покрываемых изделий и рассеивающей способностью электролитов по току и металлу. Характер влияния различных факторов на рассеивающую способность электролитов по току (РСт) зависит от величины критерия электрохимического подобия и определяется поляризуемостью, т.е. наклоном поляризационной кривой (dE/di) и удельной электропроводностью. Влияние температуры на критерий электрохимического подобия неоднозначно. С одной стороны с повышением температуры удельная электропроводность растет, с другой стороны поляризуемость, как правило, уменьшается.

Рассеивающая способность по металлу (РСм), в свою очередь, зависит от рассеивающей способности по току и характера зависимости выхода металла по току от плотности тока ($d(\ln(Vt))/d(\ln(i))$). На равномерность распределения металла, кроме перечисленных факторов, влияют геометрические факторы (размер и форма сосуда, взаиморасположение электродов и прочее). Для устранения влияния геометрических факторов измерения проводили в фиксированной ячейке – стандартной целевой ячейке Молера с отношением длины катода (l) и расстоянием от щели до ближайшей точки катода (h) $l/h = 2.35$ на разборном десятисекционном катоде. Для поддержания постоянной температуры мы использовали ячейку с полый перегородкой и дном, через которые циркулировала вода. Для снижения испарения электролита ячейку прикрывали специальной крышкой. Равномерность распределения тока и металла проводили с помощью разборного десятисекционного блока. Для устранения ошибок измерения, связанных с изменением падения напряжения в контактах, в настоящей работе калиброванные сопротивления припаивали напрямую к катодным пластинам, выполненным из нержавеющей стали. Для устранения влияния кроющей способности пластины предварительно омедняли.

Измерения влияние температуры проводили в серноокислых, аммиакатных, пирофосфатных и цинкатных электролитах цинкования.

Результаты экспериментов показали, что характер влияния температуры на рассеивающую способность электролитов по току зависит от плотности тока и типа электролита. Например, рассеивающая способность серноокислых электролитов цинкования растет во всех диапазонах рабочих плотностей тока с увеличением температуры, что объясняется большим влиянием роста удельной электропроводности, по сравнению с изменением поляризуемости. В пирофосфатном электролите при низких плотностях тока РСт практически не зависит от температуры, а при максимально допустимых рабочих плотностях тока растет с увеличением температуры.

Важно отметить тот факт, что влияние температуры на РСт зависит и от величины рассеивающей способности по току. Максимальное влияние наблюдается в диапазоне РСт от 0 до 20-30%, например, в серноокислых электролитах и в меньшей степени при РСт от 30 до 45-50%.

Влияние температуры на рассеивающую способность по металлу более сложно из-за изменения зависимости выхода по току от плотности тока и во многом зависит от состава электролита. Например, РСм серноокислых электролитов цинкования растет во всех диапазонах рабочих плотностей тока с ростом температуры, а пирофосфатных и цинкатных электролитах влияние неоднозначно.

ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Помогаев В.М., Петроченкова И.В.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Новомосковск, Россия, pomogaev@mail.ru

Процесс нанесения хромовых покрытий является одним наиболее реагентопотребляемых из всех гальванических процессов. Основные потери металла при хромировании происходят из-за перерасхода хрома, и как следствие, основных компонентов электролита. Например, при нанесении твердого или износостойкого хромового покрытия для того, чтобы обеспечить минимальную толщину покрытия в труднодоступных местах перерасход металла в целом составляет от 100% и более от необходимого. Ранее установлено, что на участках с локальной плотностью тока больше средней ($i_{\text{лок}}/i_{\text{ср}} > 1$), наблюдается монотонная зависимость между отношением локальной толщины покрытия к средней ($\delta_{\text{лок}}/\delta_{\text{ср}}$) от рассеивающей способности по металлу ($PC_{\text{м}}$) электролита хромирования [1. 2]. Проблема возникает при оценке равномерности в труднодоступных участках при $i_{\text{лок}}/i_{\text{ср}} \leq 1$, при низких плотностях тока выход хрома по току резко снижается и достигает нулевых значений.

В связи с этим весьма актуальным является изучение влияния рассеивающей способности электролита хромирования по металлу на локальную равномерность распределения хрома и возможности прогнозирования распределения покрытия в области отрицательных значений рассеивающей способности на участках с локальной плотностью тока меньше средней.

Изучение зависимости равномерности распределения металла от $PC_{\text{м}}$ электролитов хромирования показало, что монотонная зависимость $\delta_{\text{лок}}/\delta_{\text{ср}}$ от $PC_{\text{м}}$ сохраняется до $i_{\text{лок}}/i_{\text{ср}} > 0,1-0,2$ как в области положительных, так и в области отрицательных значений $PC_{\text{м}}$. При меньших значениях отношения $i_{\text{лок}}/i_{\text{ср}}$ монотонная зависимость локальной равномерности распределения металла и $PC_{\text{м}}$ отсутствует, что не позволяет с достаточной точностью оценить распределение металла.

Для учета особенности изменения скорости осаждения металла от плотности тока предлагается использовать локальный критерий рассеивающей способности, учитывающий характер зависимости выхода по току от плотности тока и особенности оценки $PC_{\text{м}}$.

Результаты измерений и расчетов показали, что предложенные поправки позволяют с достаточной точностью оценить распределение металла, отношение локальной толщины покрытия к средней при $i_{\text{лок}}/i_{\text{ср}} \leq 1$ как при положительных, так и отрицательных значениях рассеивающей способности по металлу.

Список литературы

- [1]. Помогаев В.М., Петроченкова И.В., Коршунова Е.А. Особенности прогнозирования равномерности и ресурсосбережения при нанесении хромовых покрытий. Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тез. докл. VIII международ. н.-техн. конф. – Плес, Ивановской области.- ИГХТУ – 2016.- С.139
- [2]. Помогаев В.М., Петроченкова И.В. Прогнозирование равномерности распределения металла в электролитах хромирования. Тез. докл. VI международной науч. конфен. – Тиват, Черногория – 2018. – С. 159-160

ПОЛУЧЕНИЕ TiO₂-Ca,P(Si,B) ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИПОЛЯРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Пономарев В.А., Шевейко А.Н., Штанский Д.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
ponomarev.viktor1993@yandex.ru

Высокая скорость интеграции имплантатов с костной тканью необходима для снижения риска развития бактериальной инфекции в области имплантации и быстрой реабилитации пациента. Скорость остеоинтеграции зависит от биосовместимости и биоактивности материала, которые определяются его химическим составом и структурой. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) позволяет сформировать микропористую оксидную пленку на металлическом субстрате, которая улучшает адгезию, распространение и дифференцировку клеток костной ткани [1]. Целью настоящего исследования было получение TiO₂-Ca, P (Si, B) покрытий методом ПЭО с использованием биполярного импульсного источника питания и изучение влияния параметров оксидирования на структуру и химический состав конечного покрытия. В импульсном режиме удалось быстро достичь высоких потенциалов (от 300 до 500 В), значительно выше потенциала пробоя барьерного слоя, и сформировать микропористый оксидный слой с размером пор от 0.5 до 3 мкм. Биполярная схема оксидирования позволила реализовать в одном режиме стабильный рост TiO₂ слоя (при положительном потенциале образца) и непрерывный подвод положительных ионов к поверхности образца для ее насыщения биоактивными компонентами (при отрицательном потенциале).

Таблица 1. Влияние режимов получения на характеристики пористости покрытий

Образец, №	Площадь пор, мкм ²	Средний размер, мкм	Процент пор, %	Плотность пор, 1/мкм ²	Соотношение диаметров поры
2	3003	0,77	27,1	3,39	1,75
3	2533	2,73	22,9	0,81	1,52
4	2379	2,97	21,5	0,70	1,43
5	3193	1,96	28,3	1,42	1,52
6	2844	2,33	25,2	1,07	1,53
8	2178	1,63	19,3	1,17	1,8
9	1377	1,04	12,2	1,15	1,96
10	1775	2,48	15,7	0,63	1,68
11	3005	1,37	26,7	1,90	1,52
12	3103	1,37	27,5	1,98	1,56

При оптимизации получения TiO₂ было выявлено, что размер пор и их разброс по размеру был прямопропорционален длительности положительного импульса (от 25 до 200 мс) и величине его напряжения. При значении потенциала положительного импульса ниже 150 В прекращается пробой оксидного слоя и, следовательно, образование пор, а при напряжении выше 500 В возрастает риск растрескивания покрытия и отслоения его участков. Увеличение напряжения и времени положительного импульса также приводит к повышению концентрации Ca и P в покрытии, однако, при слишком длительном импульсе (от 200 мс) дуга успевает сформировать поры неправильного размера за счет перемещения по поверхности. \

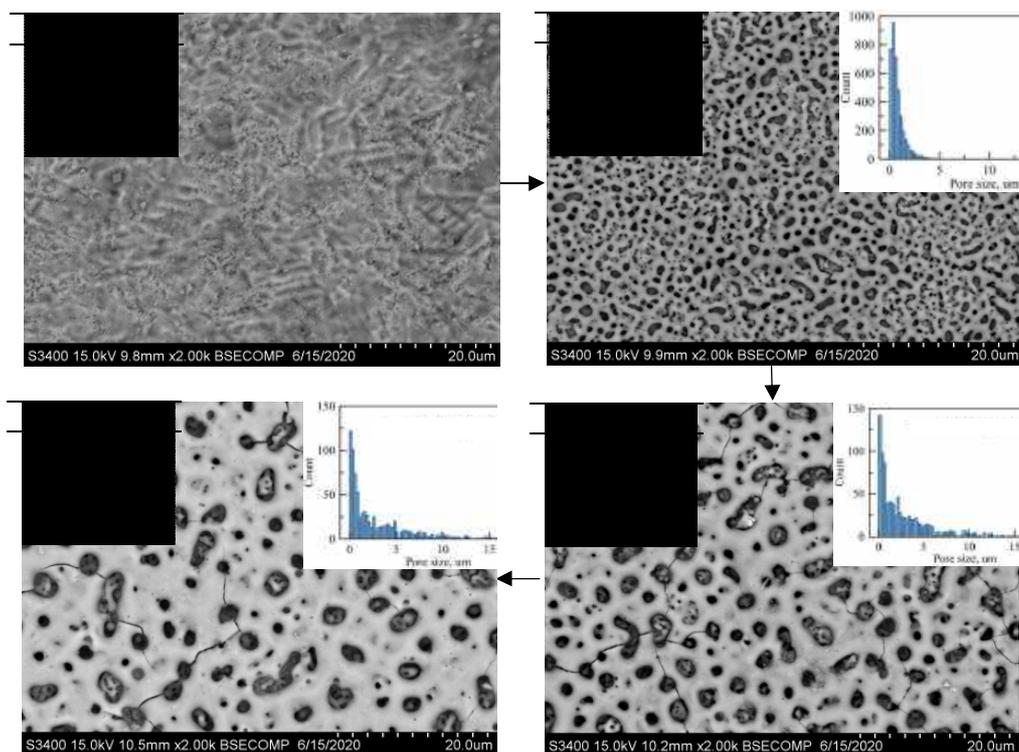


Рисунок 1. – Влияние времени положительного импульса на морфологию покрытий (стрелки)

Концентрации Ca и Si зависели от величины паузы между импульсами, ее увеличение до 100 мс приводило к снижению концентрации этих элементов в покрытии, возможно, за счет их оттока от поверхности образца. Пауза между импульсами также оказала влияние на плотность упаковки пор – при уменьшении паузы плотность возрастала. Увеличение напряжения отрицательного импульса с 50 до 100 В и его длительности с 50 до 100 мс, привело к увеличению разброса пор по размеру, снижению их среднего размера и их более плотной упаковке. Вероятно, это связано с формированием водородных пузырьков различного размера, от величины которых зависит мощность дуги, формируемой во время пробития при положительном импульсе. Было установлено, что от длительности отрицательного импульса 50-100 мс зависит количество Ca, P и Si, которые успевают подойти к поверхности образца для последующего его легирования. Таким образом, выполненные исследования дают представление о влиянии различных параметров ПЭО в биполярном импульсном режиме на структуру и свойства покрытия TiO_2 , что позволяет оптимизировать процесс для получения материала требуемой характеристики.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках соглашений № 19-38-90249\19, проект «Аспиранты»

Список литературы

- [1]. Agnieszka K., Alicja K.-K., Wojciech S. Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 19725-19743.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Попова А.А., Беданокhov Р.А.

Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия

ang.popova@gmail.com

К достоинствам электрокоагуляционной очистки поверхностных вод относятся технологическая простота выполнения, возможность значительного снижения времени достижения необходимого осветляющего эффекта и применяемых доз коагулянта [1-3].

Ранее было показано, что электрокоагуляция в пробах природной воды происходит при снижении электрокинетического потенциала, эффективной толщины двойного электрического слоя вследствие адсорбции потенциалопределяющих ионов из раствора на поверхности агрегата мицеллы и значительном размывании ее диффузной части [3-7].

В настоящей работе найдены новые аналитические решения кинетических уравнений процесса коагуляции в условиях поляризации в двухкомпонентных системах.

Коагуляция описывается нелинейным кинетическим уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial C(g,t)}{\partial t} = S(C,g,t) = F[C] = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-n,n) C(g-n,t) C(n,t) dn - C(g,t) \int_0^\infty K(g,n) C(n,t) dn \quad (1)$$

где $C(g,t)$ - спектр частиц с массой g во времени t ; $C(n,t)$ - спектр частиц с массой n во времени t ; $K(g,n)$ - ядро коагуляции, или частота парных столкновений частиц с массами g и n в единице объема.

Оператор $F[C]$ определяется фактором коагуляции, вызванным приростом концентрации частиц g за счет столкновения частиц g и g за вычетом коагуляционного фактора, возникающего в результате столкновения g с частицами с массой n .

Для двухкомпонентных систем в случае поляризации постоянным электрическим полем пространственно-однородного единичного объема существенный вклад в распределение частиц будут вносить диффузионные и электрохимические процессы, то есть

$$F[C] = F[C]_c + F[C]_d + F[C]_e, \quad (2)$$

где $F[C]_c$ - оператор изменения концентрации в результате коагуляции, $F[C]_d$ и $F[C]_e$ - операторы изменения концентрации в результате диффузии и электрохимического процесса соответственно.

Учитывая диффузионный фактор с привлечением уравнения Онзагера для нестационарных процессов в многокомпонентных системах и электрохимические факторы влияния на $F[C]$ после некоторых преобразований, из (1) получаем:

$$\frac{\partial C(g,t)}{\partial t} = S(C,g,t) = F[C] = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-n,n) C(g-n,t) C(n,t) dn - C(g,t) \int_0^\infty K(g,n) C(n,t) dn + C(n,t) \left[\int_0^\infty K(g,n) D_{gn} dn \Gamma + \int_0^\infty \int_0^\infty K(g,n) \varphi(x) dx dn \right] \quad (3)$$

Спектр частиц, полученный по уравнению (3), соответствует экспериментальной кинетической кривой коагуляции с высоким коэффициентом корреляции.

Список литературы

- [1] Aquatic Surface Chemistry/Ed. Stumm W.-New York: Wiley Interscience, 1987.-520 p.
- [2] Попова А.А., Беданокhov Р.А./Материалы VII Всерос. научной конф. с межд. участием «Гуминовые вещества в биосфере». Москва, 2018. С. 101-102.
- [3] Попова А.А., Беданокhov Р.А./Вестник Адыгейского государственного университета. Серия: Естественно-математические и технические науки. 2018. Вып. 2. С. 39-46.
- [4] Беданокhov Р.А., Попова А.А./В книге: Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии Международная научно-практическая конференция, посв. 110-летию академика В.С. Алиева. Баку. 2018. С. 15-16.
- [5] Попова А.А., Попова Т.Б./В сб.: Повышение эффективности и экологическое использование ресурсов сельскохозяйственного производства. 2016. С. 165.
- [6] Беданокhov Р.А., Попова А.А./В книге: Актуальные проблемы современной химии. 2019. С. 270.
- [7] Попова А.А., Беданокhov Р.А. / В сб.: XXXVII Неделя науки МГТУ. Материалы конференций. 2019. С. 302-304.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ

Попова А.А.

Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия
ang.popova@gmail.com

Емкостные измерения в неводных средах встречают значительные затруднения вследствие образования с большой скоростью на поверхности металлических электродов оксидных пленок. Спиртовые растворители, являясь структурными аналогами воды, позволяют получить ценную информацию о природе пассивирующих слоев не только в органических, но и в водных средах, расширить возможности прогнозирования адсорбционных процессов на поверхности переходных металлов при анодной поляризации [1,2].

Дифференциальная емкость межфазной границы зависит от потенциала поляризации электрода, природы растворителя и металла. Анализ экспериментальных C, E – кривых, полученных на $Ti, Zr, V, Nb, Ta, Ni, Co$ в нейтральных спиртовых перхлоратных растворах при анодной поляризации показывает, что зависимости C, E имеют минимум в области критического потенциала перехода поляризуемой системы в устойчивое пассивное состояние. Минимальное значение емкости соответствует потенциалу максимальной адсорбции диполей растворителя на поверхности электрода и смещается в область отрицательных потенциалов с увеличением адсорбционной способности растворителя [3-6].

Исследовали зависимость поверхности (E, θ, C) от адсорбционных параметров.

Для описания адсорбционных процессов на границе раздела электрод/раствор использовали теорию адсорбции А.Н.Фрумкина с привлечением модели Алексева-Попова-Колотыркина [7,8]. Установлено, что вид полученной поверхности определяется параметром межмолекулярного взаимодействия $a, C_{\theta=0}$, зависящими от природы растворителя. Параметр a , величина которого задается квадратичным или кубическим многочленом, определяет количество, высоту и ширину пиков.

Анализ C, θ - и C, E - зависимостей в пространственных координатах показывает, что в области критического потенциала пара $\{C_{кр}, E_{кр}\}$ для всех $C \in X$ и $E \in R_{\pm}^E$ является седловой точкой функции Лагранжа и удовлетворяет условию глобальной оптимальности $F(C_{кр}, E) \leq F(C_{кр}, E_{кр}) \leq F(C, E_{кр})$, так как $(C_{кр}, E_{кр}) = \min_{C \in X}(C, E_{кр})$ и могут быть найдены значения C , при которых $E_{кр}, q(C_{кр}) = 0, q(C_{кр}) \leq 0$.

Список литературы

- [1] Попова А.А. Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2006. 184 с.
- [2] Nechaeva O.N., Grigor'ev V.P., Popova A.A. //Защита металлов. 1992. Т. 28. № 4. С. 553-558.
- [3] Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.
- [4] Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. // Вестник ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация. 2009. № 1. С. 32-35.
- [5] Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 386-393.
- [6] Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2018. №. 2 (144). С. 67-71.
- [7] Попова А.А.// В сб.: Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии Материалы междунар. конф., посв. памяти проф. В.И. Вигдоровича. Тамбов, 2018. С. 361-362.
- [8] Попова А.А.// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018) материалы VIII Всерос. конф. с междунар. участием, посв.100-летию ВГУ, 2018. С. 158-160.

КОНКУРЕНТНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ Na^+ И Ca^{2+} ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАНИЛИНОМ

Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар
romanyuknazar@mail.ru

Ионообменные мембраны широко используются в промышленности и технике. В основном их применяют для переработки растворов, содержащих несколько компонентов – это электродиализная деминерализация соленой воды [1], извлечение кислоты из сточных вод [2] и опреснение сыровоточных растворов [3]. Селективное разделение одно- и многозарядных ионов является не только важной в промышленном отношении, но и интересной фундаментальной задачей. Актуальной проблемой является модифицирование ионообменных мембран с целью придания им избирательности к тому или иному знаку заряда ионов для повышения эффективности разделения смеси. Поэтому целью данной работы является изучение конкурентного переноса катионов через ионообменные мембраны, модифицированные полианилином.

Конкурентный массоперенос ионов изучался на лабораторной установке, включающей в себя электродиализатор, состоящий из чередующихся 5 катионообменных и 6 анионообменных мембран. Было выполнено две серии экспериментов. В первом случае в качестве катионообменных мембран использовали мембраны МК-40, во второй серии экспериментов мембраны МК-40/ПАНИ, модифицированные полианилином согласно методике [4]. В качестве анионообменной мембраны всегда выбирали гетерогенные электродиализные мембраны МА-41. Опыты проводились в потенциостатическом режиме при напряжениях в 0.76, 1.0, 1.24, 1.5, 2.0 и 4.0 В на парной камере электродиализатора, состоящей из одной камеры концентрирования и камеры обессоливания.

Для исследования зарядовой селективности катионообменных мембран применяли смесь 0.1 н растворов хлорида натрия и хлорида кальция. Объем растворов питающих камеры обессоливания и концентрирования изменялся в зависимости от приложенного напряжения, и выбирался таким образом, чтобы обеспечить постоянную скорость обессоливания при всех опытах.

По результатам опытов были рассчитаны основные массообменные характеристики процесса электродиализа. Анализ полученных данных показывает, что слой полианилина нанесенный на поверхность катионообменной мембраны задерживает двухзарядные ионы кальция. Их поток снижается в среднем в 2 раза, в то время как плотность потока для ионов натрия уменьшается на 25 %.

Таким образом, было выполнено исследование электродиализного обессоливания смеси 0.1 н растворов хлорида натрия и хлорида кальция с использованием мембран МК-40 и МК-40/ПАНИ, модифицированных полианилином. Показано, что мембраны, модифицированные полианилином способны задерживать ионы кальция, по сравнению с исходными мембранами и позволяют решить задачу разделения одно- и многозарядных ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 18-38-20069

Список литературы

- [1]. Xu X., He Q., Ma G., Wang H. et al. // Desalination. 2018. Vol. 428. P. 146-160.
- [2]. Wang, L., Zhang F., Li Z., et al. // J. Membrane Sci. 2018. Vol. 549. P. 543-549.
- [3]. Rice, G., Kentish S., Vivekanand V. et al. // Developments in chemical engineering and mineral processing. 2005. Vol. 13. P. 43-54.
- [4]. Кононенко Н.А, Лоза С.А., Лоза Н.В. // Пат. RU № 2566415, заяв. 18.07.2014; опуб. 27.10.2015.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО СЕРНУЮ КИСЛОТУ И СУЛЬФАТ НИКЕЛЯ

Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар
romanyuknazar@mail.ru

Создание и внедрение безотходных, малоотходных и экологических безопасных технологий является одним из приоритетных направлений развития любого государства. В результате работы предприятий металлургической промышленности образуются стоки, содержащие кислоты и ионы тяжелых металлов. Эти вещества крайне токсичны для человека и окружающей среды. Так, кислоты оказывают поражающее действие, а ионы тяжелых металлов выступают как токсиканты и экотоксиканты, они снижают активность действия ферментов и белков, повреждают клеточные мембраны, нарушая их проницаемость, вызывают мутации [1]. Попадая в окружающую среду (в воду или в почву), тяжелые металлы довольно быстро распространяются по биологическим цепям.

Сброс сточных вод гальванических предприятий может нанести существенный вред экосистеме. Поэтому особо важно улучшать старые и разрабатывать новые системы очистки, которые не просто бы позволяли очищать стоки, но и возвращать ценные компоненты обратно в производственный цикл, тем самым принося существенный экономический эффект. Традиционные методы [2], используемые на предприятии не способны решить эту проблему полностью. Электромембранные технологии являются более перспективными в этом плане, так они способны разделить кислоту и соли тяжёлых металлов, что позволяет избежать потери и использовать их повторно [3]. Среди электромембранных методов на передний план выступает электродиализ – это метод мембранной переработки в котором, разделение происходит под действием внешнего электрического поля.

Объектом нашего исследования был модельный раствор стока гальванических ванн, содержащий серную кислоту и сульфат никеля. Разделение модельного раствора осуществляли на электродиализаторе с чередующимися камерами обессоливания и концентрирования (5 парных камер). Размер рабочей области мембран составлял 1 дм².

Был проведен ряд опытов по электродиализному разделению при различной плотности тока (1-8 А/дм²) на электродиализном аппарате. В ходе опытов было показано, что метод электродиализа позволяет разделять серную кислоту и сульфат никеля. При этом процесс разделения наиболее эффективно проводить при более низкой плотности тока. Так например при плотности тока 1 А/дм², удастся за 8 ч электродиализной переработки извлечь из исходного раствора 30 % кислоты в тоже время потери никеля составляю 2 %. При этом время переработки возможно сократить увеличив рабочую площадь мембран или увеличив количество электродиализных аппаратов.

Таким образом, показана перспективность электродиализной переработки стоков гальванических ванн.

Список литературы

- [1]. Под ред. Плетневой Т.В. // Токсикологическая химия. М: ГЭОТАР-Медиа. 2005. 512 с.
- [2]. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S. // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 118. P. 83-98.
- [3]. Nagarale. R.K., Gohil G.S., Shahi V. K. // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 119. P. 97-130.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ СПЛАВОВ Re-Cu-Se

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Ибрагимова К.Ф., Калантарова П.Э., Ханкишиева Н.Н., Гусейнова Р.Э.

Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева, НАН Азербайджана
113 N.Javid ave, AZ1143, Baku, Azerbaijan
elza_salahova@mail.ru

Рений (Re) является термостойким металлом, который получил широкое применение как высокотехнологичный материал, демонстрирующий исключительные свойства. Этот металл обладает некоторыми специфическими свойствами и находит свое применение в различных областях полупроводниковой промышленности. В последние годы сфера использования этих соединений существенно расширилась: космическая техника, электроника и так далее. Сплавы рения с серой используются как фоточувствительный материал в виде тонких покрытий в полупроводниковой технике. Кроме этого сплавы рения с серой используются в качестве катализаторов в процессе дегидрогенизации спиртов. К настоящему времени имеется несколько сообщений по электроосаждению тонких пленок Re-X (X=S, Se и Te) и был изучен процесс электроосаждения тонких пленок халькогенидов рения из различных электролитов[1-3]. Данная работа посвящена электрохимическому осаждению тройных полупроводниковых нано покрытий Re-Cu-Se из сульфатного электролита и влиянию различных факторов на состав и качество покрытий. Было изучено влияние различных факторов: содержание компонентов в электролите, плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. на состав и качество покрытий. Исследование проводилось из сернокислого раствора, содержащего селенистую кислоту, перренат калия и медь хлористую. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. Соотношение компонентов в покрытии сплавом рений-медь-селен является важнейшим фактором, определяющим как физико-химические, так и химико-каталитические свойства покрытия. Как показали наши измерения, состав покрытий сложным образом зависит от состава электролита и условий осаждения. Установлено, что, с повышением содержание рения в электролите и температуры, содержание рения в осадке увеличивается. Как и следовало ожидать большое влияние на состав и качество сплавов Re-Cu-Se оказывает температура электролита. С повышением температуры увеличивается содержание рения в осадке. Качественные осадки в виде тонких пленок получают при температуре 75–80⁰С, а при температуре 25–45⁰С на катоде получается сплав Re-Cu-Se с избытком аморфного селена. А при температуре выше 90⁰С качество осадков ухудшается. Поэтому все опыты проводили при температуре 75–80⁰С. Суммарная концентрация компонентов также влияет на состав и качество сплавов. С увеличением суммарной концентрации компонентов содержание рения в сплаве увеличивается. На основании экспериментальных данных разработан оптимальный состав электролита и режим электролиза для получения качественных полупроводниковых нано покрытий сплавов Re-Cu-Se из сульфатного электролита.

Список литературы

- [1] Thomas G.Gray, Christina M.Rudzinski, Emily E.Meyer, Daniel G.Nocera.Excited-State Distortion of Rhenium (III) Sulfide and Selenide Clusters. J.Phys.Chem.A,2004, 108 (16), pp3238-3243
- [2] E.A.Salakhova, A.M.Aliyev, Obtaining the thin semiconductive covering Re-Se from sulphate electrolyte, Journal of Advanced in Materials and Physics Chemistry, China, 2012, 2(4),pp. 253-255

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОКРЫТИЙ СПЛАВОВ РЕНИЙ-СЕРА-МЕДЬ

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Магеррамова А.Д., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф., Джаббарова И.И.

Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева, АНАН, AZ1143. пр.Г.Джавида. 113. Баку.
Азербайджан
elza_salahova@mail.ru

Тройные сплавы халькогенидов рения также как и двойные имеют широкие области применения [1-2]. Поэтому перед учеными в этой области стоит вопрос о разработке методов получения этих тройных сплавов. Одновременное электровосстановление трех компонентов, с целью получения соединения с заданным стехиометрическим составом, является сложной задачей в связи с тем, что стандартные потенциалы электровосстановления ионов существенно различаются. Для ее решения необходимо подробное исследование в области электроосаждения многокомпонентных полупроводниковых материалов, которое позволит создать новые материалы и новые структуры. Данная работа посвящена электрохимическому получению полупроводниковых нано покрытий в системе рений-сера-медь из тиомочевинно - сульфатного электролита. В работе представлены данные, относящиеся к образованию слоев тонких пленок Re-S-Cu на платиновом электроде. Для того, чтобы проследить за ходом электрохимических реакций в растворе и подобрать область потенциалов для осаждения Re-S-Cu был использован метод циклической вольтамперометрии. 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. Для исследования совместного осаждения трех компонентов – Cu, Re, S из сернокислых растворов были проведены серии экспериментов. Первая серия проведена при постоянных концентрациях ионов меди и последовательном увеличении концентрации ионов рения. Вторая серия была выполнена путем электроосаждения из сернокислых электролитов, в которых поддерживали постоянную концентрацию ионов рения, серы и постепенно увеличивали концентрацию ионов меди. На основании исследования вольтамперных зависимостей при совместном электроосаждении рения, серы и меди из сернокислых электролитов на Pt электроде установлены условия потенциостатического осаждения тонких покрытий в системе Re-Cu-S. Для получения нано покрытий сплава рений-сера-медь из тиомочевинно-сульфатного электролита и для нахождения условия для совместного осаждения было изучено влияние различных факторов: плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. Установлено, что, с повышением содержание рения в электролите и температуры, содержание рения в сплаве увеличивается. С повышением температуры увеличивается величина предельного тока, что вероятно связано с диффузионными изменениями в прикатодном слое. Качественные осадки в виде тонких пленок получают при температуре 75–80⁰С. Было установлено, что в зависимости от материала подложки на поверхности электрода получают различного размера тонкие покрытия. Однако, на платиновом электроде на поверхности электрода получают покрытия с 80-150 нм, а на медной подложке размером 200-350 нм.

Список литературы

- [1] Andrey Enyashin, Igor Popov. Stability and electronic properties of rhenium sulfide nanotubes. Phys. State Solidi B, 2009, 246, № 1, 114-118
- [2] Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Kalantarova P.E., Ibrahimova K.F.. Electrodeposition of Re-Cu-Se alloys from sulphur acidic electrolytes. International Journal of Current Research. India.vol.9, Issue 01(2017). 45406-45411

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Сафонов В.А., Чоба М.А., Долов М.С.

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

e-mail: machoba@mail.ru

С использованием СВА и импедансного метода исследовано электрохимическое поведение механически обновляемого графитового электрода на границе с растворами LiClO_4 в пропиленкарбонате (ПК). Установлено, что в области потенциалов от -1.0 до 0.5 В (по водному нас.к.э.) данный электрод можно рассматривать как идеально поляризуемый. Это позволило получить зависимости емкости двойного электрического слоя (C) от потенциала графитового электрода (E). Полученные C vs. E кривые характеризуются наличием минимума, потенциал которого не зависит от концентрации соли; при этом сам минимум углубляется с разбавлением электролита. Проведенный анализ показал, что потенциал минимума на C vs. E кривых отвечает положению потенциала нулевого заряда (п.н.з.) данного электрода. Существенной особенностью наблюдаемых C vs. E кривых являются заниженные значения емкости (в области п.н.з. и при потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности), по сравнению с подобными зависимостями на ртутном электроде и электродах из других s,p -металлов. Предполагая, что данная особенность графитового электрода связана с его полупроводниковыми свойствами, разработана базирующаяся на известном в литературе подходе обновленная методика обработки экспериментальных данных. С ее использованием рассчитаны отдельные компоненты суммарного скачка потенциала на границе электрод-раствор (ϕ), отвечающие скачкам потенциала в области пространственного заряда в поверхностном слое графита (ϕ_1) и в двойном слое на его границе с раствором (ϕ_2) (см. рис.1). Полученные данные позволили дать количественную оценку таких полупроводниковых характеристик изученного графитового материала как потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в зоне проводимости, а также выдвинуть и обосновать вывод о близости хемосорбционных свойств графитового и ртутного электродов по отношению к молекулам ПК.

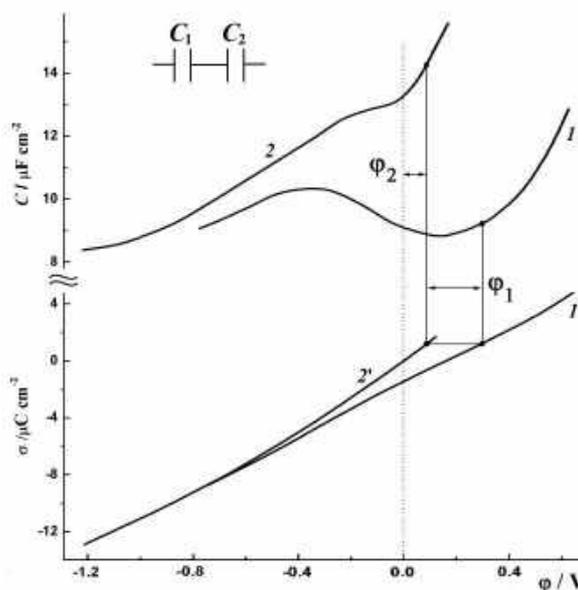


Рис. 1. Зависимости емкости ($1, 2$) и заряда ($1', 2'$) двойного слоя от потенциала ϕ , измеренные в 0.1 М LiClO_4 в ПК на обновляемом графитовом электроде (1 и $1'$) и ртутном электроде (2 и $2'$), моделирующем контакт графита с раствором электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00616а).

АДГЕЗИОННЫЕ Ti, Zr-СОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Симонова М.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Недостатком магниевых сплавов является их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокими отрицательными значениями их стандартных потенциалов. Нанесение лакокрасочных покрытий является одним из наиболее распространенных способов защиты от коррозии изделий из магниевых сплавов. В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов широко используются хроматные покрытия. Основным недостатком растворов хроматирования является их высокая токсичность, обусловленная использованием соединений шестивалентного хрома. В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на магнии и его сплавах используются наноразмерные конверсионные титан- и/или цирконийсодержащие адгезионные покрытия, полученные из растворов на основе гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот.

Разработан раствор, содержащий гексафторциркониевую (H_2ZrF_6), гексафтортитановую (H_2TiF_6) кислоту и винную ($C_4H_6O_6$) кислоты [1]. Установлено, что ЗС возрастает примерно вдвое и достигает 25-30 с при введении в раствор 1,0-2,0 г/л винной кислоты.

Были сняты анодные и катодные кривые в 5% растворе NaCl и определен ток коррозии. Зависимость тока коррозии образцов, сформированных в растворах с различной концентрацией винной кислоты, приведена на рис. 1. Показано, что пассивация магниевой поверхности в данном растворе приводит к снижению тока коррозии в 3 раза с 7,3 до 2,4 mA/cm^2 .

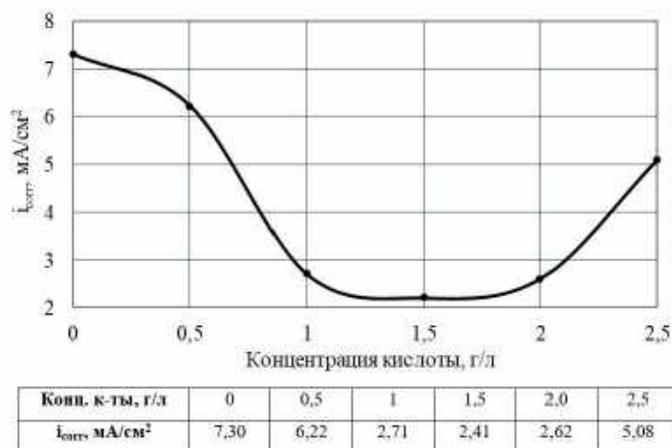


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от концентрации винной кислоты в растворе, содержащем 1,5 г/л H_2ZrF_6 и 0,5 г/л H_2TiF_6

Коррозионные испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку глубина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2 мм после 100 часов испытаний в камере соляного тумана.

Установлено, что ЛКП с разработанным адгезионным подслоем обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с хроматными покрытиями.

Список литературы

[1]. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Аснис Н.А. // Цветные металлы. 2019. № 10 (922). С.66-71.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ СПЛАВА Pd-Pb НА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН Pd-Cu

Скрынников А.А., Морозова Н.Б., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия,
mnb@chem.vsu.ru

В настоящее время большинство разработок в области получения высокочистого водорода связано с исследованиями поверхностно-модифицированных сплавов на основе Pd. Целью данной работы является выявление роли толщины свинцово-палладиевого напыления на медно-палладиевую мембрану в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода.

В работе изучены медно-палладиевые мембраны, модифицированные наноразмерными островковыми покрытиями сплава Pd-Pb. Эти образцы могут быть предложены в качестве материалов для глубокой очистки и получения высокочистого водорода. Методом магнетронного распыления получены медно-палладиевые пленочные электроды состава 56 ат.% Cu и 44 ат.% Pd толщиной ~4 мкм. Свинцово-палладиевые сплавы модификатора, с содержанием Pb в сплаве 5 ат.% наносили на исходные образцы также методом магнетронного распыления. Толщина полученных покрытий l изменялась от 2 до 10 нм [1].

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке, с использованием потенциостата IPC-Compact, методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0,1 М H₂SO₄.

Параметры водородопроницаемости рассчитаны с применением математической модели, описывающей потенциостатическую инжекцию и экстракцию атомарного водорода на образцах конечной толщины. Малая толщина ($l \leq 10$ мкм) обеспечивает полное пересечение атомарным водородом образцов за время наводороживания ($t_c = 10$ с) [2].

Установлено, что модификация поверхности Pd-Cu сплавов наноразмерными островковыми пленками сплава Pd-Pb существенно влияет на водородопроницаемость. Увеличение толщины осадка Pd-Pb приводит к росту, как скорости инжекции, так и скорости ионизации атомарного водорода. Выявлено, что уже небольшие (2 нм) добавки Pd-Pb сплава способствуют снижению как концентрации атомарного водорода в сплаве, так и величины коэффициента водородопроницаемости. В то же время, наблюдается двукратный рост коэффициента диффузии по сравнению с немодифицированным сплавом. Увеличение толщины и площади Pd-Pb сплава от 2 до 10 нм на поверхности подложки Pd-Cu, приводит к некоторому росту диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции H, однако водородопроницаемость не достигает исходного уровня у немодифицированного сплава. Кинетический параметр – константа скорости экстракции – изменяется нелинейно по мере увеличения толщины покрытия.

Список литературы

- [1]. Горбунов С.В., Донцов А.И., Синецкая Д.А. // Материаловедение. 2019. Т. 5. С. 10.
[2]. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И. // Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 395.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ СПЛАВА Pd-Pb НА ВОДОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН Pd-Cu

Скрынников А.А., Морозова Н.Б., Федосеева А.И., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия,

mnb@chem.vsu.ru

В настоящее время большинство разработок в области получения высокочистого водорода связано с исследованиями поверхностно-модифицированных сплавов на основе Pd. Целью данной работы является выявление роли толщины свинцово-палладиевого напыления на медно-палладиевую мембрану в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода.

В работе изучены медно-палладиевые мембраны, модифицированные наноразмерными островковыми покрытиями сплава Pd-Pb. Эти образцы могут быть предложены в качестве материалов для глубокой очистки и получения высокочистого водорода. Методом магнетронного распыления получены медно-палладиевые пленочные электроды состава 56 ат.% Cu и 44 ат.% Pd толщиной ~4 мкм. Свинцово-палладиевые сплавы модификатора, с содержанием Pb в сплаве 5 ат.% наносили на исходные образцы также методом магнетронного распыления. Толщина полученных покрытий l изменялась от 2 до 10 нм [1].

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке, с использованием потенциостата IPC-Compact, методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0,1 М H_2SO_4 .

Параметры водородопроницаемости рассчитаны с применением математической модели, описывающей потенциостатическую инжекцию и экстракцию атомарного водорода на образцах конечной толщины. Малая толщина ($l \leq 10$ мкм) обеспечивает полное пересечение атомарным водородом образцов за время наводороживания ($t_c = 10$ с) [2].

Установлено, что модификация поверхности Pd-Cu сплавов наноразмерными островковыми пленками сплава Pd-Pb существенно влияет на водородопроницаемость. Увеличение толщины осадка Pd-Pb приводит к росту, как скорости инжекции, так и скорости ионизации атомарного водорода. Выявлено, что уже небольшие (2 нм) добавки Pd-Pb сплава способствуют снижению как концентрации атомарного водорода в сплаве, так и величины коэффициента водородопроницаемости. В то же время, наблюдается двукратный рост коэффициента диффузии по сравнению с немодифицированным сплавом. Увеличение толщины и площади Pd-Pb сплава от 2 до 10 нм на поверхности подложки Pd-Cu, приводит к некоторому росту диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции H, однако водородопроницаемость не достигает исходного уровня у немодифицированного сплава. Кинетический параметр – константа скорости экстракции – изменяется нелинейно по мере увеличения толщины покрытия.

Исследования, проведенные на катаных сплавах Pd-Pb (5 ат.% Pb), позволили вывести влияние природы сплава на параметры водородопроницаемости. Сравнивая коэффициент водородопроницаемости K_D и величину эффективной константы скорости инжекции \bar{k} можно заключить, что на модифицированных сплавах скорость процесса определяется природой сплава, находящегося на границе раздела фаз сплав-раствор, а диффузия водорода в объеме твердой фазы определяются природой модифицируемого сплава.

Список литературы

[1]. Горбунов С.В., Донцов А.И., Синецкая Д.А. // *Материаловедение*. 2019. Т. 5. С. 10.

[2]. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И. // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 395.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРОКАТЕХИНСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

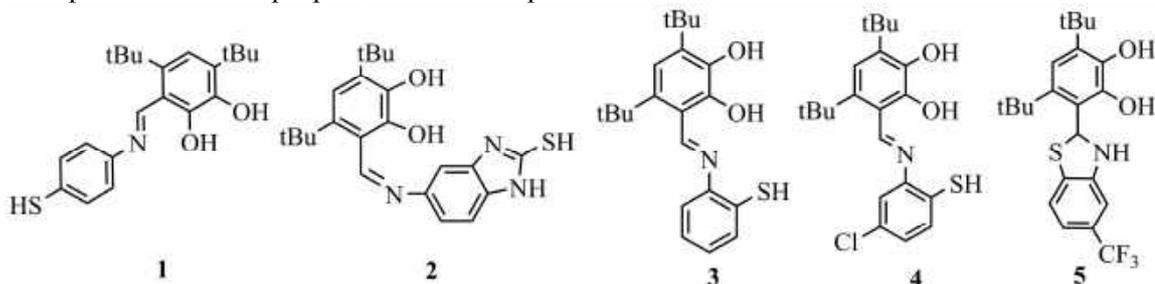
Смолянинов И.В.^{1,2}, Арсеньев М.В.³, Поддельский А.И.³, Охлобыстин А.О.¹

¹ Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

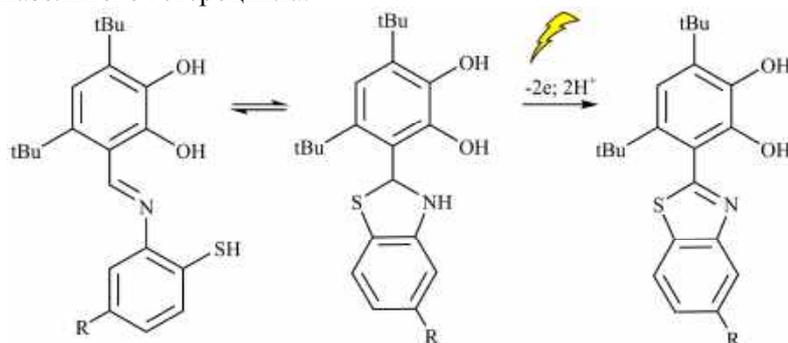
² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

³ Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Н. Новгород, Россия
ivsmolyaninov@gmail.com

В работе на основе взаимодействия 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида с *o*-(*n*-)аминотиофенолом и 2-меркапто-5-аминобензимидазолом получены новые основания Шиффа (**1-7**), изучены электрохимические превращения синтезированных соединений.



Электроокисление соединений **1** и **2** происходит в две стадии. В результате первого анодного процесса происходит образование катион-радикала, последующее депротонирование которого ведет к радикальному интермедиату. Возможность делокализации заряда в сопряженной системе приводит к формированию дисульфида. Особенностью соединений **3-5** является возможность существования в растворе в двух формах имино-тиольной или бензотиазолиновой. Однако электрохимическое поведение данных соединений имеет общие закономерности: наблюдаются два необратимых анодных пика. Микроэлектролиз соединений **3-5** при контролируемом значении потенциала 1.1 – 1.2 сопровождается двухэлектронным окислением имино-тиольного (бензотиазолинового) фрагментов и формированием бензотиазольного гетероцикла.



Проведенные квантово-химические расчеты теплового эффекта реакции окисления соединений **3**, **5** по двум направлениям: формирование *o*-бензохинона или бензотиазола в результате электроокисления на первой стадии косвенно подтверждают предлагаемый механизм, поскольку второе направление, является более термодинамически благоприятным ($\Delta H = 12.5 - 13.0$ ккал/моль), чем первое ($\Delta H \approx 49$ ккал/моль).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-29-08003).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСНОВАНИЙ ШИФФА, СОЧЕТАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ГРУППЫ

Смолянинов И.В.^{1,2}, Поддельский А.И.³, Охлобыстин А.О.¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

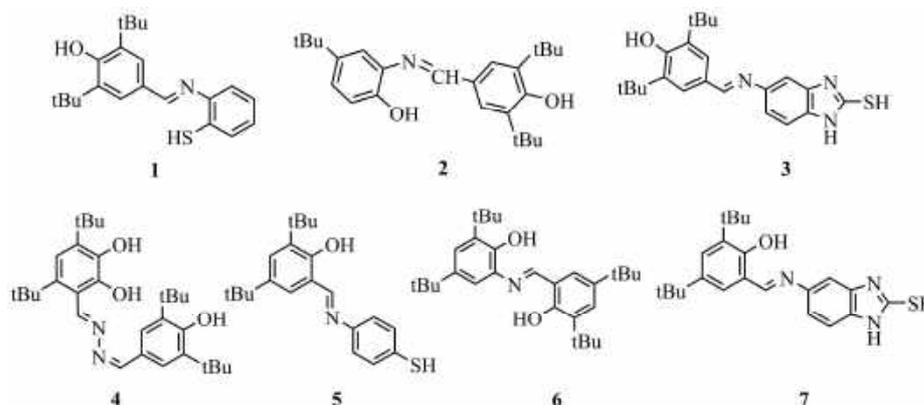
²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Н.

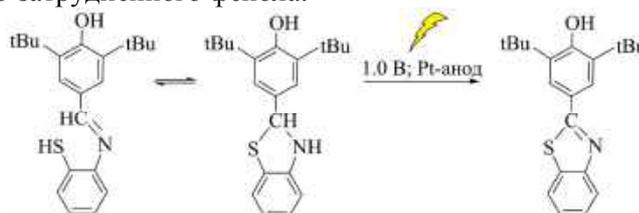
Новгород, Россия

ivsmolyaninov@gmail.com

Основания Шиффа являются удобными строительными блоками для создания многоцентровых молекул, сочетающих различные по природе редокс-активные группы. Электрохимические исследования подобного типа молекул используются для определения механизма их превращений и прогнозирования поведения в биологических системах. В работе получены основания Шиффа (1-7), сочетающие фенольные, тиофенольные и 2-меркаптобензимидазолные фрагменты, изучены электрохимические превращения синтезированных соединений.



Электрохимическая активация соединений 1,2,6 приводит к протеканию процессов внутримолекулярной циклизации и образованию замещенных бензоксазолов и бензотиазола с фрагментом пространственно-затрудненного фенола.



Для соединений 3,5 и 7 свойственны две или три анодные стадии, отвечающие вовлечению обеих редокс-активных групп в электродный процесс. В ходе электролиза исследуемых соединений при контролируемом потенциале наблюдается формирование дисульфидов. Электрохимическая активация основания Шиффа 4 сопровождается протон-сопряженным переносом электрона и расщеплением одного двухэлектронного пика окисления пирокатехиновой группы на два. В результате электролиза соединения 4 происходит образование соответствующего *o*-бензохинона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-29-08003).

АНОДИРОВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИДА ТИТАНА ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Степанова К.В.¹, Кокатев А.Н.¹, Яковлева Н.М.¹, Пячин С.А.², Власова М.Н.³

¹Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

²Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

³Институт материаловедения ХИЦ ДВО РАН, Хабаровск, Россия

lady.cristin4ik@yandex.ru

Алюминид титана γ - TiAl по жаропрочности и жаростойкости не уступает никелевым суперсплавам, а предварительное нанесение на поверхность защитных покрытий увеличивает температурный интервал эксплуатации. В связи с этим, разработка более простых методов нанесения защитных покрытий является актуальной проблемой. Ранее [1, 2] при изучении анодирования спеченных порошков γ - TiAl (далее, группа I) во фторсодержащем электролите 10 % H_2SO_4 + 0.15 % HF были установлены условия формирования на поверхности микрочастиц порошка нанопористых анодных оксидных пленок (АОП) гетерогенного состава ($TiO_2 : Al_2O_3 \cong 1 : 1$). Цилиндрические образцы массой 350 мг были получены спеканием порошка при $T=1170$ °С и давлении прессования $7 \cdot 10^4$ Па в течение 1 ч. Размер порошинок составлял 1–20 мкм с преобладанием мелкодисперсной фазы. Целью данной работы являлось изучение возможности анодного наноструктурирования поверхности образцов спеченного порошка алюминида титана с размером микрочастиц от 20 до 50 мкм.

Объектами исследования являлись образцы из порошка сплава Ti-40мас.%Al, полученного путем смешивания порошков Ti и Al в шаровой мельнице РМ 400 в течение 4 ч. Затем осуществлялось прессование с помощью гидравлического пресса и спекание при температуре $T=1400$ °С в течение 1 часа в вакууме с остаточным давлением 1.3 Па. Размер порошинок составлял 20–50 мкм. Образцы имели форму параллелепипеда (далее, группа II) с массой 2 г.

Анодирование образцов группы II осуществлялось в гальваностатическом режиме (ГСР) при постоянных значениях тока I_a , равных 70, 100 и 135 мА/г. Исследование особенностей роста АОП проводилось параллельно с изучением строения поверхности методом атомной силовой микроскопии (АСМ). Методом АСМ было выявлено, что для образцов группы II характерна неоднородная структура микрочастиц порошка, представленная совокупностью слоев наноразмерной толщины, состоящих из более мелких образований размером от 40 до 90 нм. Обнаружено, что в процессе анодирования образцов группы II при всех использованных условиях наблюдался заметный рост температуры электролита, ограничивающий время анодирования. Установлено, что анодирование как при вольтстатическом ($U_a=20$ В, $t_a=1$ ч, $T=T_{комн}$), так и гальваностатическом ($I_a=70$ мА/г, $t_a=1.5$ ч, $T=T_{комн}$) режимах вызывает формирование на поверхности образцов TiAl (группа II) анодной оксидной пленки, характеризующейся присутствием слабоупорядоченных пор с диаметрами в диапазоне от 25 до 70 нм.

Таким образом, предложенная анодная модификация в водном фторсодержащем электролите применима для наноструктурирования поверхности спеченных порошков алюминида титана с различным размером микрочастиц.

Список литературы

- [1]. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Уч. зап. ПетрГУ. Сер. Естественные и технические науки. 2015. Т. 147. № 2. С. 81.
- [2]. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 1. С. 135.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКАХ ГУБЧАТОГО ТИТАНА

Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Комлева Д.М.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

lady.cristin4ik@yandex.ru

Известно [1], что в результате нагрева на воздухе нанотрубчатых анодных оксидов титана (НТАОТ) с аморфной атомной структурой происходит их кристаллизация с образованием анатаза (α - TiO_2) и/или рутила (ρ - TiO_2). Установлено, что аморфные НТАОТ имеют низкий фотоотклик и очень малый КПД преобразования солнечной энергии в электрическую, поскольку большинство электронов не достигают подложки, рекомбинируя с дырками на дефектах внутри трубок. Кроме того, применение нанотрубчатых анодных оксидных пленок (АОП) на титане в качестве каталитически активных наноматериалов сдерживается их низкими механическими свойствами. В работе [2] показано, что при особых условиях электрохимического анодирования спеченных порошков губчатого титана на поверхности микрочастиц порошка могут быть сформированы рентгеноаморфные самоорганизованные нанопористые/нанотрубчатые АОП с эффективным диаметром пор от 30 до 70 нм. Изучение процесса кристаллизации наноструктурированных пленок TiO_2 , сформированных на поверхности микрочастиц спеченных порошков губчатого титана, может оказаться перспективным для получения новых фотокаталитических наноматериалов.

Целью работы являлось изучение влияния отжига на атомную структуру (фазовый состав) и оценка фотокаталитической активности нанопористых/ нанотрубчатых анодно-оксидных пленок на образцах губчатого титана.

Объектами исследования являлись АОП, сформированные на образцах из спеченного порошка губчатого титана в $10\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{HF}$ при $U_a = 15$ В (с плавным увеличением напряжения до заданного значения со скоростью 100 мВ/с) в течение 1 часа [2]. Отжиг анодированных образцов проводился как в вакууме (10^{-4} мм.рт.ст.), так и на воздухе при температуре $T = 1093$ К в течение $t = 30$ мин.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что как до, так и после анодирования на дифрактограммах образцов присутствуют брэгговские пики Ti , а также отражения, соответствующие α - TiO_2 . После термообработки, как на воздухе, так и в вакууме отмечается присутствие фаз: в первом случае – α - TiO_2 , ρ - TiO_2 и TiO ; во втором – α - TiO_2 , ρ - TiO_2 и совокупности фаз TiO и Ti_2O_3 . При оценке фотокаталитической активности термически модифицированных АОП на губчатом титане впервые показано, что после отжига в вакууме наблюдается устойчивая тенденция к уменьшению исходной концентрации метилового оранжевого при засветке в видимом диапазоне.

Полученные результаты показывают перспективность дальнейшего исследования процессов кристаллизации наноструктурированных АОП, сформированных на спеченных порошках губчатого титана.

Список литературы

- [1]. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А., Шульга А.М, Васильев С.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2016, Т. 18. № 1. С. 6.
[2]. Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., Толстик В.Е., Шелухина А.И., Шульга А.М. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 9. С.1377.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА В НОВЫХ БЛОЧНО-СЛОЕВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaIn_{1-x}M_xO_4$ ($M = In, Sc$)

Тарасова Н.А., Галишева А.О., Дмитриева А.А, Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
Natalia.Tarasova@urfu.ru

Одной из главных проблем 21 века является изменение климата и загрязнение воздуха из-за высокого потребления ископаемого топлива. Огромное количество продуктов сгорания углеводородов, включая CO_2 , попадающих в окружающую среду каждый день, приводит к обострению таких глобальных проблем, как парниковый эффект и истощение озонового слоя. Кроме того, токсичность продуктов сгорания оказывает прямое и сильное влияние на распространенность неинфекционных заболеваний. В то же время, истощение основных ископаемых источников энергии на Земле ожидается в ближайшем будущем, поэтому необходим переход на использование источников чистой энергии. Соответственно, разработка высокоэффективных альтернативных источников энергии является актуальной задачей. Одним из возможных путей достижения этой цели является развитие водородных энергетических систем. Такие системы включают различные электрохимические устройства, в том числе, протон-проводящие топливные элементы.

Протон-проводящие электролиты на основе сложных оксидов способны демонстрировать высокую протонную проводимость в диапазоне температур 300 – 700 °С благодаря высоким значениям как концентрации протонов, так и их подвижности. Как представитель нового класса протонных проводников недавно была описана фаза $BaLaInO_4$ со структурой Раддлсдена-Поппера. В таких системах степень гидратации может достигать значительных значений и определяется размером солевого блока, а не только концентрацией кислородных вакансий. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов для этих систем еще не установлены.

В настоящей работе мы продолжили изучение влияния допирования на процессы гидратации соединения $BaLaInO_4$. Методом твердофазного синтеза получены новые сложные оксиды $BaLaIn_{1-x}Y_xO_4$ и $BaLaIn_{1-x}Sc_xO_4$, исследованы их процессы гидратации и электрические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-73-00006)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С БЛОЧНО-СЛОЕВОЙ СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$

Тарасова Н.А., Галишева А.О., Дмитриева А.А, Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
Natalia.Tarasova@urfu.ru

Развитие экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики предполагает создание различных электрохимических устройств, в том числе, топливных элементов, для работы которых необходимыми являются новые материалы, характеризующиеся комплексом функциональных свойств. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов ТОТЭ. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300 – 500 °С) и увеличение эффективности ТОТЭ.

Большинство известных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре вакансий кислорода, которые могут быть заданы введением акцепторного допанта. Наиболее изученными с точки зрения протонной проводимости являются акцепторно допированные цераты и цирконаты бария. Однако концентрация протонов в их структуре определяется уровнем кислородного дефицита, задаваемого концентрацией допанта, и не превышает 10 – 15 мол%. Кроме того, они претерпевают ряд фазовых превращений, что является неблагоприятным фактором с точки зрения совместимости с компонентами топливных элементов. Соответственно, проблема поиска материалов, характеризующихся высокими значениями протонной проводимости, остается актуальной.

Соединения с блочно-слоевой структурой, в том числе, со структурой Раддлесдена-Поппера, являются перспективными с точки зрения возможности реализации в них протонной проводимости. Наличие в структуре таких соединений ($AA'BO_4$) оксидных слоев $[A,A'-O]$, разделяющих октаэдры $[BO_6]$ перовскитных блоков $[A_{3/4}A'_{1/4}B'O_4]$, предполагает возможность поглощения из газовой фазы больших количеств воды при гидратации.

До недавнего времени, в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлесдена-Поппера с изучались только как кислородно-ионные проводники. Однако, в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в таких соединениях, в том числе, в составах на основе $BaLaInO_4$. В таких системах степень гидратации может достигать значительных значений и определяется размером солевого блока, а не только концентрацией кислородных вакансий. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов для этих систем еще не установлены. В настоящей работе рассмотрено влияние механизма допирования (донорного и акцепторного) катионных подрешеток лантана и индия в $BaLaInO_4$ на процессы гидратации и величину протонной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-24.2019.3)

ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Cu-УНТ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА

Тарасова Н.В.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

tarnv82@mail.ru

Процесс осаждения гальванических покрытий состоит из последовательных стадий адсорбции, зародышеобразования и роста покрытия [1]. Применение нестационарных режимов осаждения и/или введение в состав рабочего электролита углеродных нанотрубок [2-4], сопровождается изменением кинетических параметров электрохимической реакции, что позволяет получить нанокристаллические покрытия, характеризующиеся повышением твердости и адгезии по сравнению с микрокристаллическими аналогами. Поэтому цель данной работы – исследование динамики процесса осаждения медных покрытий из сульфатных электролитов, содержащих углеродные нанотрубки в условиях импульсной поляризации.

Электрохимическое осаждение медных покрытий на стальную поверхность проводили из сульфатного раствора по схеме, предложенной ранее в работе [5]. Модифицирование электролита включало добавление 50...150 мг/л углеродного наноматериала «Таунит» и 50...200 мг/л ПАВ. Оценку состояния поверхности на различных этапах осаждения покрытия проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

СЭМ-исследование структуры полученных покрытий показало, что медные покрытия, осаждаемые из электролитов, содержащих 100 мг/л УНТ, характеризуются преимущественно послойным механизмом роста, в то время как, покрытия, осаждаемые из электролитов, содержащих 50 и 150 мг/л УНТ, можно охарактеризовать островковым механизмом роста. В связи с этим исследование динамики формирования медных покрытий проводили на образцах, полученных путем осаждения из электролитов, содержащих 100 мг/л УНТ. Детальное исследование состояния поверхности стальной подложки на этапах осаждения, соответствующих различным участкам хронопотенциограммы импульсного периода показало, что при наличии УНТ в составе электролита первоначальные центры формирования покрытия наблюдаются вблизи углеродных нанотрубок. Дальнейший рост покрытия сопровождается формированием первого монослоя осаждаемого элемента и наращиванием толщины медного покрытия. При этом следует учитывать, что характер распределения УНТ на поверхности подложки определяется содержанием ПАВ в составе электролита и характеризуется как равномерное при содержании 100...200 мг/л.

Таким образом, первоначальные центры роста медного покрытия при осаждении из сульфатного электролита, содержащего УНТ, формируются вблизи УНТ. Исследование динамики процесса осаждения покрытия позволило определить оптимальное содержание УНТ и ПАВ, способствующих преимущественно послойному росту покрытия с равномерным распределением УНТ в его структуре.

Список литературы

- [1]. Плит В. // Электрохимия. 2010. Т. 46. №10. С. 1195.
- [2]. Березин Н.Б., Сагдеев К.А., Межевич Ж.В. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5. №1. С. 44.
- [3]. Ивченко Н.С., Немыкина О.В. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. №3. С. 39.
- [4]. Михедова Е. В., Черник А.А., Жарский И.М. // [Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ](#). 2012. №3. С. 13.
- [5]. Тарасова Н.В. // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2018. Т. 9. №1. С. 19.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

Тарасова Н.В., Колобанов А.С.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
tarnv82@mail.ru, akolobanov905@gmail.com

Важную роль для продления срока службы металлопродукции играют защитные покрытия на основе цинка [1], использование которых позволяет увеличить стойкость и долговечность стальных изделий и является одним из эффективных путей снижения потерь металла при коррозии. Несмотря на то, что ряд экспериментальных данных [2, 3] свидетельствует об улучшении коррозионной стойкости нанокристаллических покрытий по сравнению с их микрокристаллическими аналогами, в настоящее время практически не изучены закономерности влияния особенностей наноструктурного состояния на коррозионные свойства материала. Поэтому цель данной работы – исследование возможности повышения коррозионной стойкости цинкового покрытия в результате его наноструктурирования.

Для сравнительной оценки коррозионной стойкости традиционного материала проведено обследование состояния конструкций с цинковым покрытием, эксплуатирующихся в условиях промышленной атмосферы. На основании результатов статистических исследований коррозионного износа элементов конструкций цехов металлургического комбината установлено, что наибольший коррозионный износ элементов имеют участки с повышенной влажностью и газовыделениями. Теоретический расчет скорости коррозии цинка в атмосферных условиях травильного отделения цехов производился по предложенной ранее математической модели [4] и ожидаемые коррозионные потери в зависимости от условий эксплуатации составили от 2,8 до 118,4 г/м²·год.

Возможным направлением повышения коррозионной стойкости защитных цинковых покрытий металлических конструкций следует рассматривать применение субмикро- и нанокристаллических покрытий или композитных покрытий системы «цинк – углеродные нанотрубки» [3]. По результатам лабораторных испытаний цинковых покрытий с размером кристаллита от 0,6 до 3,5 мкм установлено, что уменьшение размера кристаллита от 3,5 до 0,6 мкм приводит к уменьшению величины анодного тока при постоянном потенциале, что свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости материала с меньшим размером кристаллита. Определение тока коррозии по точке пересечения катодной и анодной поляризационных кривых экспериментальных образцов показало, что уменьшение размера кристаллита в указанном диапазоне сопровождается уменьшением тока коррозии от 0,1 до 0,05 мА/см², что соответствует изменению массового показателя от 1,2 до 0,6 г/м²·год.

Таким образом, использование в качестве защитных покрытий металлических конструкций, работающих в условиях агрессивных производственных сред, цинковых покрытий с размером кристаллита до 1 мкм позволит повысить срок службы конструкции в 1,5-2 раза по сравнению с традиционными материалами.

Список литературы

- [1]. Проскурин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н., Петров И.В., Ярема И.П., Сухомлин Д.А. // Сталь. 2018. №6. С. 32.
- [2]. Соловьева Н.Д., Фролова И.И. // Перспективные материалы. 2016. №7. С. 68.
- [3]. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. // Коррозия: материалы, защита. 2014. №3. С. 31.
- [4]. Михайлов В.В., Колобанов А.С., Лифинцев О.И., Лифинцев А.И. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2007. № 7. С. 28.

РЕГЕНЕРАЦИЯ АММИАЧНЫХ И СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ РЕАГЕНТНО-ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ МЕТОДОМ

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел:
8-905-519-74-77, membr_electr@mail.ru.

Аммиачные (аммиачно-аммонийные), солянокислые и аммонийно-солянокислые растворы травления меди используются в производстве печатных плат. Эти растворы снижают свои эксплуатационные характеристики при повышении в них концентрации ионов меди до 100-200 г/л. Слив отработанных растворов, содержащих такую большую концентрацию ионов меди, в сточные воды может привести к попаданию токсичных ионов меди в природные водоемы. Утилизация данных растворов реагентным методом, направленная на получение соединений меди (чаще всего - гидроксида меди) приводит к получению большого количества твердых отходов. В связи с этим отработанные растворы необходимо регенерировать - снизить в них содержание ионов меди до 50-100 г/л, при этом удаленные ионы меди должны быть восстановлены до металлической меди, что позволяет существенно экономить складские площади для хранения отходов, а также появляется возможность реализовать данные отходы как цветной металлолом, а вырученные средства направить на компенсацию расходов по регенерации растворов травления меди. Известно несколько методов регенерации аммиачных и солянокислых растворов. Экстракционный метод требует использования токсичного органического экстрагента, двухступенчатой экстракции и электролизера. Мембранный электролиз сохраняет ограничения, свойственные безмембранному электролизу в части ограничения диапазона используемых плотностей тока. Кроме того, для солянокислых растворов особое значение имеет селективность и химическая стойкость используемых ионообменных мембран для предотвращения выделения токсичного хлора на нерастворимом аноде. Безмембранный электролиз для солянокислых растворов травления меди имеет серьезное препятствие - выделение токсичного газообразного хлора на нерастворимом аноде, которое начнется практически сразу же, как только ионы одновалентной меди будут израсходованы в регенерируемом растворе и, тем более, в прианодной области. Борьба с выделением хлора, например, подбирая материал нерастворимого анода, сложно, поскольку разность стандартных электродных потенциалов выделения кислорода и хлора составляет относительно малую величину 130 мВ. Для решения проблем, возникающих при использовании безмембранного электролиза для регенерации аммиачных и солянокислых растворов травления меди были разработаны, соответственно, цинк-электролизный [1] и гидразин-электролизный метод [2]. В аммиачном растворе травления меди ионы меди удаляются из раствора в виде медного металлического порошка действием Zn, далее ионы цинка удаляются электролизом, выделившийся на катоде порошок цинка используется повторно. В солянокислом растворе травления меди ионы двухвалентной меди восстанавливаются до ионов одновалентной меди гидразином, после чего можно вести электролиз до снижения концентрации ионов меди до заданной величины. Если эта концентрация еще не достигнута, а концентрация ионов одновалентной меди не допускает дальнейшее проведение электролиза без выделения токсичного хлора, то добавление гидразина и последующий электролиз повторяют.

Список литературы

- [1]. Патент RU 2696380. Реагентно-электролизный метод регенерации медно-аммиачного раствора травления меди. Тураев Д.Ю. Заявлено 20.08.18. Опубликовано 01.08.19. Бюл. № 22.
- [2]. Патент RU 2715836. Реагентно-электролизный метод регенерации солянокислых медно-хлоридных растворов травления меди. Тураев Д.Ю. Заявлено 23.07.19. Опубликовано 03.03.20. Бюл. № 7.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ХРОМАТНЫХ РАСТВОРОВ ОСВЕЩЕНИЯ И ПАССИВАЦИИ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел:
8-905-519-74-77, membr_electr@mail.ru.

Хроматные растворы осветления и пассивации используются, соответственно, для подготовки поверхности металла (Zn, Cd, Cu) и создания на нем пассивной хроматной пленки с целью повышения их коррозионной стойкости и продления срока службы изделия. В состав раствора осветления входят H_2CrO_4 , H_2SO_4 и HNO_3 , а в состав раствора пассивации - $Na_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 . Существуют также растворы осветления-пассивации, позволяющие за одну операцию получить пассивную хроматную пленку на поверхности обрабатываемого металла и содержащие смесь H_2CrO_4 , H_2SO_4 и HNO_3 и их натриевых солей. В процессе работы эксплуатационные свойства растворов меняются в связи с изменением состава растворов из-за накопления в нем ионов тяжелых металлов. Слив отработанных растворов в сточные воды нежелателен, поскольку они содержат ионы тяжелых металлов и токсичные хромат-ионы, попадание которых в водоемы недопустимо. Отработанные хроматные растворы осветления и пассивации необходимо либо обезвредить, либо регенерировать, что предпочтительнее. Регенерацию растворов можно проводить различными методами, но наиболее простым и эффективным является мембранный электролиз. Классическое его исполнение - регенерация с помощью двухкамерного мембранного электролизера с одной катионообменной мембраной не вызывает каких-либо особых сложностей для растворов, не содержащих в своем составе катионов щелочных металлов. Недостатками являются низкая скорость удаления катионов тяжелых металлов, обусловленная низкой долей тока, переносимой катионами тяжелых металлов через катионообменную мембрану, которая составляет несколько единиц процентов и уменьшается при уменьшении остаточной концентрации ионов тяжелых металлов, а также определенная остаточная концентрация ионов тяжелых металлов. Чем больше остаточная концентрация ионов тяжелых металлов, тем больше будет поступление ионов тяжелых металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) в сточные воды при промывке деталей. При регенерации растворов пассивации, содержащих катионы щелочных металлов, к указанным выше недостаткам добавляется нежелательное удаление Na^+ , что приводит к повышению pH католита и, в дальнейшем, к риску образования гидроксидов тяжелых металлов как объеме католита, так и в теле катионообменной мембраны, что приводит к ухудшению ее работы и электропроводности. При электролизе в анодном пространстве в растворе пассивации Na^+ замещаются эквивалентным количеством H^+ , что приводит к уменьшению pH ниже допустимых значений и выходу из строя раствора пассивации. Для решения указанных проблем предложено провести осаждение ионов тяжелых металлов из отработанных растворов осветления и пассивации в виде хроматов, гидроксохроматов или гидроксидов путем добавления к ним расчетного количества NaOH или $NaCO_3$. После отделения осадка, раствор, содержащий Na_2CrO_4 и Na_2SO_4 или еще и $NaNO_3$, поступает в анодное пространство двухкамерной ячейки с катионообменной мембраной, в катодном пространстве которой находится раствор NaOH с концентрацией 10-20 г/л. В процессе электролиза Na^+ мигрируют из анодного пространства в катодное, что приводит к увеличению концентрации NaOH в катодном пространстве, раствор NaOH можно использовать повторно. В анодном пространстве из средних солей (Na_2CrO_4 и Na_2SO_4) образуются кислые соли ($Na_2Cr_2O_7$ и $NaHSO_4$), а из $NaNO_3$ образуется HNO_3 . При дальнейшем электролизе образуются свободные кислоты - H_2CrO_4 , H_2SO_4 и HNO_3 [1].

Литература:

1. Патент RU 2723177. Тураев Д.Ю. Регенерация кислых хроматных растворов методом мембранного электролиза. Заявлено 26.11.19. Опубликовано 09.06.20. Бюл. № 16.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ НАНОТРУБОК TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ НИТИ

Федоров Ф.С.,¹ Васильков М.Ю.,^{2,3} Шурыгина Л.И.,⁴ Насибулин А.Г.^{1,5}

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

²Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, Саратов, Россия

³Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

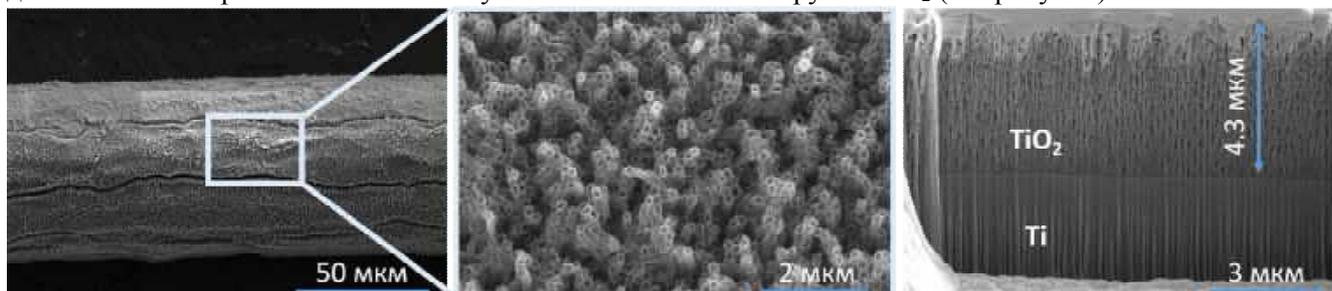
⁴Кемеровский госуниверситет, Кемерово, Россия

⁵Университет Аальто, Аальто, Финляндия

f.fedorov@skoltech.ru

Исследование особенностей электрохимического формирования квази-упорядоченных систем, таких как массивы нанотрубок диоксида титана, представляет особый интерес, поскольку связано с их многочисленными, в том числе, новыми применениями, в фотокатализе [1], электрокатализе [2], газовых сенсорах и пр. [3]. При этом, в большинстве работ проводится изучение процессов формирования данных массивов на плоской металлической поверхности, в то время как потенциальные применения могут включать использование нитей или сетчатых структур, профиль поверхности которых характеризуется заданной кривизной. В данной работе мы представляем результаты исследования процессов роста массивов нанотрубок диоксида титана, полученных при анодировании титановых нитей в водно-органических растворах.

Электрохимическое анодирование титановой нити ($d=250$ мкм, $\omega(\text{Ti})=99,6\%$) проводилось в электролите на основе глицерина, воды и фторида аммония с массовым соотношением компонентов 74,6 : 24,6 : 0,5 : 1,1 при постоянном напряжении от 10 до 30 В. Время процесса анодирования варьировалось от 15 минут до 80 ч, после чего проводилась аттестация полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии с использованием фокусированного ионного пучка для анализа поперечного сечения полученных массивов нанотрубок TiO_2 (см. рисунок).



В процессе анодирования наблюдаются линейное уменьшение диаметра титановой нити до ~67 мкм. Слой нанотрубок диоксида титана растет линейно в диапазоне времени до 10 ч, со стабилизацией при более длительном времени анодирования, когда процесс травления должен являться основным фактором, определяющим его толщину. В докладе также обсуждается эволюция таких параметров как диаметр нанотрубок TiO_2 , плотность на единицу поверхности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00136)

Список литературы

- [1]. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 13. P. 2904.
- [2]. Fedorov F.S. et al. Tailoring electrochemical efficiency of hydrogen evolution by fine tuning of $\text{TiO}_x/\text{RuO}_x$ composite cathode architecture // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 21. P. 10593.
- [3]. Lashkov A.V et al. The Ti wire functionalized with inherent TiO_2 nanotubes by anodization as one-electrode gas sensor: A proof-of-concept study // *Sens. Actuators B Chem.* 2020. Vol. 306. P. 127615.

ВОДОРОДНАЯ СТРЕСС-КОРРОЗИЯ АРМАТУРНЫХ СТАЛЕЙ В ХОДЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Чуканов А.Н., Терёшин В.А.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
alexchukanov@yandex.ru

Воздействие водорода на структуру сталей ведет к обезуглероживанию и деградации механических свойств. Снижение концентрации углерода в матрице даже при комнатной температуре и эволюция характерных структурных дефектов в условиях водородной стресс-коррозии при электролитическом насыщении позволили предположить образование метана в несплошностях сталей.

Цель работы - термодинамическое обоснование образования метана в несплошностях упрочнённых арматурных сталей со структурой бейнита и разработка кинетической схемы реакций его образования в условиях напряжённого состояния и электролитического контакта с водородосодержащей средой. Результаты подтверждали данными качественного и количественного металлографического анализа структуры образцов арматурных и трубных сталей 18ГС, 20ГС, 35ГС, 23Х2Г2Т, 80С после электролитического наводороживания под напряжением. Исходная структура образцов после ВТМО – бейнит. Насыщение образцов осуществляли катодной поляризацией в водных растворах 2,5... 8 % H_2SO_4 с добавлением 2,5 % NH_4CNS при плотностях тока 2,6 - 60 А/м².

Термодинамическая оценка включала анализ изменения парциальной свободной энергии системы «пора с газами + матрица» в условиях меняющегося давления газов. Изменение парциальной энергии учитывали в кинетической схеме для детализации состава продуктов и длительности процесса обезуглероживания. Основой термодинамической оценки образования углеводородов в несплошностях и обезуглероживания примыкающих к ним микрообъёмов, служили сведения об изменении знака и величины энергии Гиббса ΔG . Для термодинамического анализа возможности образования метана в нестандартных условиях электролитического наводороживания (непрерывная диффузия водорода к несплошностям, меняющиеся давления газообразных участников реакций и постоянство объёма несплошностей) изучали изменение парциальной свободной энергии Гельмгольца ΔF .

В рамках принципа минимума производства энтропии определили возможность реализации основных реакций и получили их объединённое решение. Была разработана кинетическая схема процесса. Показано, что в изученных сталях при электролитическом наводороживании) в условиях растягивающих нагрузок 0,6...0,8 σ_B возможно локализованное обезуглероживание с образованием и накоплением метана в микропустотах. Движущей силой процесса является разность между равновесным и текущим значениями парциальной свободной энергии в реакциях образования метана из карбида железа и водорода. На основе уравнений кинетики реакций, сопровождающих обезуглероживание, выполнена оценка длительности процесса и размера обезуглероженной зоны. Установлен безразмерный параметр, характеризующий интенсивность наводороживания ($\square\square K$). Определено его пороговое значение, связанное с предельно возможным потоком атомов углерода. Выявлено, что при малых интенсивностях наводороживания, преобладающим в обезуглероживании является процесс накопления метана. С увеличением интенсивности наводороживания и приближением параметра наводороживания к пороговому значению интенсивность накопления водорода возрастает. При интенсивности наводороживания, превышающей пороговую, происходит совместное накопление как водорода, так и метана.

Список литературы

[1]. Чуканов А.Н., Сергеев Н.Н., Терешин В.А. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2015. № 10. С. 32–39.

ПОРООБРАЗОВАНИЕ И ЗОНЫ ПЛАСТИЧНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ВОДОРОДНОЙ СТРЕСС-КОРРОЗИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Чуканов А.Н., Терёшин В.А.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
alexchukanov@yandex.ru

Развитие газонаполненных несплошностей (пор, трещин) в структуре изделий из железоуглеродистых сплавов и порошковых композиций зачастую связано с их работой в агрессивных средах при дополнительном температурно-силовом воздействии. В результате вокруг пор формируются микрообъемы повышенных напряжений. Их релаксация развитием трещин ведет к формированию на периферии пор зон пластичности (ЗП). Они во многом определяют структурообразование и уровень физико-механических свойств сталей. Эволюция морфологии и размеров ЗП, окружающих поры, и их механизмы подробно не изучены. Эволюция ЗП играет существенную роль в ускорении диффузионных процессов, деструкции и развитии замедленного разрушения. Изучение эволюции ЗП является важным для прогнозирования работоспособности изделий из литых и порошковых сталей.

Цель работы - расчет геометрии, размеров и координат границ объемных зон пластичности (ОЗП) в упрочненных сталях с учетом условий водородной стресс-коррозии.

Поставленную задачу решали на базе анализа распределения компонент тензора напряжений в окрестностях пор различной морфологии: цилиндра, сферы, двояковыпуклой линзы [1]. Использовали методики аппарата теории функций комплексных переменных. Функции, описывающие распределение напряжений около поры, моделировали по аналогии с полем скоростей идеальной жидкости. Использовали описание потенциального обтекания идеальной жидкостью поверхности твердого тела «обтекаемой» формы. Действующую силу заменяли скоростью частицы жидкости. Использовали экспериментальные результаты, полученные в ходе водородной стресс-коррозии (анодная поляризация в водном растворе 5% H_2SO_4 с 2,5 % NH_4CNS при плотности тока 3-60 A/m^2) образцов высокопрочных арматурных сталей: 18ГС, 20ГС, 35ГС, 23Х2Г2Т.

Разработали метод определения координат границ ОЗП, развивающихся в окрестностях пор при нагружении сталей в контакте с водородсодержащими средами. Учитывали влияние внешнего растягивающего напряжения и давления газов в порах.

Развитие ОЗП около пор различной морфологии в сталях в условиях стресс-коррозии стимулировало изменение (рост) кинетических характеристик металла и создание благоприятных условий для ускоренной диффузии примесей внедрения (обезуглероживания). В области ОЗП под влиянием внешнего и внутреннего (давление газов) напряжений создаются каналы облегченной диффузии, формирующие на поверхности пор очаги зарождения субмикротрещин. Образующиеся в радиальных направлениях ювенильные свободные поверхности (микротрещины) создают дополнительные зоны реализации аккомодационных возможностей среды – вторичные ЗП.

Разработанный алгоритм анализа распределения напряжений дал возможность прогнозировать интенсивность развития ОЗП (трещинообразования) в зависимости от соотношения величин внешнего напряжения, предела текучести стали и давления газов в поре. Выполненные расчеты позволили уточнить место зарождения, форму и масштаб развития ОЗП (трещинообразования) в окрестностях пор различной морфологии в зависимости от соотношения внешнего напряжения и давления газов в порах.

Список литературы

[1]. Чуканов А.Н., Терёшин В.А. и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. 2019; вып. 23(5). С. 35-52.

ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННОГО 2Н-ХРОМЕН-2-ОНА С КУМАРИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

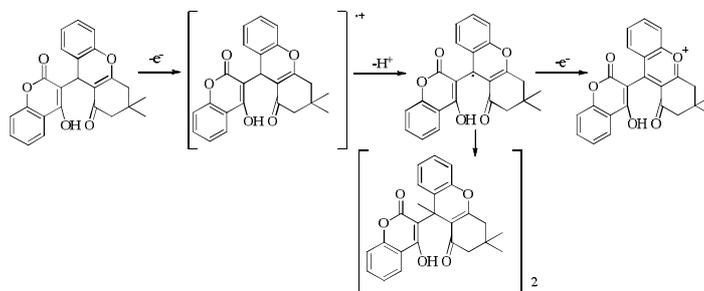
Шинкарь Е. В.¹, Кострицкий А. Ю.², Федотова О. В.², Берберова Н. Т.¹

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

²ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

Кумарины и их производные представляют собой разнообразный класс соединений с широким спектром биологической активности: противомикробное, противовирусное, противовоспалительное, антикоагулянтное, противоопухолевое действие, а также анти-ВИЧ и ферментативное ингибирование [1]. Большинство замещенных кумаринов являются важными биомаркерами и обладают фитотерапевтическими свойствами [2]. Исследования редокс-свойств карбонильных соединений с кумариновым фрагментом могут быть использованы для обсуждения их потенциальной антиоксидантной активности, а также для выявления взаимосвязи «структура/электрохимические характеристики».

В настоящей работе впервые изучены электрохимические превращения 9-(4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-она на стационарных Pt-электродах (дисковый $d=3,14$ мм; пластина $S=70$ мм²) методом ЦВА, который использовали и для определения количества электронов, участвующих в исследуемом Red-Ox процессе. Прямолинейный вид зависимостей $I_{pa}=f(v^{1/2})$; $E_{pa}=f(v^{1/2})$; $I_{pa}=f(C)$, полученных с доверительной вероятностью аппроксимации $0,97\div 0,99$, свидетельствует о том, что лимитирующей стадией окисления соединения является диффузия. Редокс-превращения 9-(4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-она исследовали в CH_3CN , на фоне $0,15$ М ($n-Bu_4ClO_4$), относ. $Ag/AgCl$ в $KCl_{нас.}$ и $v = 0,2$ В·с⁻¹. Соединение устойчиво к э/х восстановлению в области потенциалов $0\div(-2,0)$ В. Двухстадийное одноэлектронное окисление в диапазоне потенциалов $-1,0\div 2,4$ В протекает по пирановому циклу:



На ЦВА наблюдали два обратимых анодных (1,86В; 2,24 В) и катодных пика (1,78 В; 2,16 В), а также пик восстановления протона (-0,2В). На первой стадии окисления образуется нестабильный катион-радикал, способный к выбросу протона с последующим переносом второго электрона, что ведет к образованию пирилиевого катиона (-0,34 В) путем гетероароматизации пиранового цикла. Таким образом, механизм окисления 9-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-5,6-дигидро-2Н-пиран-3-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-она описывается схемой *ECE* (*E* – электрохимическая стадия, *C* – химическая стадия).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 20-03-00446а)

[1]. Alharthy R.D., Hameed A., al-Rashida M., Al-Moubaraki A., Al-Mhyawi S. R. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. N 8. P. 1596-1601.

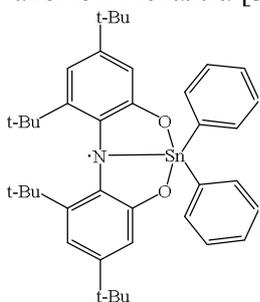
[2]. Carneiro de Siqueira Leite K., Torres L.M., Garcia L.F., Rezende S. G., de Oliveira-Neto J. R., Lopes F.M., Garcia T. A., Verly R.M. etc. // Int. J. Electrochem. Sci.. 2015. V. 10. P.5714 - 5725.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ДИСУЛЬФИДОВ В УСЛОВИЯХ МЕДИАТОРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ КОМПЛЕКСОМ ОЛОВА(V)

Шинкарь Е.В., Лаврентьев В.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.

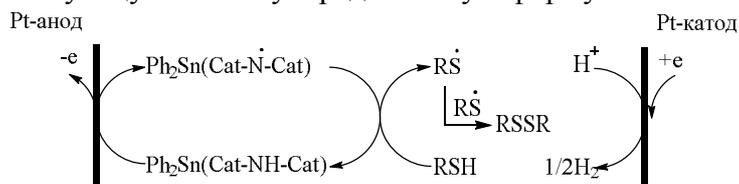
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Интерес к непрямому электросинтезу с участием металлокомплексов с органическими лигандами в качестве медиаторов обусловлен рядом достоинств [1]. К ним относятся мягкие условия проведения реакции (25 °С, 1 атм.), цикличность электрохимического процесса и снижение анодного перенапряжения по сравнению с превращением вещества на электроде. Медиаторы на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами имеют важные преимущества (высокую реакционную способность, низкие значения окислительно-восстановительных потенциалов), и их применение обеспечивает значительную селективность реакции. Металлокомплексы широко и успешно вовлекают в синтез органических соединений серы [2]. Новой стратегией современного органического синтеза является использование тридентатных лигандов для достижения четкого связывания с атомом металла [3].



В работе изучено применение радикальной формы комплекса олова(V) с тридентатным N,N-бис-(2-гидрокси-ди-3,5-трет-бутилфенил)аминовым лигандом Ph₂Sn(Cat-N-Cat) в реакциях окисления тиолов различного строения (гексантиол **I** (2,10 В), циклогексантиол **II** (1,92 В), 4-метокситиофенол **III** (1,82 В)) до дисульфидов. Электролиз проводили в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке при потенциале окисления Ph₂Sn(Cat-N-Cat) – 0,65 В, при 25 °С. ЦВА-кривые регистрировали с помощью потенциостата IPC-Pro в атмосфере аргона, в среде CH₂Cl₂/0.2 М (n-Bu₄)NClO₄. Рабочим электродом служил (Pt) дисковый электрод (d=3 мм).

Вспомогательный электрод – Pt-пластина (S=64 мм²). Электролиз смеси тиола (**I-III**) и Ph₂Sn(Cat-N-Cat) при мольном соотношении реагентов 1:1, в анаэробных условиях (90 мин) позволил достигнуть выхода симметричных дисульфидов (1,60, 1,54 и 1,72 В): **I** – 57,2%; **II** – 72,0%; **III** – 35,0 %. На первой стадии электросинтеза протекает взаимодействие тиола с радикальной формой комплекса олова(V). Далее на аноде при потенциале электролиза происходит регенерация нейтрального комплекса, образующегося при окислении тиола в дисульфид, в соответствующую активную радикальную форму по схеме:



Таким образом, в настоящей работе предложен новый способ электросинтеза симметричных дисульфидов из тиолов с участием активированной формы комплекса олова(V). Проведение циклического электродного процесса возможно за счет способности редокс-пары Ph₂Sn(Cat-N-Cat)/Ph₂Sn(Cat-NH-Cat) выполнять роль медиатора окисления тиолов и значительном снижении энергозатрат по сравнению с прямым электросинтезом

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-08003 мк

Список литературы

- [1]. Будникова Ю.Г. Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Монограф., М.: ИНФРА-М, 2016. 440 с.
- [2]. Dzhemilev U. M. // Chem. for Sustainable Development. 2008. V. 16. P. 621-632.
- [3]. Selander N., Szabó K. J. // Chem. Rev. 2011. V. 111. N 3. P. 2048-2076.

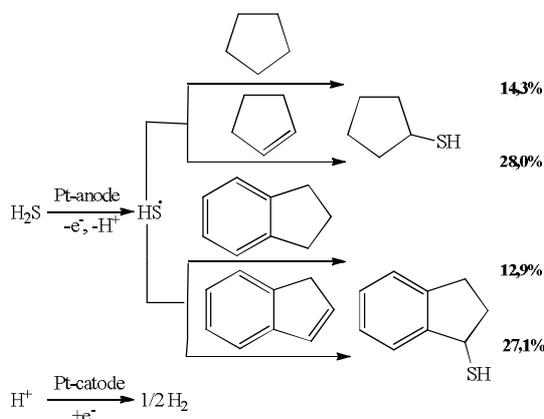
АНОДНАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОПЕНТЕНА И ИХ БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

Шинкарь Е.В., Седов Д.В., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Органические соединения серы применяются в электронике, для получения сельскохозяйственных химикатов, красителей, компонентов смазочных масел, пищевых добавок и в качестве реагентов для сульфидирования. В настоящее время уделяется большое внимание методам синтеза органических производных серы, способствующих повышению экологической безопасности процесса и созданию безотходных производств, при снижении материальных и энергозатрат на их реализацию. Современный синтетический подход основан на концепции «зеленой» химии, что подразумевает достижение максимальной конверсии сырья, значительное снижение отходов и применение дешевых реагентов.

Ранее нами была успешно применена анодная активация H_2S для получения продуктов тиолирования насыщенного и ненасыщенного алициклов C_5 при комнатной температуре в органических растворителях [1, 2]. В работе предложено использовать данный подход для SH-функционализации индана и индена, что позволило провести сравнительный анализ влияния аннелированного ароматического кольца на выход полученных тиолов. Электролиз проводили в CH_2Cl_2 (90 мин) при потенциале анодной активации H_2S до нестабильного катион-радикала, депротонирование которого ведет к образованию тиильного радикала при комнатной температуре. В зависимости от строения субстрата в данных условиях возможны два типа реакции тиолирования по радикальному механизму – присоединение тиогруппы по двойной связи или замещение атома водорода на SH-группу в алицикле по схеме:



На противозлектроде протекает восстановление протона, что благоприятствует стабилизации радикального интермедиата. В случае конденсированных соединений в реакции участвует алицикл, что подтверждено методами квантовой химии. Как и следовало ожидать, выход продуктов тиолирования ненасыщенных углеводородов оказался выше (\approx в 2 раза). Аннелирование бензольного конца к алициклу практически не влияет на выход полученных тиолов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-29-24001)

Список литературы

- [1]. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. // ЖОХ, 2015. Т. 85. №. 4. С. 697-699.
- [2]. Shinkar' E.V., Kudryavtsev D.A., Pashchenko K.P., Berberova N.T. and Okhlobystina A.V.. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 1-3.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ SH-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АДАМАНТАНА С УЧАСТИЕМ СЕРОВОДОРОДА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

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

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Одна из самых ярких областей исследований в синтетической органической химии является разработка методов функционализации связи С-Н в углеводородах. Различные методы превращения С-Н связи в углерод-гетероатом включают разрыв исходной с участием металла, реакции переноса атома водорода и дальнейшие процессы получения продуктов функционализации ароматических, алициклических углеводородов и олефинов.

Ранее нами была изучена возможность SH-функционализации циклоалканов C₅-C₉ в присутствии анодно-активированного H₂S в органических растворителях, что обеспечивало мягкие условия проведения синтеза (25 °С, 1 атм.) [1,2]. В настоящей работе в качестве объекта для SH-функционализации выбран адамантан, производные которого широко применяются в области адресной доставки лекарств, распознавания поверхности и эффективных сорбентов [3]. Известны способы окислительной функционализации углеводородов ряда адамантана (карбонилирование, карбоксилирование) с участием окислителей и катализаторов различных типов [4]. Однако, на сегодняшний момент, данные по введению тиогруппы в структуру адамантана при комнатной температуре отсутствуют.

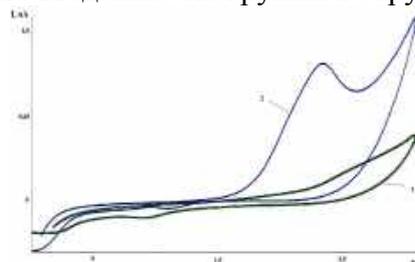
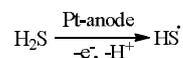


Рис. ЦВА окисления: 1 – адамантана; 2 – H₂S (C=0, 015 M) в присутствии адамантана (CH₃CN, Pt-анод (S=2 мм²), Ag/AgCl, 0,1M n-Bu₄NClO₄, □ = 0,2 В/с, V=2 мл)

Электросинтез продукта тиолирования адамантана (>2,4В) проводили на Pt-электродах (90-240 мин) при потенциале окисления H₂S (1,6-1,7В) до нестабильного катион-радикала (рис.), способного к отщеплению протона с последующим генерированием тиильного радикала по схеме:



В результате получена смесь продуктов реакции – тиол (RSH), ди- (R₂S₂) и трисульфиды (R₂S₃), образование которых происходит за счет окисления адамантантиола при потенциале микроэлектролиза (2 мл). Варьирование растворителя CH₂Cl₂ (CH₃CN), фонового электролита (NaBF₄, (n-Bu₄)NClO₄, NaClO₄), продолжительности реакции и мольного соотношения субстрат:реагент влияет на содержание RSH, R₂S₂, R₂S₃. Скорость вторичных превращений тиола зависит от природы растворителя, фонового электролита и увеличивается в ряду NaClO₄<NaBF₄<(n-Bu₄)NClO₄. Увеличение соотношения адамантан:H₂S ведет к возрастанию содержания R₂S₃. Для эквивалентных количеств реагентов в CH₃CN на фоне (n-Bu₄)NClO₄ (90 мин) соотношение RSH/R₂S₂/R₂S₃ составило 1,0:0,7:1,6. Таким образом, в работе предложен новый электрохимический способ SH-функционализации адамантана активированным сероводородом, реализуемый при 25 °С, 1 атм.. Выход и соотношение целевых серосодержащих продуктов реакции зависят от условий проведения электросинтеза.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №20-13-00084)

Список литературы

- [1]. Шинкарь Е.В., Швецова А.В., Д.Б. Седики, Берберова Н.Т. // Электрохимия. 2015. Т. 51. №11. С. 1182-1189.
- [2]. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 697-699.
- [3]. Frkanec L., Mlinaric-Majerski K., Sekutor M., Stimac A. //Molecules. 2017. V. 22. N 2, P. 297-311. 4. Bagrii E. I., Nekhaev A. I., Maksimov A. L. // Petroleum Chem. 2017. V. 57. N 3. P. 183-197.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щербаков В.В.¹, Дуров В.А.², Артемкина Ю.М.¹, Акимова И.А.¹

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

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Расстояние между ионами в водных растворах электролитов зависит от концентрации c (моль/л). Если одна молекула электролита при диссоциации образует n ионов, то на один ион в растворе приходится объем V , равный

$$V = \frac{10^{-3}}{nN_a c}, \text{ м}^3. \quad (1)$$

Среднее расстояние между ионами в растворе окажется равным:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{nN_a c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}}, \text{ м}. \quad (2)$$

Расчитанные по уравнению (2) величины расстояний d между растворенными молекулами ($n=1$) и ионами в растворах различных концентраций приведены в таблице.

Таблица. Расстояния ($d \cdot 10^{-10}$ м) между растворенными в воде молекулами и ионами

c , моль/л	n				
	1	2	3	4	5
0,001	119	94,0	82,2	74,7	69,3
0,01	55,0	43,7	38,2	34,7	32,2
0,1	25,5	20,3	17,7	16,1	14,9
1,0	11,9	9,41	8,22	7,47	6,93
10,0	5,5	4,37	3,82	3,47	3,22

Приходящийся на одну молекулу идеального газа при нормальных условиях объем V равен $22,4 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,72 \cdot 10^{-27}$ м³. Среднее расстояние между соседними молекулами d будет равно кубическому корню из этой величины, т.е. $33,4 \cdot 10^{-10}$ м (33,4 Å). Диаметр молекулы воды $d(\text{H}_2\text{O})$ равен 2,76 Å. Для воды, находящейся в состоянии идеального газа, можно оценить расстояние между молекулами в единицах $d(\text{H}_2\text{O})$: $33,4 / 2,76 \approx 12$. Если расстояние между молекулами воды в 12 раз больше их диаметра, то межмолекулярные взаимодействия не проявляется и система может рассматриваться как идеальный газ. В разбавленных ($c < 0,01$ моль/л) растворах электролитов между ионами располагается более 12 молекул воды и их свойства описываются классической теорией Дебая-Гюккеля.

В концентрированных растворах при повышении концентрации удельная электропроводность (ЭП) проходит через максимум. Проведенные нами с использованием уравнения (2) расчеты показывают, что в максимуме удельной ЭП между ионами в растворе уже не могут разместиться даже две молекулы воды. Это приводит к ассоциации ионов в растворе и уменьшению с ростом концентрации удельной ЭП. В водных растворах LiCl, CaCl₂ и AlCl₃ максимум удельной ЭП имеет место при концентрации, отвечающей границе полной сольватации.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Агафонов А.В. ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ.....	5
Кривенко А.Г. ЭЛЕКТРОХИЯ SP3 УГЛЕРОДА.....	6
Янилкин В.В. РОЛЬ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА В ЭЛЕКТРОХИМИИ.....	7

УСТНАЯ СЕССИЯ

Dolinina E.S., Akimsheva E.Yu., Parfenyuk E.V. KINETICS OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ALPHA-LIPOIC ACID ENCAPSULATED IN SILICA MATRIXES.....	8
Kudrik E.V., Maiorova L.A., Tyurin D.V., Koifman O.I., Afanasiev P., Sorokin A.B. REDOX PROPERTIES OF μ -NITRIDO DIMER OF IRON OCTAPROPYLPORPHYRAZINE IN SOLUTIONS AND THIN FILMS.....	9
Lutovaz Mitar, Vishneva Lolita Y., Mokretzov Nikita E., Parfenyuk Vladimir I. POLYPORPHYRINS IN ELECTROCATALYSIS.....	10
Petrova M.V., Salnikov D.S., Maiorova L.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I., Koifman O.I., Chastova V.V. INFLUENCE OF FILM FORMATION TECHNOLOGY ON THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION AND OXIDATION OF 5,10,15,20-TETRAKIS(4-METHOXYPHENYL)-21H,23H-PORPHINE COBALT(II) AT ITO ELECTRODE SURFACE.....	12
Salnikov D.S., Maiorova L.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF HYDROPHOBIC VITAMIN B12 DERIVATIVE AT THE DIFFERENT ELECTRODES.....	13
Акимшева Е. Ю., Долинина Е.С., Каянова К.А., Корниенко М.С., Парфенюк Е.В. ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АЦИКЛОВИРОМ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИТАХ.....	14
Балмасов А.В., Донцов М.Г. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УСТРАНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА.....	15
Балмасов А.В., Донцов М.Г. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА.....	16
Белова В.С., Балмасов А.В. РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ РЕГИСТРИРУЕМОГО ПОТЕНЦИАЛА.....	17
Березина Н.М., Березин М.Б., Базанов М.И., Березин Д.Б. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ BF ₂ –ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ.....	18
Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Ломова Т.Н. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ.....	19
Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Кудрякова Н.О., Мозгова В.А., Ломова Т.Н. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И ПИРРОЛИДИНО-ФУЛЛЕРЕНОВ.....	20
Дмитриева О.А., Чижова Н.В., Тесакова М.В., Мамардашвили Н.Ж., Парфенюк В.И. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(II, III)-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ.....	21
Дмитриева О.А., Чижова Н.В., Тесакова М.В., Мамардашвили Н.Ж., Парфенюк В.И. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ Mn(II) / Mn(III) ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ.....	22

Дубинина О.В., Шабалина А.В., Готовцева Е.Ю. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ВИСМУТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТО- И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ.....	23
Каянова К.А., Корниенко М.С., Акимшева Е.Ю., Парфенюк Е.В., Долинина Е.С. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА, МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ, pH СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МАТЕРИАЛОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ... 24	24
Кокорин М.С., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин Д.Б. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 10,15(20)-ДИНИТРО-5-ФЕНИЛ-1,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ.....	25
Корсакова Д.Р., Шабалина В.А., Аникеев С.Г. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХАРАКТРИЗАЦИИ ПРОЦЕССА РОСТА КЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	26
Кочергин В.К., Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кривенко А.Г. ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ.....	27
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ N,N'-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С CN-СОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ.....	28
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М. ХАРАКТЕРИСТИКА ОДНО-И ДВОЙНОСЛОЙНЫХ ОКСИДНО-АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.....	29
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М., Шибаева В.Д., Агафонов А.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ-СУЛЬФОНИЛ)ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЛЛУАЗИТНЫХ НАНОТРУБОК. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ АКЛИЛЬНОГО РАДИКАЛА КАТИОНА.....	30
Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА.....	31
Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА.....	32
Куликова О.М., Шейнин В.Б., Койфман О.И. СИНТЕЗ И СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЭК ГИДРОФОБНЫХ ФС ПОРФИРИНОВОГО РЯДА С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ.....	33
Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Кусманова И.А., Наумов А.Р., Горохов И.С., Сокова Е.В., Бесчетникова К.И., Белкин П.Н. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ.....	34
Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Силкин С.А., Кораблева С.С., Дьяков И.Г., Белов Р.Д., Мухина А.К., Белкин П.Н. ОСОБЕННОСТИ ВЫРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ПОЛИРОВАНИИ АЗОТИРОВАННОЙ СТАЛИ.....	35
Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Силкин С.А., Никифоров Р.В., Егоров Н.А., Калинина Т.М., Кашин А.М., Белкин П.Н. ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ.....	36
Лебедева Н.Ш., Гусейнов С.С., Губарев Ю.А., Юрина Е.С., Вьюгин А.И. ХИТОЗАН КАК ИСТОЧНИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ.....	37
Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Долинина Е.С., Гаврилова О.Н., Лебедев М.А. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕМАТОПОРФИРИНА С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ.....	38
Леонтьев Н.А., Ревин Е.А., Лихачева И. Е., Курдогло Е. Д. НАНЕСЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПСЕВДОСПЛАВЫ ВД-15 и SiC-Al.....	39
Лобзов П.Ю., Князев А.В., Фишгойт Л.А. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Cr.....	40

Лобзов П.Ю., Князев А.В., Фишгойт Л.А. СВОЙСТВА И СОСТАВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co-Cr.....	41
Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г. ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДОПИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ.....	42
Марьева Е.А., Калажиков З.Х., Попова О.В. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	43
Новикова Д.Д., Шеханов Р.Ф., Шульга Е.В., Юрьев А.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ МАКРО- И МИКРОФАКТОРОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ.....	44
Носков А.В., Алексеева О.В., Шибаева В.Д., Агафонов А.В. СТРУКТУРА И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МОНТМОРИЛЛОНИТ/ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ.....	45
Панченко Н.В., Богдановская В.А., Новиков В.Т., Радица М.В., Трипачёв О.В., Андреев В.Н. Pt/MoS ₂ В КАЧЕСТВЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ.....	46
Пахомов Г.Л., Травкин В.В., Федосеев А.Н., Стужин П.А., Койфман О.И. ХЛОРОФИЛЛЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ.....	47
Першин П.С., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА В КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ.....	48
Писарев А.С., Бардина О.И., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ СТАЛИ, ЦАМ и АЛЮМИНИЯ.....	49
Постников М.С., Кузнецова А.Ю., Титов А.Н., Суслов Е.А. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА (MxTiSe ₂) МЕТОДОМ ЭДС.....	50
Румянцева Н.П., Балмасов А.В. ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ИНГИБИТОРА НА ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ.....	51
Саетова Н.С., Расковалов А.А., Крайнова Д.А. ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЛАНТАНА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЕВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ.....	52
Стужин П.А., Ковкова У.П., Скворцов И.А., Пахомов Г.Л. НОВЫЙ СУБФАЛОЦИАНИНОВЫЙ АКЦЕПТОР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ.....	53
Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫМИ ПЛЕНКАМИ.....	54
Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПОЛИПОРФИРИНАМИ.....	55
Тесакова М.В., Парфенюк В.И. СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(p-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА.....	57
Фадеева Ю.А., Кузьмин С.М., Шмуклер Л.Э., Сафонова Л.П. ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И ТРИФЛАТА N-БУТИЛИМИДАЗОЛА.....	58
Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ LiAsF ₆ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ- N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД.....	59
Шабалина А.В., Большевич Е.А. ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАСПОЗНАЮЩЕГО БИОСЛОЯ ДНК-АПТАМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА.....	60

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Камышева К.А. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-КОБАЛЬТ И ОЛОВО-НИКЕЛЬ.....	61
Шибяев Б.А., Балмасов А.В., Лихачева И. Е. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ.....	62
Шмуклер Л.Э., Груздев М.С., Фадеева Ю.А., Сафонова Л.П. ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЦВИТТЕР-ИОНА: ОТ МОНОМЕРОВ К ПОЛИМЕРНЫМ МЕМБРАНАМ.....	63
Шутов Д.А., Манукян А.С., Иванов А.Н., Манукян Л.Т., Рыбкин В.В. СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ.....	64

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Antipov V.I., Vinogradov L.V., Kolmakov A.G., Prutskov M.E., Baranov E.E., Mukhina Yu.E. HYDROSTABLE SUBMICRON NANOSTRUCTURED ZrO ₂ - CeO ₂ POWDERS, SYNTHESIZED BY THE ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD.....	65
Cedrik N. O. DEVELOPMENT OF SOFTWARE FOR SUPPORTING COURSES AND DISCIPLINES IN MATHEMATICS AND PROGRAMMING BASED ON ADAPTIVE LEARNING ALGORITHMS.....	66
Kolmakov A.G., Antipov V.I., Vinogradov L.V., Mukhina Yu.E., Prutskov M.E., Baranov E.E. PROSPECTS FOR THE USE OF SUBMICRON NANOSTRUCTURED CERAMIC POWDERS WHEN CREATING HIGH-PERFORMANCE LUBRICANTS.....	68
Majidzade V.A., Mammadova S.P., Aliyev A.Sh. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	71
Абрашов А.А., Рахчеева Н.Д., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ.....	72
Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС {(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ} ИМИДА В ДМФА.....	73
Алешина В.Х., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Зорин Р.А., Хисамутдинова А.А. ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ.....	74
Алтухова О.Л., Большакова Е.А., Вдовина Д.А., Ильина В.А., Аксенов Е.Н. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГЛИЦЕРИНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ СТАЛИ 20.....	75
Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС {(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ.....	76
Бурляев Д.В., Тинаева К.Е., Тинаева А.Е., Козадеров О.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО ГЛИЦИНАТНО-АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА.....	77
Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. О-АМИНОФЕНОЛЫ – РЕДОКС-МЕДИАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ ДО ДИСУЛЬФИДОВ.....	78
Гороховская Э.А., Межуев Я.О. ЩЕРБАКОВ В.В. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ.....	79
Готеляк А.В., Степанов Д.Е., Скубилова А.Л., Кузнецова Е.А. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ТРЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Fe-W И Co-W.....	80

Журавлев В.И., Голубина Е.Н., Жиркова Ю.Н. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ИНДИФФЕРЕНТНОМ КАТОДЕ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ	81
Захаркива А.М., Петрова М.А., Шумар С.В. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ.....	82
Зюзина Д.С., Просянюк В.В., Суворов И.С., Гильберт С.В. МАЛОГАБАРИТНЫЙ РЕЗЕРВНЫЙ ГИБРИДНЫЙ ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ.....	83
Каплина А.А., Белянская И.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ СЕРЕБРА НА СПЛАВАХ СЕРЕБРА С ЦИНКОМ.....	84
Касьяненко Е.М., Омельченко А.И. ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА УПРУГОСТИ ИМПЛАНТАТОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ ХРЯЩЕВЫХ ТКАНЕЙ.....	85
Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Журавлев В.И., Макрушин Н.А. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМАХ С РЗЭ И ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ.....	86
Ким С.В., Байкенов М.И., Ибишев К.С. ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО РАЗРЯДА.....	87
Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Сытченко А.Д., Левашов Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ.....	88
Колесникова А.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6.....	89
Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Герасименко М.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА С БИПОЛЯРНЫМИ И КАТИОНООБМЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ.....	90
Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Герасименко М.А. РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	91
Кривошлыков А.Н., Бородкина С.В., Козадеров О.А. КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ СПЛАВА Cu15Pd.....	92
Кузнецова И. Г., Марыгина Ю. И., Протасова И. В. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛЕАТИОНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.....	93
Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СПЛАВА ВНЖ В АММИАЧНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ.....	94
Мальшева Д.С., Трошин И.Ю. ОЧИСТКА ЗАМЕДЛЯЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ ЛАМП ОБРАТНОЙ ВОЛНЫ (ЛОВ) СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ С РАЗМЕРАМИ ЭЛЕМЕНТОВ БОЛЕЕ 25 МКМ.....	95
Марыгина Ю.И., Бурмицкий А.А., Романюк Е.В., Протасова И.В. СОСТАВ Ni,Zn-ПОКРЫТИЯ ОСАЖДЕННОГО ИЗ АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА НИКЕЛЕВУЮ И СТАЛЬНУЮ ПОДЛОЖКИ.....	96
Нафикова Н.Г., Калужина С.А., Санина М.Ю. ЛОКАЛЬНАЯ ДЕПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКТИВАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	97
Немов В. А. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ПЛЕНОЧНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.....	98
Новоточинова А.С., Щербина Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А. ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ЧЁРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ.....	99

Омельченко А.И., Касьяненко Е.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОВРЕЖДЕННОЙ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНЬЮ.....	100
Осипова В.П., Осипова А.Д., Великородов А.В., Берберова Н.Т. РЕДОКС СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ АРИЛ-/ГЕТАРИЛКАРБАМАТОВ.....	101
Осипова В.П., Осипова А.Д., Федотова О.В., Берберова Н.Т. ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 2Н-ПИРАН(ХРОМЕН)-2-ОНОВ В ОТНОШЕНИИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА.....	102
Помогаев В.М., Петроченкова И.В. О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАССЕЙВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ.....	103
Помогаев В.М., Петроченкова И.В. ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ РАССЕЙВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ.....	104
Пономарев В.А., Шевейко А.Н, Штанский Д.В. ПОЛУЧЕНИЕ TiO ₂ -Ca,P(Si,B) ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИПОЛЯРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ.....	105
Попова А.А., Беданок Р.А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД.....	107
Попова А.А. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ.....	108
Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А. КОНКУРЕНТНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ Na ⁺ И Ca ²⁺ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАНИЛИНОМ.....	109
Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕ- РАБОТКА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО СЕРНУЮ КИСЛОТУ И СУЛЬФАТ НИКЕЛЯ.....	110
Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Ибрагимова К.Ф., Калантарова П.Э., Ханкишиева Н.Н., Гусейнова Р.Э. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ СПЛАВОВ Re-Cu-Se.....	111
Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Магеррамова А.Д., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф., Джаббарова И.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОКРЫТИЙ СПЛАВОВ РЕНИЙ- СЕРА-МЕДЬ.....	112
Сафонов В.А., Чоба М.А., Долов М.С. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТИОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ.....	113
Симонова М.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. АДГЕЗИОННЫЕ Ti, Zr- СОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ.....	114
Скрынников А.А., Морозова Н.Б., Введенский А.В. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ СПЛАВА Pd-Pb НА ВОДОРОДО- ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН Pd-Cu.....	115
Скрынников А.А., Морозова Н.Б., Федосеева А.И., Введенский А.В. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ СПЛАВА Pd-Pb НА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН Pd-Cu.....	116
Смолянинов И.В., Арсеньев М.В., Поддельский А.И., Охлобыстин А.О. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРОКАТЕХИНСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА.....	117
Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Охлобыстин А.О. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСНОВАНИЙ ШИФФА, СОЧЕТАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ГРУППЫ.....	118
Степанова К.В., Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Пячин С.А., Власова М.Н. АНОДИРОВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИДА ТИТАНА ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ.....	119

Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Комлева Д.М. ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКАХ ГУБЧАТОГО ТИТАНА.....	120
Тарасова Н.А., Галишева А.О., Дмитриева А.А, Анимица И.Е. ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА В НОВЫХ БЛОЧНО-СЛОЕВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaIn_{1-x}MxO_4$ ($M = In, Sc$).....	121
Тарасова Н.А., Галишева А.О., Дмитриева А.А, Анимица И.Е. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С БЛОЧНО-СЛОЕВОЙ СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$	122
Тарасова Н.В. ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Cu -УНТВ УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА.....	123
Тарасова Н.В., Колобанов А.С. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ.....	124
Тураев Д.Ю. РЕГЕНЕРАЦИЯ АММИАЧНЫХ И СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ РЕАГЕНТНО-ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ МЕТОДОМ.....	125
Тураев Д.Ю. РЕГЕНЕРАЦИЯ ХРОМАТНЫХ РАСТВОРОВ ОСВЕЩЕНИЯ И ПАССИВАЦИИ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА.....	126
Федоров Ф.С., Васильков М.Ю., Шурыгина Л.И., Насибулин А.Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ НАНОТРУБОК TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ НИТИ.....	127
Чуканов А.Н., Терёшин В.А. ВОДОРОДНАЯ СТРЕСС-КОРРОЗИЯ АРМАТУРНЫХ СТАЛЕЙ В ХОДЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....	128
Чуканов А.Н., Терёшин В.А. ПОРООБРАЗОВАНИЕ И ЗОНЫ ПЛАСТИЧНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ВОДОРОДНОЙ СТРЕСС-КОРРОЗИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ.....	129
Шинкарь Е. В. , Кострицкий А. Ю., Федотова О. В., Берберова Н. Т. ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННОГО 2Н-ХРОМЕН-2-ОНА С КУМАРИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ.....	130
Шинкарь Е.В., Лаврентьев В.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ДИСУЛЬФИДОВ В УСЛОВИЯХ МЕДИАТОРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ КОМПЛЕКСОМ ОЛОВА(V).....	131
Шинкарь Е.В., Седов Д.В., Берберова Н.Т. АНОДНАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОПЕНТЕНА И ИХ БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ.....	132
Шинкарь Е.В., Чимпой Д.А., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ SH-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АДАМАНТАНА С УЧАСТИЕМ СЕРОВОДОРОДА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.....	133
Щербаков В.В., Дуров В.А., Артемкина Ю.М., Акимова И.А. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	134

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 производится 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



АО "Научно-производственное
предприятие "Исток"
имени А.И. Шокина

АО "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина

Научно-производственное предприятие "Исток" основано в 1943 г. как базовое предприятие по разработке и выпуску электронных приборов сверхвысоких частот (СВЧ) для всех видов связи и радиолокации.

В дальнейшем "Исток" стал не только центром отечественной сверхчастотной электроники, но и родоначальником ряда крупных предприятий в городах: Москва, Саратов, Ростов-на-Дону, Полтава, Киев и др.

"Истоку" принадлежит мировой приоритет в открытии лавинно-пролетного эффекта в полупроводниках, создании новых классов электровакуумных приборов - многолучевых клистронов, малошумящих электростатических усилителей и ламп обратной волны миллиметрового диапазона.

В настоящее время "НПП "Исток" обладает замкнутыми технологическими циклами разработки и производства СВЧ-транзисторов, монолитных интегральных схем и модулей любой функциональной сложности. На их основе создаются электровакуумные СВЧ-приборы и комплексированные устройства для малогабаритной радиолокационной аппаратуры.

Электронные приборы "Истока" полностью перекрывают см- и мм- диапазоны длин волн, вплоть до субмиллиметровых, с мощностями от единиц милливольт до мегаватт.

Приборы и аппаратура предприятия используются во многих отраслях науки и техники: радиолокации, средств радиоэлектронной борьбы, наземной и космической связи, ускорителях заряженных частиц, спекроскопии, медицине, металлургии и других.

В настоящее время "Исток", продолжая исследовать новые области применения электроники, непрерывно наращивает объемы производства.

Контактная информация

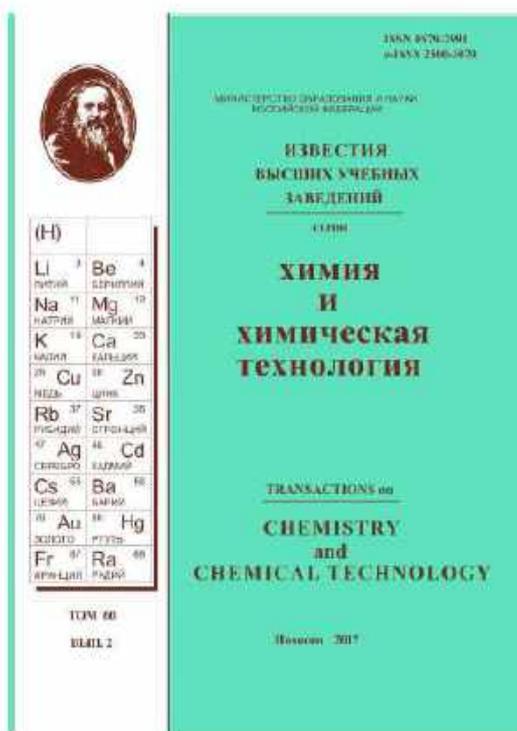
Наш адрес:

141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная ул., д.2а, корпус 1, комната 65, этаж 2

Наш телефон+7 (495) 465-86-80

Е-mail: info@istokmw.ru

<http://www.istokmw.ru/>



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: lvkkt@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 издаётся 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»

XI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-17-4

ISBN 978-5-905364-17-4

