

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
Российская академия естественных наук**

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ В НАСТОЯЩЕМ И БУДУЩЕМ

XIV ПЛЁССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

03 – 07 июля 2023 г.

ПЛЁС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8:544.6 (043.2)

«Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии. Электрохимия в настоящем и будущем»,

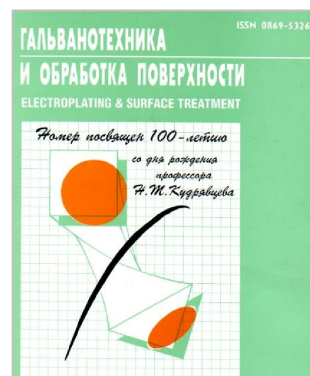
XIV Плесская Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 03-07 июля 2023 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2023. - 147 с. ISBN 978-5-905364-20-4

Редактор: Парфенюк В.И.

Компьютерная верстка: Долинина Е.С.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Информационные партнеры:



ХиХТ - <http://journals.isuct.ru/ctj> РХЖ - <http://journals.isuct.ru/rcj> ГиОП - <http://www.galvanotehnika.info/>

Спонсоры конференции

ООО "АКА-ЛОДЖИК"

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

тел. +7-969-077-7272

e-mail: info@nanoafm.ru

www.ilpa-tech.ru / <https://nanoafm.ru>



ОАО «Электонд»

427968, Удмуртская Республика,

г. Сарапул, ул. Калинина, д.3,

тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48

e-mail: elecond@elcudm.ru

Сайт: www.elecond.ru



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 978-5-905364-20-4

© Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2023

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:

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

Заместитель председателя

проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, 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. Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
проф. Волков С.С. (РВВДКУ имени В.Ф. Маргелова, Рязань)
проф. Воротынцев М.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Галяметдинов Ю. Г. (КНИТУ, Казань)
проф. Гордина Н. Е. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Давыдов А.Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. АН РМ Дикусар А.И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
проф. Ившин Я.В. (КНИТУ, Казань)
проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черногоровка)
проф. Кривцов А.К. (ИГХТУ, Иваново)
акад. Лутовац М. (Белград, Сербия)
проф. Нараев В.Н. (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)
проф. Смирнова Н. В. (ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск)
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. (ФГБУ «Ив НИИ МиД м. В.Н. Городкова» Минздрава
России, 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. Валиджич И. (Университет Белград, Сербия)
Проф. Винокуров Е. Г. (РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва)
Проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
Чл.-корр. АН РМ Дикусар А. И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
Акад. РАН Цивадзе А. Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
Проф. Янилкин В. В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ: ОТ ИСТОКОВ К ПЕРСПЕКТИВАМ

Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Мухаметьярова А.Ф.
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия
ZilbergRA@yandex.ru

Исследования проблемы хиральности имеют давнюю историю [1-2]. Начиная с разделением Пастером левовращающих от правовращающих кристаллов тартрата натрия и аммония и введением Кельвином определения «хиральности» наблюдается значительный и постоянно растущий интерес к изучению этого явления. Как известно, в ахиральных средах хиральные соединения не проявляют различий в физико-химических свойствах. Однако из-за естественной асимметрии в живых организмах, присущей аминокислотам, сахарам, белкам и нуклеиновым кислотам, хиральные препараты часто проявляют разные биохимические или фармакологические свойства. Одна конфигурация энантиомера может быть эффективной и безопасной, в то время как другая может быть неэффективной или даже токсичной. Таким образом, быстрое и эффективное распознавание энантиомеров имеет большое значение в области фармацевтики, биохимии, пищевой промышленности, так как более половины современных лекарственных средств, около 30 % пестицидов являются хиральными. Обычно для этих целей применяют методы хиральной хроматографии, капиллярного электрофореза, ЯМР-спектроскопии. По сравнению с традиционными методами хирального распознавания электрохимические методы с применением энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭС) имеют преимущества: быстрое обнаружение, простота в эксплуатации, низкая стоимость и высокая чувствительность, возможность проводить анализ в «полевых» условиях, что послужило их широкому распространению.

В докладе представлен обзор основных тенденций и методов исследования, разработки и применения ЭС на основе новых хиральных селекторов. Рассмотрены ЭС на основе материалов с молекулярными отпечатками; молекул с хиральным центром [3-5] (аминокислоты, хиральные комплексы металлов и др.); хиральных наноразмерных материалов (одностенные УНТ [6], композиты графена и оксида графена, хиральные наночастицы Au, Pt, Pd); соединений, образующих комплексы «гость-хозяин» (циклодекстрины [6-7], каликсарены, кукурбитурилы и др.); хиральных супрамолекулярных [8] и MOF-структур; хиральных неорганических материалов (алмаз, кварц, мезопористые материалы с иерархической хиральностью и др.). Оценивая перспективы применения ЭС в хиральном анализе, заметим, что развитие исследований в этой области аналитической химии все больше смещается в сторону, связанную с разработкой сенсоров, позволяющих проводить измерения «быстрее, дешевле, проще и лучше». Ежегодно растущее число публикаций по выбору и применению хиральных модификаторов, способов их иммобилизации на поверхности сенсоров убедительно свидетельствует об интересе к этой проблеме [1].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340, <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>

Список литературы:

1. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Энантиоселективные сенсоры. М.: Лаб. знаний, 2023. 259 с.
2. V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. № 12. P. 1514.
3. Р. А. Зильберг, В. Н. Майстренко, Ю. Б. Терес, И. В. Вакулин, Е.О. Булышева, А.А. Селуянова // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 7. DOI: 10.31857/S0044450223070162, (в печати)
4. R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. 2022. V. 10. № 8. P. 117.
5. R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 12. P. 1438.
6. R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. 2022. V. 34. № 11. P. 1472-1488.
7. R. A. Zil'berg, V.N. Maistrenko, Y.A. Yarkaeva [et al.] // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1245.
8. R. A. Zil'berg, V. N. Maistrenko, L. R. Kabirova [et al.] // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. P. 101.

CORE–SHELL НАНОСТРУКТУРЫ. СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Кривенко А.Г.

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

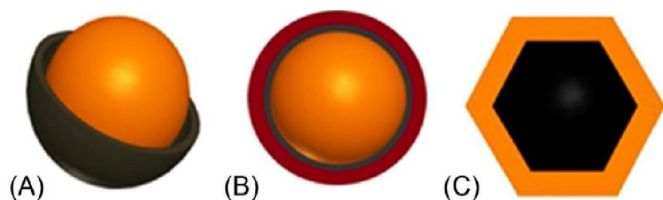


Рис. 1. (А) наночастицы core-shell; (В) двойные core-shell наночастицы или многооболочечные наночастицы; (С) полиэдрические core-shell наночастицы

Общепринято, что композитные наночастицы состоят из ядер (внутренний материал) и оболочки (материал внешнего слоя), и чаще всего обозначаются как CSN (core-shell nanoparticles) см. Рис. 1. По данным базы Scopus число ежегодных публикаций, посвященных CSN, с 2000 года увеличилось более чем в двадцать раз и в последние годы находится на уровне ~ 2000

в год. Интерес к исследованию CSN в основном, связан как с возможностью уменьшения массового количества благородных металлов в каталитических материалах, так и с предполагаемым синергетическим эффектом, обусловленным взаимодействием между ядром и оболочкой и приводящем к появлению новых, полезных свойств, отличных от характеристик отдельных компонентов наночастицы. В частности рассматриваются два типа основных эффектов, ответственных за улучшенные каталитические характеристики CSN: геометрические (деформационные) и электронные. Первый возникает из-за несоответствия постоянной решетки ядра и оболочки, второй из-за смещения электронной плотности от одного атомного центра к другому, обычно от центра с меньшей электроотрицательностью к атомному центру с более высокой электроотрицательностью. В результате изменяется поверхностная координация активного каталитического центра, приводящая к изменению связывания адсорбатов электродных реакций с поверхностью CSN [1]. В настоящий момент имеется большой спектр нанотехнологических процессов, позволяющих синтезировать CSN с достаточно четко определенными размерами, формой и заданной кристаллической структурой. По-видимому, одним из наиболее простых и удобных из них является электрохимический метод, основанный на катодном распылении металлов или сплавов, разрабатываемый рядом отечественных и иностранных групп. Уникальной чертой такого подхода помимо всего прочего является возможность целенаправленно преобразовывать первоначально гомогенные биметаллические наночастицы в core-shell структуры в результате контролируемого приложенным потенциалом обогащения их поверхности одним из компонентов сплава и таким образом осуществлять «тонкую настройку» каталитической активности нанокомпозитов. Наиболее часто CSN тестируются в качестве электродных материалов для разного рода топливных элементов (ТЭ) и для них многие авторы декларируют наличие электрокаталитической активности либо близкой, либо даже превосходящей промышленно выпускаемые платиносодержащие аналоги. Однако разнообразие условий испытаний, таких как диапазон потенциалов, состав электролита, размеры наночастиц, наличие или отсутствие выхода кристаллитов на их поверхность и т.д. не позволяют корректно производить прямое сравнение в разрезе структура-свойства характеристик электродных материалов ТЭ на основе CSN, приведенных различными авторами. Из этого следует необходимость установления общепринятого стандарта электрохимических испытаний таких материалов, что позволит на основании анализа экспериментальных и расчётных данных выявить чёткие корреляции между составом и топологией core-shell наночастиц и их каталитическими параметрами. Не вызывает сомнения, что в ходе дальнейших исследований могут быть получены CSN с ещё более высокими характеристиками, удовлетворяющими эксплуатационным требованиям для ТЭ.

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

1. Gawande, M. B., Goswami, A., Asefa, T., et. al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. Chemical Society Reviews, 2015. 44(21), 7540–7590. DOI: 10.1039/c5cs00343a.

ИМПУЛЬСНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРО- И КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Куриганова А.Б.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.

Платова, Новочеркасск, Россия

kuriganova_@mail.ru

Сегодня большое внимание уделяется разработке и внедрению в промышленность и повседневную жизнь экологически нейтральных технологий. Это технологии электрохимической энергетики, очистки сточных вод, нейтрализации газовых выбросов. Все эти технологии основаны на применении материалов, обладающих электрохимической, каталитической активностью. К процессам получения таких материалов также предъявляются требования экологической нейтральности. Технологии электрохимических производств являются весьма перспективными для получения электро- и каталитически активных материалов в виду применения электрического тока в качестве окислителя или восстановителя.

В свое время, в технологии электрохимических процессов, применение переменного тока стало одной из основ нового научного направления в электрохимии – нестационарного электролиза. Исследования влияния переменноточковой поляризации, импульсных электрических полей на электрохимическую систему были в том числе обусловлены проблемой разрушения или растворения электродов в этих условиях и не рассматривалось с точки зрения получения электро- и каталитически активных материалов. Однако, именно импульсный электролиз в виду сочетания целого ряда процессов, протекающих как в жидкой, так и в твердой фазах может являться эффективным способом получения дисперсных материалов, обладающих электро- и каталитической активностью.

В настоящем докладе будет рассмотрено электрохимическое поведение ряда металлов (платина, палладий, олово) и углеродных материалов в условиях импульсного электролиза в водных растворах электролитов, содержащих катионы щелочных металлов, и установлены условия, выполнение которых обеспечивает возможность получения дисперсных негидратированных кристаллических продуктов, обладающих электро- и каталитической активностью без применения органических растворителей, стабилизаторов и без необходимости термической постобработки получаемых материалов. Например, чередование анодных и катодных импульсов тока позволяет локализовать начальные акты процесса формирования продуктов электролиза и ограничить их во времени. Постоянная смена полярности электрода способствует разупорядочению поверхностного слоя электрода в результате периодического формирования и восстановления оксидной фазы, что в последствие облегчает интеркаляционные процессы. Крутой фронт импульса тока и, как следствие, высокая истинная плотность тока обеспечивают высокие истинные скорости процессов, ограничиваемых только массопереносом. Высокая истинная плотность тока, достигаемая в момент импульса, обеспечивает также локальные перегревы границы раздела фаз и приэлектродного слоя электролита, что создает условия *in situ* дегидратации дисперсных продуктов. Применение относительно разбавленных водных растворов электролитов, содержащих катионы щелочных металлов приводит к истощению и высокому газонаполнению приэлектродного слоя в импульсы тока, внедрение катионов металла/водорода в поверхностный слой электрода в катодный период и образование комплексов металлов в анодный период. Интенсивное газовыделение в результате разряда молекул воды обеспечивает механическое диспергирование разупорядоченного поверхностного слоя электрода.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СОВРЕМЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Матвеев В.В., Мухин К.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, РФ
v.matveev@spbu.ru

Представлен краткий обзор англоязычных обзоров и оригинальных работ последних лет по составу и физико-химическим свойствам электролитов, применяемых в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) в настоящее время, а также рассматриваемых в качестве перспективных для следующих поколений ЛИА. В число рассмотренных в докладе электролитов входят (а) сверхконцентрированные “water-in-salt” растворы LiTFSI, а также аналогичные растворы на основе ацетатных солей; (б) ионные жидкости (ИЖ) с комплексными металл-содержащими анионами $[bmim]_mM(SCN)_n$ и электролиты на их основе ($M=Al^{3+}$, Hg^{2+} и др.). Установлено, что в сверхконцентрированных водных растворах LiTFSI электрохимическое окно расширяется за счет водородной связи аниона с водородными атомами воды. Расширение окна наблюдается также и для тройных систем LiOAc-KOAc-вода и CsOAc-LiOAc-вода.

Подробно проанализированы имеющиеся данные о применении различных ветвей ЯМР для подтверждения состава электролита и определения подвижности компонентов на молекулярном уровне. Из наиболее значимых результатов можно отметить, что методом двумерной гетероядерной спектроскопии (7Li - ^{19}F HOESY) показано образование ионных ассоциатов для раствора $LiPF_6$ в пропиленкарбонате (PC) при концентрациях ≥ 2 моль/л.

Приведены также собственные результаты по ЯМР-исследованию ряда новых электролитных систем. В частности продемонстрировано, что

- спектры ЯМР углерода позволяют тестировать состав комплексного аниона и устанавливать валентность металла в анионе в относительно недавно синтезированных ионных жидкостях $[bmim]_mM(SCN)_n$, проявляющих так называемые «суперионные» свойства [1];
- спектры ЯМР водорода в растворе кристаллогидрата нитрата алюминия, $Al(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, в ИЖ нитрат этиламмония (EAN) однозначно свидетельствуют, что стандартные методы осушки под пониженным давлением не удаляют воду из сольватной оболочки катиона алюминия, а стандартный тест Фишера не чувствует эту воду и определяет электролит как «безводный» [2, 3]. Обсуждаются варианты реального обезвоживания подобных систем.

ЯМР-измерения выполнены в Ресурсном центре "Магнитно-резонансные методы исследования" Научного парка СПбГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00049.

Список литературы:

1. Cabeza Oscar и др. // J. Molec. Liq. 2019. Т. 283. С. 638.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.088>.
2. Matveev.V.V. и др. // J. Molec. Liq. 2019. Т. 278. С. 239.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.010>.
3. Matveev.V.V. и др. // Magn. Reson. Chem. 2021. Т. 60. С. 221.
DOI: [10.1002/mrc.5220](https://doi.org/10.1002/mrc.5220)

АТОМНЫЕ СИЛОВЫЕ МИКРОСКОПЫ ПРОИЗВОДСТВА NANOMAGNETICS INSTRUMENTS ТУРЦИЯ

Шачиков Д.В.

ООО «АКА-ЛОДЖИК», Красногорск, Россия
shachikov@ilpa-tech.ru

Основанная в 1998 году Nanomagnetcs Instruments (NMI) постепенно превратились в одного из ведущих мировых производителей сканирующих зондовых микроскопов (SPM) и систем измерения для различных научных и технологических областей. В рамках этой области NMI представляет, производит и продает свои продукты по всему миру при поддержке широкой дилерской сети. С командой из более чем 60 человек, каждый из которых является экспертом высоко уровня в своей сфере. Весь цикл производства от разработки до финального предпродажного тестирования происходит в одном месте, что позволяет достигнуть высоких результатов.



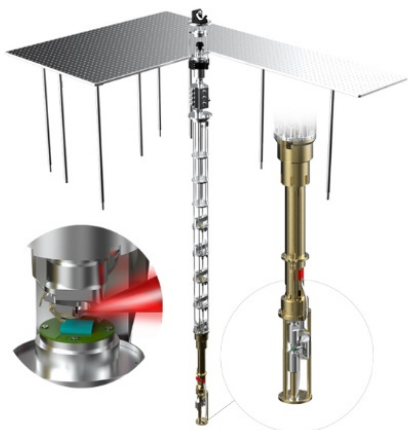
ezAFM & ezAFM+

Простой и надежный;
Большая область сканирования (120x120x40мкм или 40x40x4 мкм);
ХУ разрешение около 1нм, Z разрешение 0.02нм;
Малая площадь (25x25см) и 5кг вес с кейсом;
Установка за 1 час;
Бесплатное ПО с регулярными обновлениями;
Встроенный оптический микроскоп 2мкм разрешения;
Встроенная камера FHD;
Использование универсальных кантилеверов;
Гарантийный и послегарантийный сервис.



АСМ высокой производительности hrAFM

Диапазон сканирования: 100x100x12 мкм;
Разрешение: 0,01 нм;
Методики: 8 стандартных методик;
Камера: 0,7 мкм оптическое разрешение;
Акустический, тепловой и виброизоляционный шкаф;
Опциональное охлаждение и нагрев;
Работа в воздушной среде и в жидкости;
Использование универсальных кантилеверов;
Опциональный генератор магнитного поля;
Послепродажный и послегарантийный сервис высокого уровня.



Низкотемпературные АСМ

Температура до 10 мК;
Совместим со многими распространёнными криостатами;
Магнитное поле до 16Т;
Низкий шум (лучший на рынке);
Коммерчески доступные кантилеверы;
Устраняет тепловой дрейф;
Широкий набор доступных методик сканирования.

BIMETALLIC PORPHYRIN ELECTRO POLYMERIZED FILMS FOR OXYGEN ELECTROREDUCTION

Kuzmin S. M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Filivonova Yu. A., Parfenyuk V.I.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
smk@isc-ras.ru

An alternative to platinum catalysts can be found among transition metal catalysts. The high activity and selectivity of the metalloporphyrin-based ORR catalysts can be achieved via molecular design taking into account steric and electronic effects of substituents, introduction of hydrogen bonds and electron-donating axial ligands, and construction of dinuclear structures and porphyrin-metal–organic framework hybrids. We consider the method of electrochemical deposition as one of the most convenient for the formation of electrocatalysts based on metalloporphyrins. Despite the obvious prospects of electrochemical methods for the formation of efficient catalytic systems, there are currently no systematic literature data on the electrochemical formation of bimetallic polymer composites based on metalloporphyrins and their catalytic characteristics.

In this work the formation processes of the films based on the Fe and Mn metal complexes of porphyrins (fig. 1) have been studied in various solvents. It has been shown the significantly affects of the side substituent nature both on the solubilities of metal complexes in solvents and on the film formation kinetics. The solvents and the method of electrochemical film deposition was selected according to solubility of individual porphyrin metal complexes. Materials based on metal complexes with amino- and hydroxyphenylporphyrins were formed in dimethyl sulfoxide via initiating of polymerization process by electrochemically synthesized superoxide; materials based on pyridylporphyrin metal complexes were formed in dichloromethane via initiating their polymerization by electrochemical oxidation.

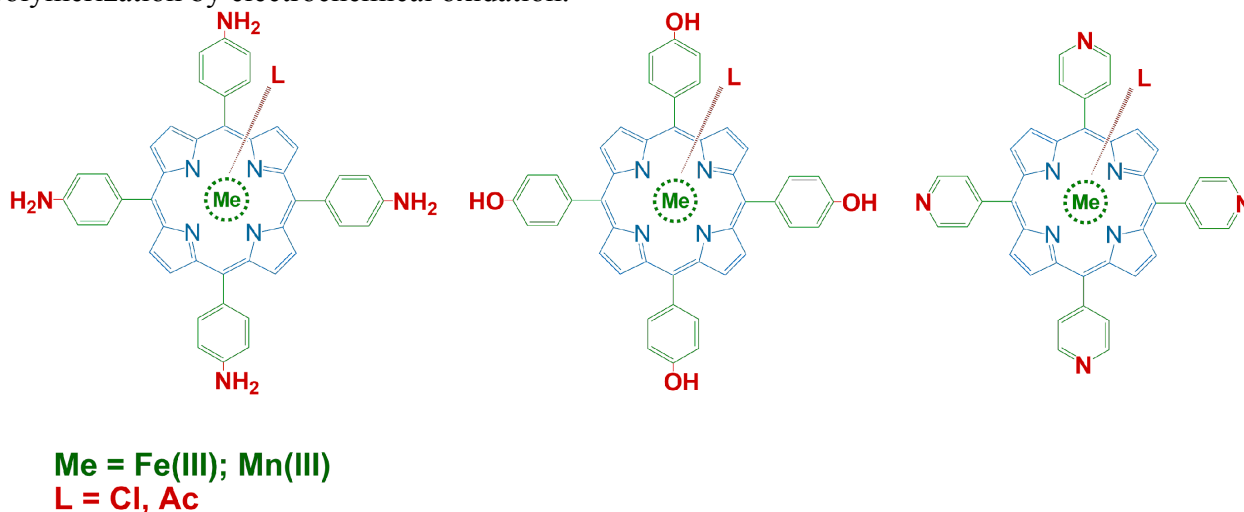


Fig. 1. Structure of the porphyrins under study.

The process of oxygen electroreduction on films of obtained materials was studied. The process onset potentials, the positions and slopes of linear in Tafel coordinates regions of voltammograms, the effective number of transferred electrons (calculated at different potentials), and the density of the kinetic current have been determined. The value of the kinetic current indicates a lower value of the kinetic restrictions on composites compared to films of individual porphyrins.

This work was supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-23-00868.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Алексеева Е.В.¹

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 7–9
e.v.alekseeva@spbu.ru

Реакция восстановления кислорода (РВК) является важным процессом для электрохимических энергозапасующих устройств (ЭЭУ), таких как топливные элементы и металл-воздушные аккумуляторы. Однако медленная кинетика РВК на катоде ограничивает производительность устройств, и для ускорения этой реакции необходимы катализаторы, как правило, содержащие платину. Такие катализаторы дороги и нестабильны, поэтому разработка альтернативных безметаллических катализаторов на основе легированных углеродных наноматериалов (УНМ) является важным направлением развития технологий ЭЭУ.

Чтобы снизить содержание платины в катодных материалах, можно использовать сплавы платины с другими металлами или полностью заменить ее на альтернативные каталитические системы. Наиболее перспективным классом таких электрокатализаторов являются УНМ, легированные атомами азота. Они проявляют активность как в кислотных, так и в щелочных электролитах, но использование кислотных электролитов является более перспективным, так как позволяет использовать полимерные электролитные мембраны и кислород воздуха без очистки от углекислого газа.

Проводящие полимеры могут быть использованы в качестве прекурсоров для создания безметаллических катализаторов, но свойства полимеров существенно влияют на свойства получаемых катализаторов. В рамках данной работы исследуется зависимость каталитической активности безметаллических катализаторов от свойств полимерных прекурсоров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00035)

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ (ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ) АКТИВНОСТИ ПОРИСТЫХ КИСЛОРОДНЫХ (ВОЗДУШНЫХ) КАТОДОВ

Базанов М.И., Березина Н.М.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия,
E-mail: bazanov@isuct.ru

Одной из задач при разработке кислородных (воздушных) катодов химических источников тока является надёжная оценка эффективности работы катализированных катодов.

Цель настоящего сообщения – обсуждение возможных и наиболее достоверных путей оценки электрохимической (электрокаталитической) активности модельных пористых кислородных (воздушных) катодов.

В докладе будет рассмотрена информация о проблемах, которые возникают или могут возникнуть при разработке кислородных катодов, пути повышения электрохимической активности этих систем, теоретические подходы к решению практических задач, связанных с конструкцией пористых катализированных систем и механизмами протекающих катодных процессов. Представлены результаты использования различных электрохимических и других методов для решения поставленной задачи.

Показано, что одним из определяющих факторов повышения электрохимических параметров катодов является строение и устойчивость каталитических систем, входящих в состав активных масс кислородных (воздушных) электродов.

Выделены основные структурные параметры соединений, влияющих на электрохимические свойства (редокс-потенциалы) и электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном электролите. Обсуждаются механизмы возможных химических и электрохимических стадий процесса. Установлена роль коллективных и локальных эффектов в каталитических процессах.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЗАЩИТНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ ТЕПЛОВОМ РАЗГОНЕ

Белецкий Е.В.¹, Левин О.В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
st803431@spbu.ru

За последние три десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) все чаще используются в качестве основных источников тока в портативных электронных устройствах, стационарных системах хранения энергии и на транспорте благодаря удешевлению запаасаемой энергии в них. Тем не менее, распространение ЛИА на занятые конкурентами ниши замедляется из-за проблем, связанных с безопасностью. Хотя производители ЛИА утверждают, что их аккумуляторы безопасны, использование в этих системах активных окислителей и восстановителей вместе с органическими электролитами несёт в себе риск возгорания и взрыва из-за теплового разгона (резкого роста температуры), что может привести к разрушениям и травмам. Поэтому особенно важна разработка новых универсальных механизмов защиты аккумуляторов, которые предотвращали бы тепловой разгон, какими бы причинами он ни был вызван.

Короткое замыкание и перезаряд литий-ионных аккумуляторов являются наиболее частыми причинами теплового разгона, с которыми сталкиваются потребители. Они часто приводят к возгоранию аккумуляторов и разрушению изделий. Несмотря на многочисленные усилия по их предотвращению с помощью систем управления и контроля, химическая защита остается надежным решением. В данной работе описан новый универсальный подход к защите от короткого замыкания и перезаряда при помощи электропроводящего полимера на основе полимерного комплекса никеля с лигандом саленового типа $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$.

В нормальном рабочем режиме сопротивление электрода, модифицированный защитным слоем $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$, не намного выше, чем у незащищенного образца. Это приводит к практически равным потенциалам активных масс защищенной и незащищенной ячеек. Однако, при перезаряде до 6 В и выше, в незащищенной ячейке падение напряжения происходит практически полностью в активной массе, тогда как в защищенной ячейке - в защитном подслое. Это предотвращает тепловой разгон, поскольку не достигается значение потенциала активной массы, при котором происходит разложение электролита и активного материала. В случае короткого замыкания токовыводы аккумулятора соединяются проводником малого сопротивления, и аккумулятор начинает разряжаться на внутреннее сопротивление. В защищенной ячейке внутреннее сопротивление зависит от потенциала на полимере, который в среднем соответствует потенциалу на положительном электроде аккумулятора. При коротком замыкании сопротивление слоя динамично меняется по мере разряда материала, и при приближении к восстановленному состоянию полимера оно возрастает на порядки. Ток короткого замыкания в защищенной ячейке становится меньше, чем в незащищенной ячейке, что приводит к меньшему выделению тепла и отсутствию теплового разгона. Было проверено защитное действие $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ на двух электродных материалах (LiFePO_4 и LiCoO_2) как в полуэлементах CR 2032, так и в полноразмерных аккумуляторах емкостью 3,4 Ач. Полученные результаты говорят о существенном повышении безопасности литий-ионных аккумуляторов: ни перезаряд, ни короткое замыкание не приводит к тепловому разгону.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00175).

АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ: ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ

Березина Н.М., Базанов М.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия, E-mail:
sky_berezina@rambler.ru

Интерес к исследованиям в области катализа электрохимического восстановления молекулярного кислорода продолжает сохраняться и будет расти вследствие необходимости разработки критически важных технологий в электрохимической энергетике. Важно, что каталитическая активность изучаемых нами порфириновых соединений обусловлена ароматическим характером сопряженной π -системы макроцикла, электронным влиянием координированного атома металла на эту π -систему, электронными и стерическими эффектами периферических заместителей, и легким изменением степени окисления центральных атомов металла с переменной валентностью. Однако в ряде случаев они имеют недостаточно высокую химическую устойчивость, которая может быть улучшена путем функционального изменения порфириновой молекулы. Электроноакцепторные и электронодонорные заместители могут быть включены в структуру макроцикла для регулирования плотностью заряда центральных ионов металлов. Эти факторы имеют значение для эффективного моделирования каталитических свойств порфиринов, что делает их отличными «кандидатами в катализаторы» для многих процессов, в том числе для реакции электровосстановления молекулярного кислорода. В щелочных растворах с высокой электропроводностью могут быть созданы условия, при которых материалы с относительно низкой энергией адсорбции кислорода могут быть достаточно активными электрокатализаторами его восстановления.

На примере β -алкил-, пиридил- и фенил-замещенных порфиринов проанализирован эффект заместителей на их редокс свойства в щелочном электролите. Для электрохимических реакций, катализируемых электродами с нанесением $[M(\beta\text{-TMeTEt})P]$ ($M = (\text{AcO})\text{Fe}^{\text{II}}$, $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}$)), увеличение длины β -заместителя способствует протеканию процессов электровосстановления при меньших значениях потенциалов. Отмечено положительное влияние пиридильного заместителя и электронодонорных групп на каталитическую активность соединений в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода, а также показано, что по эффекту снижения поляризации мезо-пиридилпорфирины превосходят металлопорфирины близкого строения $M(\text{ms-Ph}_4)P$. Максимальный электрокаталитический эффект металлопиридилпорфиринов зарегистрирован для комплексов кобальта (II), а для алкил-замещенных – для комплексов марганца (III) и железа (III) [1-3]. Отмечено влияние температуры и скорости сканирования потенциала на процесс восстановления O_2 .

Проанализированы различные аспекты влияния структуры порфиринового макрокольца металлопорфиринов с координационным центром переменного-валентного состояния на электрохимическое поведение и электрокатализ процесса восстановления O_2 .

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы:

1. Березина Н.М., Базанов М.И., Койфман О.И. Москва: ЛЕНАНД. 2019. с. 619-656.
2. Berezina N.M., Klyueva M.E., Bazanov M.I. *Macroheterocycles*. 2017. V. 10. N 3. P. 308.
3. Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. V. 91. N 12. P. 2377.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Боков А.С. , Шеханов Р.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Иваново, Россия,

sashashuya5@gmail.com

Цинковые покрытия являются одними из самых востребованных в практике нанесения гальванических покрытий. Цинковые покрытия имеют ряд достоинств (обеспечение электрохимической защиты стали, так как по отношению к железу и его сплавам в обычных условиях цинковые покрытия являются анодными, высокий выход по току электролитов цинкования (более 95%), низкие внутренние напряжения покрытиях, невысокая стоимость и др.), матовые покрытия имеют существенный недостаток – невысокие декоративные свойства. Для увеличения декоративных свойств в состав электролита вводят органические добавки.

Сплав цинк-никель более термо- и коррозионностоек, чем покрытия цинком. Он обладает более высокой твердостью и приятным матовым или полублестящим внешним видом. Цинк-никелевое покрытие применяется как альтернатива кадмиевым покрытиям. В зависимости от процентного содержания никеля в сплаве меняются и свойства покрытия. При содержании никеля менее 10% покрытие слабоустойчиво в солевых средах, в то время как при содержании его более 25% - абсолютно устойчиво и может полностью заменить кадмий. Однако в этом случае оно перестает быть анодным к стали и продолжает защищать ее только механически. Оптимальным считается содержание никеля от 12 до 16 процентов. Стойкость покрытия без дополнительной обработки (пассивации, пропитки маслами и т. д.) в 5% солевом тумане равна 300-500 часам. Покрытие подвергается пассивации также, как и чисто цинковое.

В данной работе проводили исследование ряда добавок в электролиты цинкования, а именно в щелочные, аммонийные и хлоридные. Сравнение добавок в электролиты проводили с помощью исследования вольтамперных зависимостей при электроосаждении покрытий, визуальной оценки качества покрытия, определения блеска с помощью блескомера, а также измерением шероховатости поверхности после нанесения покрытий. В результате исследования было установлено, что 1,5-нафталиндисульфокислота при концентрации 4 г/л оказывает значительное влияние на качество катодных осадков, а электролит с её добавкой даёт серебристо-полублестящее покрытие (коэффициент отражательной способности 40 %).

При использовании добавки тетрасульфофталоцианина меди как в слабокислый, так и в щелочной электролит при варьировании плотностей тока и ее концентраций блестящих покрытий не удалось получить. Наблюдался только небольшой эффект выравнивания без получения блестящих покрытий. Добавка оксалата калия (0,5 г/л) и уротропина (0,6 г/л) приводит к блестящим цинковым покрытиям (коэффициент отражательной способности 75%).

Однако, наиболее сильное влияние на блеск гальванического цинкового покрытия оказывает добавка глиоксаля в количестве 0,5 г/л и уротропина 0,6 г/л (коэффициент отражательной способности 80%).

При исследовании вольтамперных зависимостей установлено, что добавка 1,5-нафталиндисульфокислоты приводит к незначительному смещению в область отрицательных потенциалов на 20 мВ по сравнению с электролитом без добавки.

Наиболее сильное смещение оказали добавки глиоксаля, уротропина и ПАВ Sulfestar 4105 равное 47 мВ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «СФЕРИЧЕСКИЙ ГРАФИТ – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)»

Братков И.В., Иванов А.Д., Савицкий И.А., Колчин А.Д.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bratkov37@bk.ru

На сегодняшний день одной из актуальных и перспективных задач современной электрохимической энергетики является создание дешевого анодного материала с высокими ресурсными характеристиками. Материалом анода в ЛИА служит, как правило, графит. Это связано с его относительной дешевизной, доступностью сырья и уникальным сочетанием свойств: высокая электропроводность, малое объемное расширение, химическая и электрохимическая стабильность. Его главным недостатком является низкая удельная энергоемкость (до 372 мА·ч/г). Повышение удельной емкости анодных материалов представляется весьма актуальной задачей. Возможно, достичь высоких электрохимических характеристик позволит использование синергетического эффекта от сочетания высокой удельной емкости оксидов различных металлов. Существует ряд работ, посвященных получению композиционных электродных материалов «графит – оксид переходного металла». В качестве оксида переходного металла в данной работе выбран Fe_2O_3 , обладающий теоретической емкостью 1005 мА·ч/г.

Была проведена поисковая работа по получению композита «сферический графит - оксид железа (III)», методом соосаждения гидроксидов металлов. При использовании метода соосаждения наиболее предпочтительно использование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в качестве осадителя. На процесс соосаждения оказывает влияние плотность загрузки графитом рабочего раствора, продолжительность соосаждения, соотношение двух- и трехвалентного железа в растворе. Изменяя эти параметры можно управлять количеством осаждаемого оксида железа, равномерностью распределения осадка и размерами получаемых наночастиц. Установлено, что увеличение плотности загрузки графитом рабочего раствора, увеличение содержания в растворе двухвалентного железа и продолжительности процесса способствует повышению равномерности осадка и снижению размеров получаемых частиц. В результате осаждения по исследуемой технологии образуются наночастицы гематита в форме наностержней с размерами 10x100 нм.

Электрохимические исследования макета ЛИА с анодом из синтезированных материалов показали, что необработанный сферический графит показывает неудовлетворительную ресурсоемкость с резким падением емкости после 10-15 циклов работы вследствие большой активности поверхности графита и восстановительного разложения электролита на ней. Модификация поверхности графита путем нанесения защитных пленок из наночастиц оксида железа позволяет увеличить емкость и стабильность работы материала. Материал с содержанием оксида железа равным 3,7% демонстрирует удельную емкость на уровне 370 мА·ч/г, сохраняющуюся в течение 50 циклов заряда/разряда.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-0005,
<https://rscf.ru/project/22-73-00053/>»*

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КУЛОНОВСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Братков И.В., Иванов А.Д., Савицкий И.А., Колчин А.Д.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bratkov37@bk.ru

С увеличением потребления невозобновляемого ископаемого топлива и ухудшением глобальных энергетических и экологических проблем эффективное использование возобновляемых ресурсов стало актуальным. Однако в настоящее время значительные возобновляемые ресурсы, такие как энергия ветра, гидроэнергетика и солнечная энергия, обычно имеют характеристики неравномерного распределения и прерывистого производства, что приводит к низкому коэффициенту использования и высокой стоимости разработки.

Оборудование для электрохимического накопления энергии может компенсировать неравномерное распределение возобновляемой энергии. Литий-ионный аккумулятор, являясь лидером в области экологически чистых электрохимических накопителей энергии, стал основным источником питания для различных портативных электронных устройств, транспортных средств с электрическим приводом и даже систем хранения электроэнергии благодаря высокой плотности энергии, низкой скорости саморазряда, хорошей производительности, экологичности и безопасности. Литий-ионные аккумуляторы (LIB) состоят из анода и катода, сепаратора и электролита, среди которых материал анода является одним из ключевых факторов. Одним из самых используемых материалов для анодов является графит.

Однако одним из недостатков графитовых анодов в ЛИА является необратимая емкость первого цикла ($Q_{\text{необр}}$), вызванная восстановительным разложением электролита при макетировании анода. Одним из способов уменьшения $Q_{\text{необр}}$ является модификация поверхности частиц графита.

В работе исследовано влияние обработки порошков сферического графита в окислительных растворах HNO_3 и H_2O_2 на его физико-химические и электрохимические свойства. Методом дифференциального потенциометрического титрования и ИК-Фурье спектроскопии выполнен анализ состава поверхностных функциональных групп (ПФГ), образующихся в процессе окислительной обработки. Установлено, что при обработке графита в 65-% растворе HNO_3 образуется 0,05 ммоль/г ПФГ, при обработке в 15-% растворе H_2O_2 образуется 0,12 ммоль/г ПФГ, а при обработке 30-% раствором H_2O_2 образуется 0,18 ммоль/г ПФГ. При обработке графита в растворе перекиси водорода наблюдается более интенсивное поглощение ИК-излучения во всем диапазоне излучения. Таким образом наиболее предпочтительно выглядит система на основе перекиси водорода в качестве окислителя. Это объясняется меньшей токсичностью перекиси водорода, большей технологической безопасностью и большей эффективностью процесса.

Установлено, что химическое окисление поверхности сферического графита, приводит к увеличению удельной емкости с 320 до 361 мА·ч/г и кулоновской эффективности первого цикла с 76,2% до 82,8%, также увеличивается стабильность материала, емкость материала сохраняется и после 70 циклов заряда-разряда.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00053, <https://rscf.ru/project/22-73-00053/>»

КОМПОЗИТНЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА-СУКЦИНАМИД ХИТОЗАНА С ДОБАВЛЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ

Буллышева Е.О., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
elenabulysheva@mail.ru

За последнее десятилетие основным предметом обширных исследований в области гибкой электроники, биохимии является различные полимерные микро- и наноматериалы и композиты на их основе, обладающие улучшенными свойствами. Наибольший интерес вызывают композиты с включенными в полимерные матрицы углеродными наполнителями [1]. Небольшие добавки микро- и наноразмерного вещества могут повысить общую функциональность полимерных материалов. Углеродные частицы могут действовать как проводящие мосты между кристаллическими областями полупроводниковой пленки и обеспечивать «быстрые пути» для носителей заряда, тем самым повышая эффективную подвижность для использования в гибких устройствах [2].

Данное исследование было направлено на создание и исследование композитов на основе полиэлектролитного комплекса хитозана-сукцинамид хитозана ПЭК с различными углеродными частицами, в частности, одностенными углеродными нанорубками УНТ, оксидом графена ОГ, Carboblack C и Carborack. Оптимальный состав композитов, полученных с использованием концентрации наночастиц CarboblackC и Carborack по 2 мг в 1 мл ПЭК или 3 мг в 1 мл ПЭК в случае GO и SWCNT был выбран для дальнейших исследований. Изучение электрохимических свойств полученных пленок проводилось с помощью циклических вольтамперометрических и импедансометрических исследований в стандартном растворе гексацианоферрата калия (II/III). По сравнению с немодифицированным СУЭ, электрохимический сигнал явно увеличивался на всех модифицированных СУЭ, что указывает на то, что модифицированные электроды имеют большую площадь электроактивной поверхности. Эффективная площадь поверхности, рассчитанная по уравнению Рэндлса-Шевчика, увеличилась для СУЭ/ПЭК в 1.3 раза, СУЭ/ПЭК–Carboblack C в 1.33 раза, для СУЭ/ПЭК–Carborack в 1.43 раз, для СУЭ/ПЭК–ОГ в 1.59 раза, для СУЭ/ПЭК–ОУНТ в 1.69 раза, по сравнению с СУЭ. Методом импедансометрии наблюдалось снижение сопротивления переносу заряда по сравнению с СУЭ: в 3.07 раза для СУЭ/ПЭК, 5.94 раза для СУЭ/ПЭК–CarboblackC, 8.31 раза для СУЭ/ПЭК–Carborack, 9.13 раз для СУЭ/ПЭК–ОГ и в 16,27 раза для СУЭ/ПЭК–ОУНТ, что подтверждает увеличение в скорости переноса заряда. Таким образом, наибольшая эффективность электронного переноса характерна для электрода, модифицированного ПЭК–ОУНТ. Значения шероховатости при изучении морфологии поверхности коррелируют со значениями эффективной площади поверхности, указанными выше. Подвижность носителей заряда полученных пленок равна для ПЭК 0.341 см²/В·с, для ПЭК/ОГ 0.972 см²/В·с, для ПЭК/Carborack 0.963 см²/В·с, для ПЭК/CarboblackC 0.571 см²/В·с, и для ПЭК/ОУНТ 1.123 см²/В·с. Разработанные композитные пленки использовались в качестве проводящего моста в полевых транзисторах.

Список литературы

1. Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 12. С. 1080-1096.
2. Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Y.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and grapheme oxide fillers // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. No 4. P. 520–522.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Буллышева Е.О., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

elenabulysheva@mail.ru

Обширные исследования в области нанoeлектроники направлены на создание полевых транзисторов, не теряющих своих характеристик при сгибе и растяжении. Подобные транзисторы впоследствии можно применять в цифровых и аналоговых интегральных схемах, следящих и логических устройствах, звуковых колонках и т.д. Перспективными материалами для создания гибкости являются проводящие полимеры, демонстрирующие хорошие физико-химические свойства. Включение в полимерный слой различных углеродных наночастиц, таких как одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), оксид графена (ОГ), позволяет получить нанокomпозиты, обладающие усовершенствованными характеристиками, недоступными для отдельных компонентов [1-2].

В данном исследовании были разработаны тонкопленочные нанокomпозиты на основе полиарилеифталида (ПАФ), характеризующегося хорошей электропроводностью в тонких пленках, устойчивостью к нагреванию и к действию воды, щелочи и кислоты. ОУНТ и ОГ применялись в качестве наполнителей нанокomпозитов. Для изучения электрохимических свойств разработанных тонкопленочных структур проводились циклические вольтамперометрические и импедансные измерения с использованием стеклогуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного ПАФ/ОУНТ и ПАФ/ОГ. Данные циклической вольтамперометрии свидетельствуют об увеличении токов пиков при введении ОУНТ и ОГ, что связано с увеличением площади эффективной поверхности ($A = 1.99 \pm 0.08 \text{ мм}^2$ для СУЭ/ПАФ/ОГ и $A = 2.42 \pm 0.08 \text{ мм}^2$ для СУЭ/ПАФ/ОУНТ). По данным импедансметрии рассчитаны значения сопротивления переносу заряда (R_{et}), которые составили $68.0 \pm 0.7 \text{ кОм}$ и $51.2 \pm 2.5 \text{ кОм}$ для СУЭ/ПАФ/ОГ и СУЭ/ПАФ/ОУНТ соответственно. Таким образом, данные циклической вольтамперометрии и импедансметрии согласуются между собой.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). По данным АСМ-изображений были рассчитаны среднеквадратичные шероховатости (S_q) поверхности пленок по площади 20 на 20 мкм (3 нм для ПАФ, 42 нм для ПАФ/ОГ и 221 нм для ПАФ/ОУНТ). Рассчитанные значения шероховатости соответствуют величинам эффективной площади поверхности.

На основе разработанных плёнок были созданы полевые транзисторы и измерены их выходные и передаточные характеристики. Произведена оценка подвижностей заряда и получены следующие значения: $\mu(\text{ПАФ/ОГ}) = 0.020 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\mu(\text{ПАФ/ОУНТ}) = 0.071 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>

Список литературы:

- Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Yu.B. // Mendeleev Commun. 2022. V.32. P.520.
Salikhov R.B., Zilberg R.A., Bulysheva E.O., Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Teres Yu.B. // Letters on Materials. 2023. V.13. No.2. P.132.

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ

Волков С.С.¹, Парфенюк В.И.², Николин С.В.³, Степанов С.В.¹, Тазина Т.В.⁴

¹Рязанское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

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

³АО «Плазма», г. Рязань, Россия

⁴Рязанский государственный медицинский университет, Россия

volkovstst@mail.ru

Целью данной работы является анализ физико-химических механизмов образования гальванического электричества в электрохимических цепях и их взаимосвязь с электронной теорией токопрохождения в металлах. Конфликт электродных потенциалов с контактной разностью потенциалов в электрохимических цепях [1] конвенционально заморожен разведением «сторон» узкой специализацией науки и промышленности по отраслям. В нашей стране в 1930-е годы родилась электрохимическая промышленность, вместе с чем и завершились дискуссии по основным проблемам научного конфликта контактной и химической теорий работы гальванических элементов. Теория контактной разности потенциалов после «развода» вошла в конфликт с электронной теорией и с законом сохранения энергии при попытке создания на основе контактного явления термоэлектрических преобразователей для космических ядерных установок – прямым преобразованием тепловой энергии в электрическую по предложению Н.Д. Моргулиса в 1961 г [2]. Химическая теория гальванических элементов (элементов Вольты) остановилась в своем совершенствовании на теории «потенциалов нулевого заряда» академика А.Н. Фрумкина [3], имеющей термодинамическое абстрактное описание и не введенное до сих пор в общую теорию электричества. Из анализа литературы по контактным теориям и в отдельности по химическим теориям можно констатировать то, что они по отношению к практике их применения и теория их описания находятся на уровне первичных понятий физики и физической химии. Контактная теория не может объяснить процесс образования контактной разности потенциалов, а именно переход электронов из одного нейтрального тела в другое через протяженный проводник, а затем еще от положительно заряжающегося проводника в отрицательно заряжающийся проводник до момента создания электростатической контактной разности потенциалов определенной величины. Это прямой конфликт с теорией обоснования электрического тока в металлах. В химической теории введены поверхностные токообразующие электрохимические реакции, не выделяющие тепло, а соответственно не согласующиеся со вторым законом термодинамики, и введены беззарядовые потенциалы без указания относительно чего, их локализации и физической природы, без описания физики их электрического действия, что предоставляет широкое поле для дискуссий. В результате в «Теоретической электрохимии» Антропов в объяснении токопрохождения в электрохимической цепи вынужден был вернуться к электродинамике Ампера начала XVIII века. Беззарядовые потенциалы «нулевого заряда» на электродах не могут создавать ток во внешней цепи по общепринятой модели, то есть не могут создавать напряженность электростатического поля внутри проводника, которое создает направленную силу воздействия на свободные электроны, и тоже находятся в противоречиях с общей теорией электричества [4]. Отметим, что проблема электродвижущих сил всеобщая: согласно ГОСТу эдс есть напряжение на разомкнутых клеммах источника тока. Напряжение есть энергетическая характеристика системы, и попытки Герца построить механику без силы тоже не увенчались успехом. В докладе рассмотрены общие закономерности образования электродвижущих сил в целом и в электрохимических системах в частности.

Список литературы:

1. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л-д.: Химия, 1974. 568 с.
2. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. – М.: Наука, 1966. 564 с.
3. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1982. 260 с.
4. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Наука, 1989. 504 с.

ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ И ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Волков С.С.¹, Парфенюк В.И.², Степанов С.В.¹, Нечаев А.В.¹, Кочуров А.А.¹, Микерин А.А.¹

¹Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

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

volkovstst@mail.ru

Целью данной работы являлся научный и военно-технический анализ проблемы электроэнергообеспечения транспортных средств при пуске двс, работы электрических беспилотных летательных аппаратов многоразового действия повышенной дальности, групповых и индивидуальных электронных средств наблюдения, ориентации, навигации и связи в полевых условиях. Обеспечение готовности разных видов вооружения и военной техники в полевых условиях имеет одну общую непреходящую проблему – хроническая недостаточность электроэнергоресурсов и работа на пределах возможностей аккумуляторной техники [1]. Большое число отказов наземной транспортной техники с электростартерным пуском приходится на неконтролируемые колебания величины реальной зарядовой емкости в условиях большого токоотбора. Высокая значимость готовности и надежности аккумуляторной техники, как показала практика проведения СВО, наглядно характеризуется тем, что в результате одного отказа стартерной аккумуляторной батареи боевая машина со всеми масштабными оперативными задачами обращается в неподвижный металл. Почти все основные технические возможности беспилотных летательных аппаратов с электрическим двигателем определяются ограниченностью электрического заряда аккумуляторных батарей. Большое число разнообразной электронной техники приводится в действие разными аккумуляторами, работающими на одной порции заряда сравнительно кратко временно и нуждающимися в постоянной перезарядке.

Резкий рост потребности в химических, гальванических источниках тока для транспортных средств и электронной техники широкого пользования показал необходимость адекватного развития научной базы гальванического электричества. Несопоставимой с современным уровнем развития электроники, вплоть до декларирования роботизации техпроцессов, является технология подготовки обслуживания сильноточных химических источников тока. Так, например, для подготовки одной стартерной аккумуляторной батареи по обеспечению готовности военной транспортной техники необходимо выполнить более тысячи технологических и контрольно-измерительных операций в течение более 20 часов [2]. Проблемой электроэнергообеспечения носимых электронных средств наблюдения, ориентирования, навигации и связи автономно действующих оперативных групп является недостаточная емкость малых аккумуляторов и отсутствие средств и способов перезарядки при недоступности сетевого электричества. Необходимость расширения радиуса действия и полезной массы бесшумных беспилотных летательных аппаратов с электрическим двигателем проявляется в настоящее время в зоне проведения СВО. Перечисленные проблемы можно было вывести за пределы научной сферы электро- и физхимии в сферу организации, если бы стартерные батареи имели бы научное обоснование зарядки близко к 100%, а не до 85%, если бы задачи и сроки выполнения оперативных заданий автономными группами не ограничивались бы зарядовой емкостью аккумуляторов. Из анализа следует, что решение технических проблем находятся в сфере науки о поверхности и растворах. В докладе будут рассмотрены пути решения научных и конструкторских проблем аккумуляторной техники.

Список литературы:

- 1 Руководство по свинцовым аккумуляторным батареям. - М.: Воениздат, 1983. – 183 с.
2. Автотехническое обеспечение войск и воинские автомобильные перевозки. – Москва : ФГОУ ВПО МГАУ, 2007. – 352 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnFe_2O_4 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ДЕФЕКТОВ

*Волков Ф.С., Каменский М.А., Восканян Л.А., Осмоловская О.М.,
Бобрышева Н.П., Елисеева С.Н.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
kamenskiim689@gmail.com

В настоящее время наиболее распространенным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов является графит за счет высокой электронной проводимости, широкой распространенности, низкого значения потенциала редокс-перехода, малой стоимости и слоистой структуры, в которую легко интеркалируются обратимо ионы Li^+ . К одному из недостатков графита как анода можно отнести величину теоретической емкости 372 мАч/г, низкую величину емкости при высоких токах заряда, а также активное образование дендритов лития на поверхности ввиду низкого разрядного напряжения и существенного осаждения наноразмерного лития из раствора электролита при разряде.

Альтернативными материалами являются оксидные конверсионные аноды, имеющие высокую (> 600 мАч/г) теоретическую емкость, а также более высокое напряжение разряда, что снижает риски дендритообразования. Среди конверсионных материалов ZnFe_2O_4 (ZFO) выделяется крайне высокой величиной теоретической емкости (1072 мАч/г), которая достигается при низких токах, высокой структурной стабильностью и малой токсичностью. Несмотря на это, для ZFO характерна плохая циклическая стабильность ввиду конверсионного механизма электрохимической реакции, а также низкая емкость при высоких плотностях тока (но выше емкости графита в аналогичных условиях), низкой электронной проводимостью и значительным объемным расширением ($\approx 100\%$).

Феррит цинка с различной концентрацией кислородных вакансий был синтезирован методом со-осаждения из водных растворов нитратов соответствующих металлов с последующим отжигом при 300, 500 и 700 °С в течение 2 или 6 часов. Полученные продукты были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Было установлено, что повышение температуры прокаливания и времени выдержки закономерно приводило к повышению кристалличности образцов. Размер кристаллитов ZFO оценивали по методу Вильямсона-Холла и наблюдалась точно та же тенденция. Параметры решетки, напротив, уменьшаются с повышением температуры обработки. Как и следовало ожидать, количество кислородных вакансий уменьшается с ростом температуры и времени синтеза.

Электрохимические свойства анодных материалов на основе ZFO были протестированы в макетах литий-ионных аккумуляторов типа CR2032 против металлического лития методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии. Было показано, что между количеством кислородных вакансий и величиной удельной емкости первого цикла существует практически линейная зависимость: ZnFe_2O_4 с наименьшей концентрацией дефектов в кристаллической структуре имеет наибольшую начальную удельную емкость и, наоборот, материал с наибольшим количеством дефектов имеет наименьшую удельную емкость.

Работы были выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-23-00245. Исследования методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией были выполнены в ресурсных центрах Научного Парка СПбГУ.

ПРИМЕНИМОСТЬ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА РАЗНОСТЕЙ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНАНТИОМЕРНЫХ АНАЛИТОВ НА ХИРАЛЬНЫХ СЕНСОРАХ

Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Galimoff228@yandex.ru

Нами показано [1], что полуэмпирические приближения с достаточной точностью позволяют находить редокс-потенциал органических соединений [2]. Представляется очевидным, что разность редокс-потенциалов энантиомерных аналитов возникающая на хиральных сенсорах:

$$\Delta E_{\text{Red/Ox}}(R/S) = E_{\text{Red/Ox}}(R_{\text{Analit}} * R_{\text{Mod}}) - E_{\text{Red/Ox}}(S_{\text{Analit}} * R_{\text{Mod}}) \quad (1)$$

может явиться лучшей альтернативой расчету энергии адсорбций при прогнозировании энантиоселективности хирального модификатора [3]. В ряду α -аминокислот рассмотрена возможность применения полуэмпирических приближений AM1, RM1 в сочетании с сольватационными моделями SM5.2-AM1, COSMO для расчета $\Delta E_{\text{Red/Ox}}(R/S)$ (табл. 1)

Таблица 1.

АМК	$\Delta E_{\text{Red/Ox}}(R/S)$, эВ		
	AMPAC SM5.2-AM1	AMPAC COSMO-RM1	МОРAC COSMO-RM1
Ala	0.000	0.021	0.097
Arg	0.004	0.009	0.304
Asn	0.001	0.002	0.016
Asp	0.001	0.007	0.156
Cys	0.004	0.024	0.040
Gln	0.004	0.023	0.044
Glu	0.000	0.039	0.056
His	0.000	0.001	0.364
Иуп	0.002	0.011	0.082
Ile	0.001	0.069	0.039
Leu	0.005	0.018	0.077
Lys	0.000	0.048	0.009
Met	0.005	0.047	0.005
Phe	0.003	0.002	0.181
Pro	0.000	0.046	0.042
Ser	0.000	0.064	0.236
Thr	0.000	0.006	0.037
Trp	0.003	0.009	0.031
Тур	0.003	0.001	0.218
Макс.Знач.	0.007	0.069	0.364
Ср.Знач.	0.002	0.023	0.103

Все рассмотренные методы предсказывают разницу между R и S энантиомерами на хиральном сенсоре, которая во многих случаях больше экспериментальной ошибки. С учетом средних и максимальных значений разностей редокс-потенциалов наиболее адекватным представляется метод SM5.2-AM1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>)

Литература

- И. В. Вакулин, Д. В. Бугаец, Р. А. Зильберг // Бутлеровские сообщения. 52:11 (2017) 53-59
- I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // Electrochimica Acta. 298 (2019) 423-430
- R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. 34:11 (2022) 1472-1488

ПРИМЕНИМОСТЬ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ $E_{red/ox}$ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИРАЛЬНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Galimoff228@yandex.ru

Нами рассмотрена применимость $E_{red/ox}$ для теоретической оценки энантиоселективности композитных сенсоров по структуре хирального модификатора. В отличие от ранее предложенного подхода основанного на вычислении разности энергий адсорбции [1,2], в данной работе мерой энантиоселективности модификатора выступает асчетное значение $\Delta E_{red/ox}$ потенциалов между парами (R)-аналит*(R)-модификатор и (S)-аналит*(R)-модификатор.

$$\Delta E_{red/ox}(R/S) = E_{red/ox}(R_{Analit} * R_{Mod}) - E_{red/ox}(S_{Analit} * R_{Mod})$$

Результаты расчетов $\Delta E_{red/ox}$ с использованием полуэмпирических методов (AM1, SM5.2), применимость которых обоснована ранее [3,4], представлены в табл.1.

Таблица 1. Значение $\Delta E_{red/ox}(R/S)$ В, (R)-модификатора на (R,S)-аналите.

Аналиты, (R,S)	Модификатор, (R)								
	Ala	Asp	Glu	Ile	Leu	Pro	Gln	Arg	Thr
Alprenolol	0.14	0.21	0.49	0.32	0.35	0.08	0.09	0.06	0.03
Clopidogrel	0.25	0.29	0.21	0.12	0.22	0.23	0.10	0.39	0.04
Cys	0.00	0.08	0.07	0.13	0.05	0.25	0.21	0.20	0.49
Glu	0.05	0.06	0.04	0.00	0.03	0.00	0.20	0.23	0.03
Hyp	0.02	0.10	0.04	0.02	0.11	0.01	0.08	0.09	0.08
Ile	0.01	0.07	0.13	0.07	0.08	0.04	0.03	0.01	0.04
Leu	0.01	0.05	0.01	0.09	0.09	0.09	0.07	0.12	0.16
Levomeycetin	0.05	0.09	0.07	0.30	0.22	0.25	0.13	0.05	0.50
Met	0.12	0.02	0.19	0.27	0.13	0.03	0.07	0.01	0.20
Naproxen	0.01	0.02	0.15	0.19	0.29	0.15	0.02	0.48	0.03
Ofloxacinum	0.32	0.12	0.10	0.24	0.04	0.21	0.04	0.07	0.03
Penicillamine	0.06	0.14	0.12	0.01	0.20	0.02	0.00	0.01	0.02
Propionalol	0.38	0.16	0.01	0.20	0.18	0.66	0.10	0.05	0.00
Trp	0.07	0.18	0.05	0.20	0.14	0.04	0.13	0.10	0.02
Tyr	0.02	0.09	0.18	0.01	0.12	0.12	0.13	0.12	0.24
Среднее	0.10	0.11	0.12	0.15	0.15	0.15	0.09	0.13	0.13
Макс	0.38	0.29	0.49	0.32	0.35	0.66	0.21	0.48	0.50

Судя по расчетным данным, ΔE зависит от структуры модификатора. Например максимум ΔE для каждого аналита наблюдается строго для определенного модификатора. Следует так же отметить, что средние значения разностей более 0,1 В, при этом минимальная разность потенциалов превышает 0.01 В, что заметно выше ошибок расчета редокс потенциалов полуэмпирическими методами и погрешности современных потенциостатов. Таким образом теоретический расчет $\Delta E_{red/ox}(R/S)$ может использоваться для оценки качества хирального модификатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>)

Литература

1. I. V. Vakulin, R. F. Talipov, P. A. Pasko [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 270 (2018).
2. R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. 34:11 (2022) 1472-1488
3. И. В. Вакулин, Д. В. Бугаец, Р. А. Зильберг // Бутлеровские сообщения. 52:11 (2017) 53-59
- 4 I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // Electrochimica Acta. 298 (2019) 423-430

КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ BMImDCA

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

Институт химии растворов им. Крестова Г.А. Российской академии наук, Иваново, Россия
nkydo@mail.ru

Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImDCA) – соединение, относящееся к классу ионных жидкостей (ИЖ) - солей, находящихся в расплавленном состоянии при обычных температурах. BMImDCA имеет физико-химические параметры, сочетание которых является перспективным для применения в электрохимических устройствах: температуры стеклования и деструкции соответственно -94.4 °C и 314 °C; при 20 °C вязкость 0.031 Па·с и ионная проводимость 0.964 См·м⁻¹ [1]. Вместе с тем, при рассмотрении возможности практического применения данной ИЖ и композитов на ее основе, необходимо также учитывать коррозионную стойкость металлов, находящихся в контакте с таким электролитом.

В данной работе для системы алюминий (А99, фольга с естественной оксидной пленкой) – ионная жидкость BMImDCA (>97 масс.%, содержание примеси воды 0.11 масс. %) получены данные, характеризующие устойчивость металла к циклированию потенциала (метод циклической вольтамперометрии) и коррозию металла (метод электрохимической импедансной спектроскопии, ЭИС) при длительном контакте с ИЖ при свободном изменении температуры окружающей среды. Данные ЭИС обрабатывали при помощи программ Zplot и Zview, для моделирования свойств границы раздела фаз металл|электролит применяли эквивалентную электрическую цепь, включающую сопротивление электролита, емкость двойного электрического слоя (элемент CPE) и импеданс оксидной пленки с точечными дефектами [2].

Проведенные исследования показали, что при анодной поляризации (скорость сканирования потенциала 5 мВ·с⁻¹) происходит окисление алюминия в пределах «электрохимического окна» BMImDCA, сопровождающееся формированием резистивного слоя анодных продуктов, сопротивление которого возрастает от цикла к циклу, что приводит к расширению области потенциалов идеальной поляризуемости электрода от 2.2 В (1й цикл) до 9.5 В (250й цикл).

Длительные коррозионные испытания показали высокую чувствительность металла к незначительному – до ~30-35 °C, но длительному (до 3 мес) повышению температуры окружающей среды. В этот период резко нарастают необратимые изменения в исследуемой системе, которые в дальнейшем стабилизируются и сохраняются при снижении температуры до исходных и стабильных 23±1 °C. Согласно результатам обработки данных ЭИС, в указанный период происходят следующие изменения электрических параметров исследуемой системы: возрастают ~ в 3 раза сопротивление электролита, ~ в 6 раз - величина CPE и ~ на 3 порядка – емкость и сопротивление питтингов при незначительном результирующем изменении характеристик исходной поверхностной пленки.

Литература.

1. Е.Р. Grishina, L.M. Ramenskaya, N.O. Kudryakova, K.B. Вагин, А.С. Краев, А.В. Агафонов. // J Mater Res Technol. 2019; 8 (5), p. 4387–4398.
2. O. Gharbi, M.T.T. Tran, M.E. Orazem, B. Tribollet, M. Turmine, V. Vivier // ChemPhysChem, 2021, 22, pp.1371-1378

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ 3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Гришин М.Д., Золотарева Н. В., Корнев А. Н.

Институт металлоорганической химии им. Г. А Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
motvic1999@mail.ru

Диазидифосфепенталены (ДДП) – это молодой класс фосфорорганических гетероциклов, главной особенностью которых является дуализм химических свойств, вызванный необычным электронным строением. С одной стороны, они способны образовывать структуру подобную синглетным фосфиниденам, а с другой – образовывать 10πе ароматическую систему¹ (рис.1)

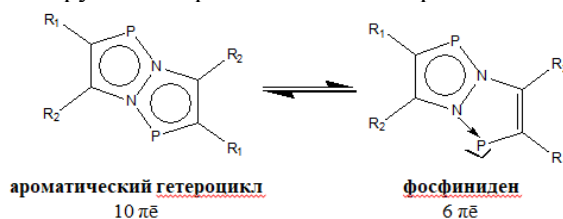


Рис.1. Дуализм свойств ДДП

Для ДДП характерна высокая π-донорная способность, позволяющая им вступать в реакции с акцепторами, например – с тетрацианобензолом (ТЦНБ). Это позволяет получать комплексы с переносами заряда (КПЗ). В ходе работы синтезированы КПЗ диазидифосфепенталенов I-III с тетрацианобензолом (рис.2).

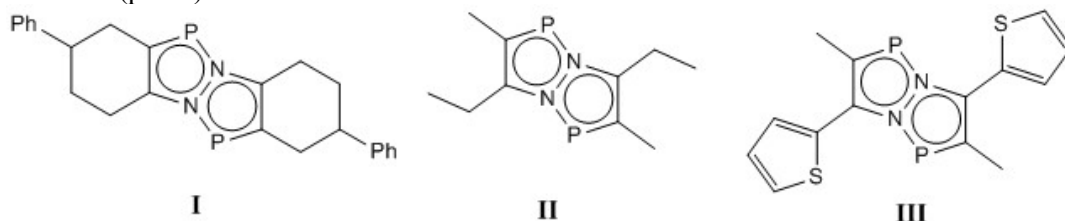


Рис. 2. Перечень исследуемых ДДП

Согласно данным ЦВА полученные ДДП обладают хорошей донорной способностью, их потенциалы окисления составляют 0.10, 0.34 и 0.11 В. На основе новых ДДП синтезирован ряд π-комплексов с тетрацианобензолом. Полученные комплексы имеют строго определенную стехиометрию, содержат молекулярные цепочки, образующие слои донора и акцептора. Щель ВЗМО-НСМО для комплексов была оценена по началу оптического поглощения и составила 1.25 – 1.31 эВ².

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-13-00400-П).

Литература:

1. Панова Ю. С. и др. //Известия АН. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – С. 1973-1986
2. Zolotareva N. et al. //ChemPlusChem. – 2023. – Т. 88. – №. 2. – С. e202200438.

АДАПТАЦИЯ КОНДЕНСАТОРОВ С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ К УСЛОВИЯМ АРКТИКИ

Гультяев С.В., Фофанов С.А., Волкова Л.П., Никулин Д.С.,
Кузьмина А.С., Безкревный Г.С.
АО «Элеконд», Сарапул, Россия,
gultyayev.sergey.v@gmail.com

Конденсаторы с двойным электрическим слоем относятся к перспективным электрохимическим системам, способным обеспечивать достаточно высокую мощность по сравнению с традиционными источниками тока и работать в широком интервале температур. В научной и патентной литературе описаны низкотемпературные электролиты, обеспечивающие стабильную работу конденсаторов с двойным электрическим слоем в диапазоне температур от минус 50 °С до плюс 65 °С.

В настоящее время существует потребность в низкотемпературных электрохимических устройствах, способных работать при температуре минус 60 °С в условиях Арктики.

Таким образом, настоящая работа направлена на расширение нижней границы температурного диапазона работы конденсаторов с двойным электрическим слоем до минус 60 °С.

На основании анализа научной и патентной литературы, а также экспериментальных исследований, в качестве основного растворителя выбран – ацетонитрил, обладающий широким температурным диапазоном жидкого состояния, высокой диэлектрической проницаемостью, с большим трудом подвергающийся окислению и восстановлению, не разлагающийся при хранении, выделяющий незначительное количество газа при разложении, однако обладающий недостаточными низкотемпературными свойствами.

Определены возможные соразтворители, необходимые для обеспечения работоспособности электролита в диапазоне температур до минус 60 °С. Опробованы такие соразтворители, как диметилформамид, 1,2-диметоксиэтан, тетрагидрофуран, диэтилкарбонат, бутилацетат.

В качестве ионопроводящей соли выбран – тетрафторборат четвертичного аммония с катионом бициклического строения.

Оптимальная концентрация ионопроводящей соли лежит в диапазоне 0,8 — 1,3 моль/дм³. Дальнейшее увеличение концентрации ионогена нецелесообразно ввиду ограниченной растворимости тетрафторбората четвертичного аммония с бициклическим катионом в рассматриваемых органических растворителях.

На основании проведенных исследований в качестве соразтворителя выбран диэтилкарбонат.

Оптимальное содержание соразтворителя составляет от 10 % об. до 20 % об. Низкое (до 10 % об.) содержание низкотемпературной добавки не приводит к расширению нижней границы температурного диапазона электролитных систем. Увеличение доли соразтворителя приводит к незначительному улучшению низкотемпературных свойств электролитов, при этом значительно снижаются его транспортные свойства в области низких температур.

Разработанный органический электролит с морозоустойчивыми свойствами, опробован на малогабаритных и мощностных конденсаторах с двойным электрическим слоем. Получены положительные результаты испытаний. Изменение емкости конденсаторов во время воздействия пониженной температуры среды при эксплуатации минус 60 °С не превышает 30 % от первоначального значения, а значение эквивалентного последовательного сопротивления постоянному току не превышает десятикратного увеличения первоначального значения, что является достаточным для обеспечения работоспособности электрохимических устройств в условиях арктического климата.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ОКСИДНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ

Духова Ю.С.

Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

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

e-mail: juliaduhova200@mail.ru

Процесс коррозии является основным источником разрушения металлических материалов и вызывает большой интерес у ученых и по сей день. Поскольку прогрессирование коррозии влияет на срок службы многих металлических конструкций и может привести к их разрушению, утечкам и потерям продукта и к загрязнению окружающей среды, что связано с большими финансовыми затратами, чрезвычайно важно его минимизировать [1].

Эффективным методом снижения коррозии является применение керамических оксидных покрытий, например, на основе наночастиц диоксида титана (TiO_2), диоксида кремния (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3), активно разрабатываемых в последнее время. Такие покрытия безвредны для окружающей среды и обладают низкой стоимостью, простым приготовлением, высокой коррозионной стойкостью и термостойкостью [2].

Антикоррозионные керамические оксидные покрытия можно получать различными методами, такими как химическое осаждение из паровой фазы, золь-гель, импульсное лазерное осаждение, реактивное магнетронное распыление и т.д. Золь-гель метод имеет явные преимущества перед другими методами благодаря отличному контролю состава, однородности на молекулярном уровне за счет смешивания жидких малотоксичных прекурсоров и более низкой температуре кристаллизации. Более того, микроструктура осажденной пленки, т.е. размер пор, объем пор и площадь поверхности, в золь-гель процессе может быть изменена путем управления параметрами процесса [3]. В научной литературе имеется большое количество статей по получению керамических оксидных золь-гель покрытий, которые могут быть использованы в качестве кандидатов для защиты от коррозии различных металлов. Так, в работе [3] учеными было установлено, что низкоуглеродистая сталь с покрытием из наночастиц TiO_2 обладает повышенной устойчивостью к коррозии, при этом плотность анодного тока ($j_{\text{сог}}$) снижается с 18,621 до 0,174 мкА·см⁻², а поляризационное сопротивление (R_p) возрастает до $3,39 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{см}^2$. В работе [4] было показано, что после нанесения покрытия из наночастиц Al_2O_3 на нержавеющую сталь 316L потенциал коррозии сдвигается в положительную сторону, плотность анодного тока уменьшается ($j_{\text{сог}} = 0,307$ мкА·см⁻²), а поляризационное сопротивление (R_p) возрастает до $68725 \Omega \cdot \text{см}^2$. В работе [5] было установлено, что скорость коррозии нержавеющей стали AISI 316 без покрытия составляет 0,058 мм/год, а для образца стали с покрытием SiO_2 – 0,035 мм/год, что говорит о наличии защитных свойств керамического покрытия. Единственным недостатком золь-гель метода при получении антикоррозионных керамических оксидных покрытий является их пористость и наличие трещин. Однако, это можно изменить путём нанесения нескольких слоёв на металлическую поверхность.

Таким образом, технология получения качественных керамических оксидных покрытий на различных металлах с использованием золь-гель процесса, является актуальной темой научных исследований, так как такие покрытия более устойчивы к эрозии, износу и обладают защитными свойствами и повышенной механической прочностью, а технология является доступной и экологичной.

1. *Figueira R. B.* // *Polymers*. 2020. V. 12(3). P. 689.
2. *Zang D., Xunhttps X.* // *Advanced Ceramic Materials*. 2020. 296 p.
3. *Shanaghi A., Sabour A.R., Shahrabi T. et al.* // *Prot. Met.* 2009. V. 45(3). P. 305–311.
4. *Doodman P., Faghihi-Sani M. A., Barati N. et al.* // *Int. J. Nano Dimens.* 2014. V. 5(1). P. 27 -33.
5. *Stambolova I., Yordanov S., Lakov L. et al.* // *MATEC Web of Conf.* 2018. V. 145(05011). 7 p.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

Ершова Т.В., Прияткин Г.М., Гусев А.Ю., Рубцов Е.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Email: evgen48region@gmail.com

Оловянирование является одним из основных процессов гальванотехники. Оловянные покрытия используют для придания паяемости, улучшения внешнего вида и повышения коррозионных свойств различных изделий. В данной работе оптимизированы технологические процессы контактного и электрохимического оловянирования стали, меди и медных сплавов применительно к деталям компании «Нейрософт», которая является одним из основных производителей медицинского диагностического оборудования в Российской Федерации и экспортирует примерно в 100 стран мира.

Для декоративно-защитного контактного оловянирования использовали электролит на основе хлорида олова и тиомочевины в качестве комплексообразователя. Установлена скорость осаждения и динамика ее изменения в процессе лужения. Показано, что максимальная толщина слоя контактного олова составляет около 1 мкм при обработке в течение 5 мин. Дальнейшее увеличение времени осаждения не приводит к заметному изменению толщины покрытия. Очевидно, в течение 5 мин поверхность меди покрывается полностью пленкой олова и процесс контактного обмена прекращается. Определены оптимальные параметры технологического процесса, как для меди, так и медных сплавов (латуни).

Для электрохимического осаждения оловянных покрытий использовали сульфатный электролит, содержащий различные ПАВ: Синтанол ДС-10, Оксанол О-18, Препарат ОС-20. Наилучшие результаты получили с препаратом ОС-20. Он обеспечивает доброкачественный внешний вид и высокую скорость осаждения покрытия. Установлены рабочие параметры технологического процесса применительно к деталям из стали.

Для стальных деталей медицинского оборудования исследована технология двухстадийного оловянирования с промежуточной термической обработкой. Оплавление первого слоя приводит к значительному увеличению коррозионной стойкости за счет ликвидации пор. Нанесение второго слоя выявляет кристаллическую структуру оплавленного металла и обеспечивает получение блестящих покрытий «Кристаллит» со своеобразным узором, напоминающим изморозь на стекле. На основе разработанной технологии изготовлены опытные партии деталей предприятия заказчика. Испытания в компании «Нейрософт» показали высокое качество получаемых оловянных покрытий. Применение двухслойного оловянирования возможно и при нанесении покрытий на медь и ее сплавы, однако образующийся в этом случае кристаллический узор образован кристаллами гораздо меньших размеров и менее выражен.

КОРРОЗИННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ КАТОДНЫХ ФОЛЬГ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ РАБОЧЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Жижина М. А., Мехряков А. Я.
АО «Электонд», Сарапул, Россия
mzizina74@gmail.com

В последнее время ощущается потребность в разработке алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) с расширенным диапазоном рабочих напряжений (более 500 В). Такие конденсаторы могут отличаться высокими значениями токов утечки. Одним из способов уменьшения значений токов утечки является применение формованной катодной фольги. Однако в настоящее время на АО «Электонд» в АОЭК используется неформованная катодная фольга. Таким образом, становится актуальным изучение разности между формованной и неформованной катодными фольгами в высоковольтном электролите.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионного поведения катодных фольг марки CF 202 (травленный, JCC Co., Ltd, Корея), используемой без формовки и катодной фольги марки F-T 205 (AFT Electronic Co., Ltd, Китай) с напряжением формовки 3 В. Модельный высоковольтный рабочий электролит изготавливали путем смешивания компонентов и нагрева с постоянной скоростью до определенной температуры.

Для определения коррозионного поведения алюминиевой фольги в рабочем электролите и исследования ее устойчивости в условиях циклирования потенциала были получены циклические потенциодинамические поляризационные кривые. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с для всех поляризационных кривых. Циклирование производилось до стабилизации значений тока, в течение не менее 15 циклов.

Было произведено изучение разности между формованной и неформованной катодными фольгами в высоковольтном электролите (рис. 1).

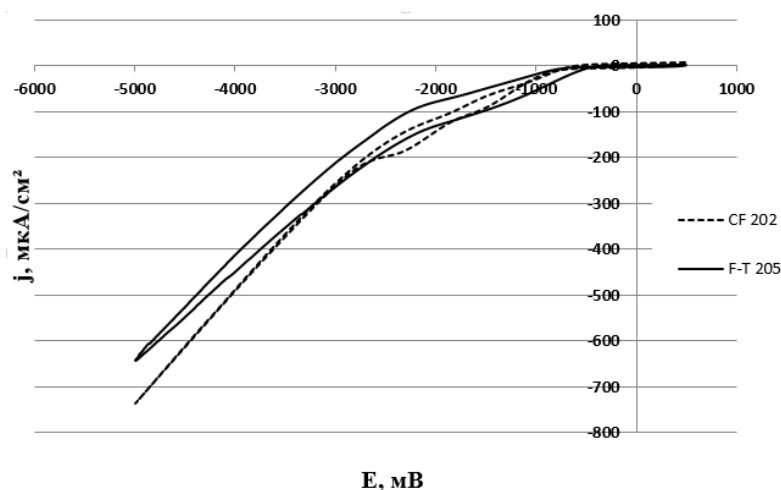


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые катодных фольг: марки CF 202 (неформованной) и марки F-T 205 (с напряжением формовки 3 В) в высоковольтном рабочем электролите

В результате проведенных исследований было установлено, что поляризационные кривые, полученные на катодных фольгах марок CF 202 и F-T 205-3В, свидетельствуют о меньшей коррозионной устойчивости неформованной фольги марки CF 202 – коррозионный ток для нее достигает $0,74 \text{ мА/см}^2$, тогда как для формованной катодной фольги F-T 205-3В он составляет $0,6 \text{ мА/см}^2$.

Таким образом, при изготовлении АОЭК предпочтительным представляется использование формованной катодной фольги марки F-T 205-3В.

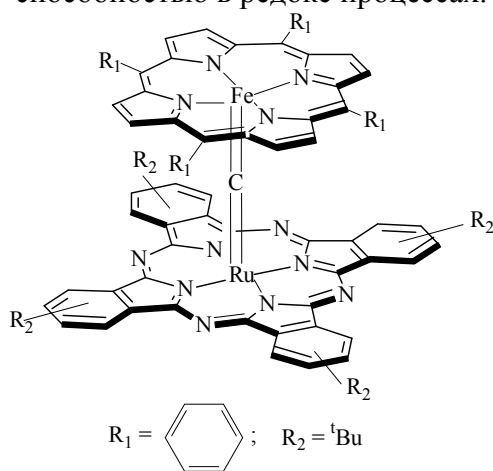
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРО-БИЯДЕРНОГО ЖЕЛЕЗО-РУТЕНИЕВОГО ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКОГО μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА.

Зайцев М.В., Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И.

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

svz@isc-ras.ru

Новый биоинспирированный подход к разработке катализаторов окисления основан на использовании, в качестве молекулярной платформы, μ -нитридо- и карбидодимерных комплексов железа и рутения с макрогетероциклическими лигандами. Интерес к таким системам связан со стабилизацией высокой степени окисления металла за счет мостикового фрагмента М-Х-М (Х= N, C) и числом реакционных центров в молекуле, что позволяет этим соединениям, наряду с мономерными аналогами, генерировать и стабилизировать одно- и двухэлектронно окисленные интермедиаты, обладающие высокой реакционной способностью в редокс процессах.



В работе представлены результаты исследований окислительно-восстановительных свойств гетерометаллического μ -карбидодимерного комплекса, содержащего железо(IV)-порфириновый и рутений(IV)-фталоцианиновый фрагменты, стабилизированные μ -углеродным мостиком (**1**) в реакции с пероксидами.

Установлено, что в условиях окисления в дихлорметане, бензоле и ацетонитриле исходный комплекс генерирует реакционноспособные интермедиаты, которые проявляют активность в конверсии β -каротина и метиленового синего при 298К. Показано влияние полярности растворителя и природы аксиальных лигандов редокс процесс и тип

высокоокисленных форм целевого комплекса. Исследованы электрохимические свойства целевого соединения в анодной области методом циклической вольтамперометрии CV в растворителях CH_2Cl_2 и $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{tBuOOH}$ при комнатной температуре. Получены значения трех обратимых пиковых потенциалов, которые свидетельствуют о возможности трех одноэлектронных окислений димерного комплекса **1** ($E_{1/2}^{\text{ox1}} = 0.34\text{V}$, $E_{1/2}^{\text{ox2}} = 0.50\text{V}$, $E_{1/2}^{\text{ox3}} = 1.10\text{V}$). Первые два окисления типичны для одноэлектронного окисления фталоцианина и порфирина соответственно, что согласуется с результатами исследований последовательных электрохимических окислений гомобиметаллических C-мостиковых комплексов. Циклическая вольтамперограмма системы **1**/ CH_2Cl_2 /2mM tBuOOH показывает наличие только одного потенциала $E_{1/2}^{\text{ox}} = 1.09\text{V}$. Этот пик может быть связан с окислением макроцикла с образованием дикатиона либо на порфириновом, либо на фталоцианиновом кольце. Трудность корректного отнесения данного потенциала на тот или иной макроциклический фрагмент, несмотря на их разную природу, заключается в том, что они испытывают сильные экситонные взаимодействия в составе дважды окисленного комплекса, поэтому второй потенциал окисления для каждого из них может быть численно похож. Более того, гетерометаллическая природа соединения вносит путаницу в отнесение этого третьего процесса окисления, наблюдаемого в электрохимических условиях.

Результаты работы представляют интерес для создания молекулярной платформы моделей активных центров природных ферментов и катализаторов, способных работать в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00421).

ПРЕИМУЩЕСТВА ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРНЫХ ПЛАТФОРМ

Зильберг Р.А., Мухаметдинов Ч.Р., Галимов И.И.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

ZilbergRA@yandex.ru

В основе сенсорной платформы лежит энантиоселективный вольтамперометрический сенсор (ЭВС) (пастовые электроды на основе графитированной термической сажи Carboblack C) способный к качественному и количественному распознаванию энантиомеров действующих веществ фармацевтических препаратов. Этот эффект достигается введением хирального модификатора в объем пастового электрода. В качестве высокоэффективных хиральных модификаторов могут выступать комплексные соединения переходных металлов [1-4]. Несомненно, что энантиоселективность и прочие характеристики ЭВС определяются как структурой хирального лиганда, так и структурой самого комплекса, которая может меняться в зависимости от КЧ металла комплексообразователя. В данной работе объектом исследования были выбраны ЭВС, модифицированные комплексным соединением кобальта (III) (C-1) и 1,2-диаминоциклогексаном – структурным фрагментом, обеспечивающим оптическую активность лигандов.

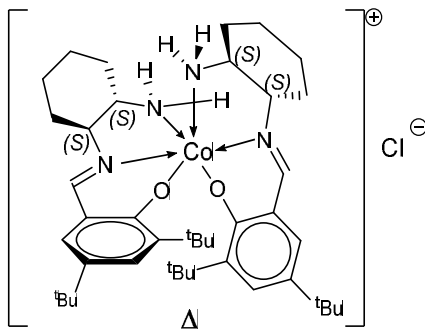


Рис. 1. Комплексное соединение кобальта (III) (C-1)*

**Благодарность за предоставленные образцы Институту элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа*

Нами была поставлена задача сравнить энантиоселективность ПЭ/С-1 и ПЭ, модифицированных (S)1,(S)2-диаминоциклогексан (C-2) и (R)1,(R)2-диаминоциклогексан (C-3). В качестве аналитов исследовали энантиомеры триптофана (Trp). Полученные данные свидетельствуют о том, что ПЭ/С-2 проявляет большую чувствительность к L-Trp, а сенсор, модифицированный комплексом кобальта и ПЭ/С-3 более чувствителен к D-Trp. При этом наибольший коэффициент энантиоселективности наблюдается на ПЭ/С-1 ($I_i/I_j = 1.36$), разница между потенциалами окисления на ПЭ/С-1 $\Delta E_p = 35$ мВ, а на ПЭ/С-2 и ПЭ/С-3 $\Delta E_p = 5$ мВ. Таким образом, оценка энантиоселективных характеристик разработанных сенсоров показала, что использование в качестве хирального селектора комплексного соединения кобальта (III) с органическими хиральными лигандами более эффективно в сравнении с 1,2-диаминоциклогексаном.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340, <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>

Список литературы:

1. R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. 2022. V. 10. № 8. P. 117.
2. R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 12. P. 1438.
3. Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, [и др.] // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 3. С. 193.
4. Р. А. Зильберг, [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. № 1. С. 84.

РАЗРАБОТКА РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ С ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЕЙ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР ДО ПЛЮС 150 °С

Калабина Н. А., Мехряков А. Я.

АО «Электонд», Сарапул, Россия

Kalabina.nadezhda@yandex.ru

В настоящее время существует множество отраслей, нуждающихся в применении конденсаторов, способных к устойчивой работе в условиях высоких. Разработка серии алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК), работающих в расширенном температурном диапазоне от минус 40°C до +150°C, является актуальной и технически обоснованной.

Известно, что электропараметры АОЭК напрямую зависят от характеристик используемого рабочего электролита, при этом на температурный диапазон в первую очередь оказывает влияние природа растворителя или смеси растворителей. В связи с этим, для получения высокотемпературных электролитов были выбраны растворители, имеющие высокие температуры кипения: этиленгликоль и γ -бутиролактон. Для расширения температурного диапазона и увеличения растворимости компонентов вводили сорастворители и нитроароматические соединения в качестве газопоглощающей добавки. В электролите на основе γ -бутиролактона (Э1) в качестве ионогенов использовали смесь алкилзамещенного амина и дикарбоновой кислоты, а в электролите на основе этиленгликоля (Э2) – диаммонийную соль карбоновой кислоты.

Далее с использованием полученных электролитов были изготовлены макеты АОЭК номиналом 100В 680мкФ.

Проверили работу конденсаторов в температурном диапазоне от -65°C до +150°C. За критерий годности конденсаторов при пониженных рабочих температурах принимали $\Delta C \geq -40$. График зависимости значения емкости от температуры представлена на рисунке 1.

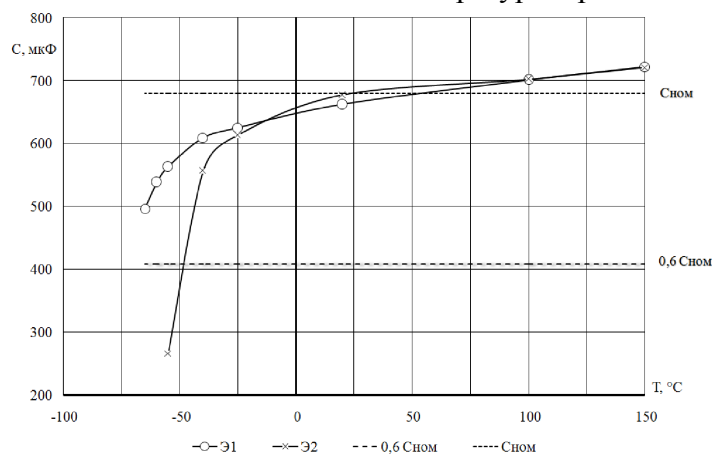


Рисунок 1 – График зависимости значения емкости от температуры

Различие полученных результатов обусловлено использованием разных по природе и физическим параметрам растворителей, применяемых для изготовления электролитов. Тем не менее имеется возможность увеличения температурного интервала электролита Э2 в области низких температур путем внедрения добавок, снижающих температуру замерзания электролита.

Таким образом, были получены электролиты, пригодные для разработки серии АОЭК, работающих в расширенном температурном диапазоне от минус 40°C (минус 65°C) до +150°C. Результаты работы будут использованы в дальнейшей работе при разработке серийных изделий.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Каменский М.А., Попов А.Ю., Елисеева С.Н., Кондратьев В.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
kamenskiim689@gmail.com

В настоящее время активно развивается направление, нацеленное на изучение и дальнейшую разработку пост-литиевых источников тока, которые отличаются большей степенью безопасности, наличием более доступного сырья и, как следствие, дешевизной. Среди таких систем водные цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) представляют интерес для дальнейшего промышленного их применения в сфере стационарных источников для хранения энергии за счет высокой гравиметрической и объемной емкости цинкового анода, широкой распространенности природных ресурсов, возможности использования водных электролитов и низкой стоимости. В качестве катодных материалов одними из наиболее перспективных являются соединения марганца, в частности, оксида марганца MnO_2 ввиду высокого потенциала окисления среди других катодных материалов для водных ЦИА, низкой стоимости и простоты синтеза. Тем не менее, образующийся в ходе редокс-перехода ион Mn^{3+} склонен к диспропорционированию в растворах электролитов ввиду искаженной геометрии, что ведет к постепенному растворению катодного материала в ходе циклирования. Кроме того, к проблемам катодов на основе MnO_2 относят недостаточно высокую электронную проводимость [1].

В данном докладе будут рассмотрены две стратегии по модификации свойств катодов на основе MnO_2 : создание материалов с разной степенью кристалличности и добавление в состав катода проводящей добавки.

Были изучены электрохимические свойства катодных материалов на основе диоксида марганца со слоистой структурой (или $\delta\text{-MnO}_2$) в зависимости от условий синтеза исходного материала, а также в присутствии проводящих добавок. В частности, сопоставлены свойства катодных материалов, полученных гидротермальным методом по двум различным реакциям (взаимодействие между перманганатом калия и сульфатом марганца и гидротермальная обработка раствора KMnO_4). Также было рассмотрено влияние добавки проводящего полимера поли(3,4-этилендиокситиофена) и его водной дисперсии с полистиролсульфонатом на такие свойства, как удельная емкость и стабильность катодных материалов.

Немаловажным аспектом в изучении свойств ячеек Zn//MnO_2 является механизм электрохимических реакций, который в настоящее время является дискуссионным. В настоящее время выделяют до четырех вариантов возможного описания механизмов: обратимая интеркаляция ионов Zn^{2+} или H^+ по отдельности, совместная интеркаляция Zn^{2+} и H^+ , обратимое осаждение/растворение MnO_2 в ходе заряд/разряда [2]. Было рассмотрено влияние состава водного электролита на электрохимический отклик катодов на основе MnO_2 в отсутствие металлического цинка.

Список литературы:

1. Zhang Z. et al. Issues and opportunities of manganese-based materials for enhanced Zn-ion storage performances // J. Energy Storage. 2022. Vol. 45. P. 103729.
2. Xue T., Fan H.J. From aqueous Zn-ion battery to Zn- MnO_2 flow battery: A brief story // J. Energy Chem., 2021. Vol. 54. P. 194–201.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ АЗОТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ГРАФЕНЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Кисленко В.А.^{1,2}, Павлов С.В.¹, Кисленко С.А.¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

sergey.v.pavlov@phystech.edu

Работа посвящена исследованию электрокаталитического эффекта азотных примесей в графене на реакцию восстановления кислорода (РВК). Использовался подход в рамках теории функционала электронной плотности в большом каноническом ансамбле (GC DFT), объединенной с моделью неявного водного электролита CANDLE [1]. Такое рассмотрение позволило самосогласованно моделировать систему графеновый электрод – реагент в электролите при заданном электрохимическом потенциале. Использовался программный пакет JDFTx [2].

Рассматривался диапазон потенциалов от -0.8 до +1.0 В относительно стандартного водородного электрода (SHE). В работе показано, что хемосорбированная молекула кислорода имеет различную геометрию при различных потенциалах. Так при больших потенциалах (> 0 В vs SHE и > -0.2 В vs SHE в случае графитового и пиридинового азота соответственно) энергетическая конфигурация с двумя химическими связями демонстрирует меньшую энергию, чем с одной. В случае сильно отрицательных потенциалов, наиболее выгодной конфигурацией является O_2 , связанный одним кислородом с углеродом графена.

Такое потенциал-зависимое положение хемосорбированного кислорода оказывает серьезное влияние на энергетический профиль РВК, уменьшая ΔG для реакции хемосорбции O_2 . При этом, для чистого графена данный эффект не наблюдается, так как стабильная конфигурация с одной химической связью O-C не была обнаружена во всем исследуемом диапазоне потенциалов. Добавление атома азота способно существенно снизить как ΔG реакции хемосорбции кислорода, так и ΔG всех остальных реакций, что объясняет электрокаталитическую активность N-допированных графенов в рамках РВК.

Также обнаружено, что пока наиболее выгодным положением остается кислород, связанный двумя химическими связями, зависимость ΔG данной реакции меняется от потенциала слабо. В то же время, кислород, имеющий одну химическую связь с графеном демонстрирует сильные электрон-акцепторные свойства и стягивает на себя заряд, практически равный одному электрону, становясь супероксид анионом O_2^- . Это приводит к тому, что отношение количества электронов, приходящих из внешней цепи во время РВК, для первой и второй реакции смещается в сторону первой, обеспечивая гораздо более сильную зависимость от потенциала. Данный эффект может быть смоделирован только при использовании GC DFT, чего не предполагает стандартный метод Норскова [3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00535).

1. R. Sundararaman and W. A. Goddard, "The charge-asymmetric nonlocally determined local-electric (CANDLE) solvation model," J Chem Phys, vol. 142, no. 6, p. 064107, Feb. 2015, doi: 10.1063/1.4907731.
2. R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, K. A. Schwarz, D. Gunceler, Y. Ozhables, and T. A. Arias, "JDFTx: Software for joint density-functional theory," SoftwareX, vol. 6, pp. 278–284, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.softx.2017.10.006.
3. J. K. Nørskov et al., "Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode," J Phys Chem B, vol. 108, no. 46, pp. 17886–17892, Nov. 2004, doi: 10.1021/jp047349j.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЯДА СУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ *d*-МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кованова М.А., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mariia.a.kovanova@gmail.com

Вольтамперометрические сенсоры и сенсорные системы на основе модифицированных электродов широко применяются для решения различных задач, таких как установление состава и оценка качества жидких лекарственных форм, напитков, масел, технических жидкостей и др. Для получения таких электродов на поверхность токопроводящих материалов наносят химические соединения или полимерные пленки, которые существенным образом изменяют способность электродов к вольтамперометрическому отклику. В настоящее время в литературе представлено множество различных модификаторов [1,2], что затрудняет выбор оптимальных, а также организацию их специализированного производства в промышленных масштабах. Особое место в группе таких веществ занимают координационные соединения с тетрапиррольными лигандами, в частности металлокомплексы фталоцианинов с *d*-элементами.

В представленной работе разработаны и изучены способы модификации рабочей поверхности твердых индикаторных электродов (Au, Pt, углеситалл) водорастворимыми сульфозамещенными фталоцианинидами *d*-металлов (Co, Ni и Cu) с целью увеличения воспроизводимости аналитического сигнала. С использованием метода циклической вольтамперометрии и атомно-силовой микроскопии изучены морфология поверхности модифицированных электродов, электрохимические характеристики сенсоров, установлены природа электродных процессов и оптимальные параметры регистрации аналитических сигналов.

Выполнены исследования каталитической активности комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) в реакции окисления гидроксид-иона до молекулярного кислорода в среде фосфатно-щелочного буферного раствора. Установлено, что Au-электроды, модифицированные комплексами кобальта и никеля, проявили высокую каталитическую активность по отношению к гидроксид-ионам, в то время как комплекс меди оказался неэффективным модификатором. В работе предпринята попытка объяснения результатов с позиции электронного строения ионов-комплексобразователей. Изучение процесса электрокаталитического окисления гидроксид-ионов открывает новые перспективы для его аналитического применения, например, при разработке датчиков для точного и надежного контроля концентрации кислорода в производственных процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-73-10158. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы:

1. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. М.: Лаборатория знаний. 2020. 419 с. ISBN 978-5-00101-723-3
2. Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И., Березин Д.Б. и др. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. URSS. 2019. 848 с. ISBN 978-5-9710-6952-2

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В₆ НА ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА(II)

Кованова М.А., Постнов А.С., Ваишурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mariia.a.kovanova@gmail.com

Известно, что наиболее стабильной формой витамина В₆ является пиридоксин, что обуславливает ее применение в лечении и профилактике ряда заболеваний. Однако, кроме пиридоксина, витамин В₆ может существовать в виде пиридоксаль, пиридоксамина и соответствующих форм 5-фосфатных производных, образующихся в организме в процессе метаболизма (рисунок). В настоящее время в аналитической химии существует проблема экспрессного, селективного и чувствительного определения витамина В₆. В этой связи большой интерес представляют электрохимические методы, использующие разнообразные модифицированные электроды, в том числе электроды, модифицированные тетрапиерольными макрогетероциклическими соединениями.

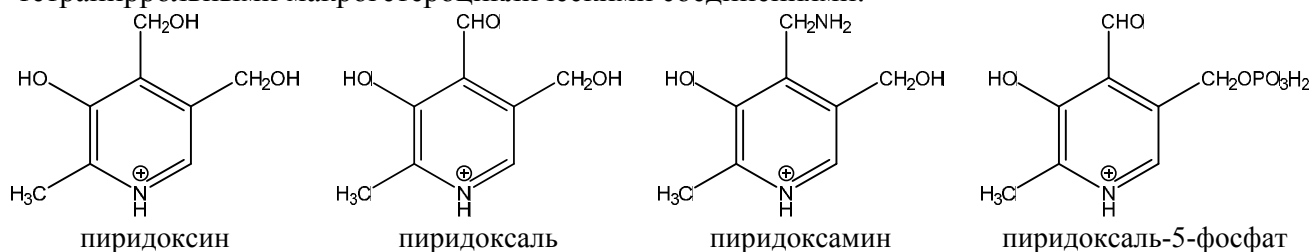


Рисунок. Структурные формулы метаболитов витамина В₆.

Целью настоящей работы является оценка возможности применения платинового электрода, модифицированного сульфозамещенными производными фталоцианината кобальта(II), для количественного определения витамина В₆ в лекарственных препаратах.

В работе был использован Pt-электрод, представляющий собой белый тефлоновый стержень с площадью торцевой рабочей поверхности $\sim 0,77 \text{ мм}^2$. Нанесение модификатора осуществляли: 1) электроосаждением металлокомплекса путем многократного циклирования потенциала в $\sim 10^{-3} \text{ М}$ растворе металлокомплекса на фоне $0,1 \text{ М}$ тетрабутиламмония перхлората в течение 30 минут со скоростью развертки 100 мВ/сек (электрохимическая ячейка содержала хлоридсеребряный электрод сравнения ($3,5 \text{ М KCl}$) и вспомогательный электрод из платиновой проволоки, диаметром 1 мм); 2) посредством сил адсорбции из насыщенного раствора металлокомплекса в серной кислоте. С помощью атомно-силовой микроскопии изучены морфология поверхности и элементный состав модифицированных электродов.

Определены оптимальные условия получения аналитического сигнала. Дано теоретическое обоснование механизма окисления витамина В₆ на химически модифицированном электроде. Сделано предположение, что процесс отвечает СЕ механизму.

Из результатов, представленных в докладе, следует, что предлагаемый вольтамперометрический метод с модифицированным платиновым электродом обладает хорошей точностью определения витамина В₆ в реальных объектах и может быть использован в анализе фармпрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЛАВА Pd-Ni С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

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

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
kocherginvk@yandex.ru

Реакция восстановления кислорода (РВК) играет важную роль в различных устройствах преобразования и хранения энергии. В настоящее время в качестве катализаторов РВК в основном используют Pt и металлы платиновой группы из-за их высокой электрокаталитической активности, однако ряд недостатков, главными из которых являются высокая стоимость и низкая эксплуатационная стабильность, ограничивает их широкое применение. Одним из перспективных подходов к решению проблемы создания бесплатиновых катализаторов является разработка композитных материалов на основе графеновых структур (ГС), допированных различными *p*-элементами, с нанесёнными на их поверхность наночастицами металлов или их оксидов. Кроме этого известно, что катализаторы на основе Pd проявляют высокую активность в РВК как в щелочной, так и в кислой среде, при этом демонстрируя долговременную стабильность. Важно отметить, что комбинация Pd с другими металлами (Ni, Co, Cu) зачастую приводит не только к удешевлению, но и к повышению активности и стабильности итогового материала. В частности, по данным [1] наночастицы сплава Pd-Ni демонстрируют высокую каталитическую активность и стабильность в РВК. В настоящее время для синтеза подобных материалов все чаще используют электрохимические методы, основным преимуществом которых являются простота и удобство наряду с возможностью синтезировать нанокompозиты с достаточно четко определенными размерами, формой и заданной структурой. В данной работе в результате одностадийного процесса был синтезирован нанокompозит допированных атомами азота ГС, поверхность которых была декорирована наночастицами Pd-Ni.

Синтез осуществляли в результате плазмoeлектрохимического расщепления графита и сплава Pd-Ni (твёрдый раствор с равными ат. % компонентов) в 1М NaOH + 1М NaNO₃ + 0.01М меламина путем подачи импульсов высокого напряжения (70 В). Полученные нанокompозиты были подробно исследованы с привлечением элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, UV-VIS-NIR-спектроскопии, РФЭС. Также методом вращающегося дискового электрода в растворе 0.1М КОН были определены параметры РВК, а также проведены сравнительные исследования стабильности синтезированного и коммерческого платиносодержащего катализаторов. Показано, что на полученном нами катализаторе происходит 4-х электронное восстановление кислорода в области низких перенапряжений при более высокой, чем у Pt/C временной стабильности.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых катализаторов РВК на основе композитов углеродных наноструктур путём совместного плазмoeлектрохимического расщепления графита и соответствующего сплава.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

1. Hosseini, M.G. et al. Pd-Ni nanoparticle supported on reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes as electrocatalyst for oxygen reduction reaction // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2018, 26(10), 675-687.

ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

***Кочергин В.К., Манжос Р.А., Комарова Н.С., Приходченко Т.Р.,
Коткин А.С., Кривенко А.Г.***

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
kocherginvk@yandex.ru

В настоящее время основным направлением исследований, связанных с энергетикой, является поиск и создание новых эффективных и экологически приемлемых источников энергии. В частности, во многих приложениях в качестве топлива требуется водород высокой чистоты, который может быть получен электролизом воды. В связи с этим активно разрабатываются эффективные и долговечные электрокатализаторы реакций выделения водорода (РВВ) и кислорода (РВК). Несмотря на то, что Pt и $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ являются эталонными катализаторами для РВВ и РВК, соответственно, их высокая стоимость и ограниченность природных ресурсов препятствуют широкомасштабному внедрению. Перспективной заменой таким катализаторам могут стать графен-фосфореновые наноконпозиты, декорированные атомами переходных металлов. Фосфорен является продуктом расщепления чёрного фосфора (ЧФ) на моноатомные слои и по своей структуре напоминает графен. Неподелённая электронная пара фосфорена может служить активным центром РВВ, однако в то же время это может обуславливать низкую стабильность и долговечность таких материалов. Предполагается, что декорирование поверхности фосфорена атомами переходных металлов, а также последующее создание наноконпозитов с графеновыми структурами, допированными атомами азота, существенно улучшит электрокаталитические и ресурсные характеристики итогового материала. В настоящей работе представлен синтез графен-фосфореновых структур, декорированных атомами кобальта, и исследована их каталитическая активность в реакции выделения водорода.

Расщепление ЧФ проводили в деаэрированном электролите путём наложения катодного потенциала (2–15 В) в течение 3–90 мин относительно графитового противоилектрода. Электролитом служил раствор 0.025М Bu_4NPF_6 + 0.005М CoCl_2 в диметилформамиде с добавлением различных количеств малослойных графеновых структур (МГС), допированных атомами азота, которые были синтезированы методом плазмозлектрохимического расщепления графита. Далее полученную суспензию подвергали слабому ультразвуковому воздействию в течение ~3 мин, после чего промывали от следов электролита, и диспергировали в воде. В итоге были получены суспензии каталитического материала с концентрацией ~1 мг/мл и различным соотношением графеновых и фосфореновых частиц.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии содержание Со на поверхности графен-фосфореновых структур составило около 1 ат. %. Активность синтезированных катализаторов в РВВ исследовали методом вращающегося дискового электрода в растворе 0.1М КОН. Показано, что наилучшими электрокаталитическими характеристиками обладает образец с массовой концентрацией МГС (10%). Установлено, что полученные катализаторы демонстрируют повышенную стабильность по сравнению с чисто фосфореновыми структурами.

Таким образом, в работе получены графен-фосфореновые структуры, декорированные атомами кобальта, которые проявляют высокую каталитическую активность в РВВ и обладают повышенной стабильностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00774) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРМЕТАНОВ ДО C2-ПРОДУКТОВ

Кроткова Е.А., Дмитриева А.П., Кривошапкина Е.Ф.

Национальный исследовательский университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия
katerina3098@gmail.com

Дихлорметан, широко использующийся в качестве растворителя лаков и красок и технологического растворителя в химической и фармацевтической промышленности, является одним из загрязнителей воды. Растворённый в воде дихлорметан представляет опасность для водных организмов, является потенциальным канцерогеном для человека, нарушает функции печени и почек. Дихлорметан, попавший в атмосферу, может вносить вклад в разрушение озонового слоя. Традиционные методы очистки воды от дихлорметана имеют свои ограничения. Так, при использовании адсорбции для очистки воды от дихлорметана требуется многократная регенерация и частичная замена адсорбента. Использование электрохимического подхода для очистки воды от дихлорметана позволяет обеспечить полное удаление загрязнителя даже при низких концентрациях. Более того, электровосстановление дихлорметана позволяет получить газы этан и этилен, применяющиеся для получения множества органических соединений.

Целью данной работы является определение оптимальных условий электрохимического восстановления дихлорметана до этана и этилена. Реакцию проводили в разделённой анионообменной мембраной Н-ячейке; в протонной и апротонной средах; в качестве материала рабочего электрода было выбрано серебро. Концентрации продуктов реакции электровосстановления были определены методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией с помощью хроматографа Agilent 7890b. Варьировались следующие параметры: поверхность электрода, растворитель, концентрация дихлорметана, концентрация электролита. Были подобраны условия, обеспечивающие значительную фарадеевскую эффективность образования C2-продуктов. Для повышения эффективности целевой реакции была подобрана методика синтеза серебряных наночастиц и получены наномодифицированные серебряные электроды.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0002 в рамках национального проекта «Наука и университеты».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИОНОГЕЛЯ BMImDCA-SiO₂

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
nkydo@mail.ru

Ионогели (ИГ) - композитные материалы, одним из компонентов которых являются ионные жидкости (ИЖ, низкотемпературные расплавы органических солей), внедренные в непроводящую полимерную органическую, либо неорганическую (оксидную) матрицу. ИГ с неорганической матрицей имеют ионную проводимость и термическую устойчивость, сопоставимую с таковой у индивидуальных ИЖ.

В данной работе изучено влияние концентрации гелирующей добавки (SiO₂, аэросил) на ионную проводимость (κ) и электрохимическую устойчивость («электрохимическое окно», ЭХО) ИГ на основе ионной жидкости - дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImDCA, Sigma-Aldrich, >97 %, содержание примеси воды 0.11 масс. %). Измерения проводимости ИЖ и ИГ проводили в диапазоне температур от -40 до +80 °C, ЭХО измерено при температуре 25±1 °C, концентрация SiO₂ в ИГ составляла 5.5, 6.5, 7.1 и 8.0 масс. %.

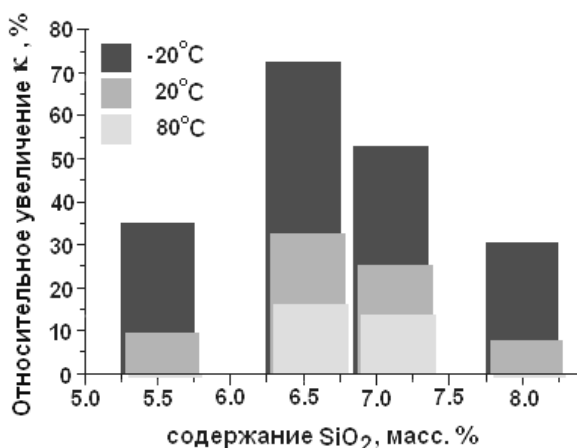


Рис. - Относительное увеличение ионной проводимости ионогеля BMImDCA - SiO₂ при разлчном содержании гелирующей добавки

Установлено, что BMImDCA при температурах ниже -20 °C замерзает, ионная проводимость соли резко снижается. Композит, содержащий SiO₂, имеет достаточно высокую проводимость даже при более отрицательных температурах (не ниже 0.035 См·м⁻¹ при -40 °C). На рисунке показано, что в исследованном диапазоне температур и концентраций SiO₂ ионная проводимость ионогелей существенно выше, чем у индивидуальной ионной жидкости, и в наибольшей степени это различие выражено при отрицательных температурах.

Температурные зависимости ионной проводимости в координатах Аррениуса для всех исследованных систем имеют перегиб в области перехода от обычных к отрицательным температурам, при этом могут быть выделены два линейных участка ($R^2 = 0.998$), соответствующие температурным диапазонам 30÷80 и (-10)÷(-40) °C. Значения эффективной энергии активации проводимости ИЖ и ИГ близки, и составляют 19-20 и 39-41 кДж·моль⁻¹ соответственно в области положительных и отрицательных температур.

Электрохимическая устойчивость ИЖ и ИГ оценивали методом циклической вольтамперометрии на Pt электродах при температуре 25 °C, скорость развертки потенциала 5 мВ·с⁻¹. «Электрохимическое окно» BMImDCA (3.6 В) при введении SiO₂ постепенно расширяется и достигает 4 В (8 масс. % аэросила).

Таким образом, изучаемые композитные электролиты имеют ряд эксплуатационных преимуществ по сравнению с индивидуальной ИЖ, в частности, нетекучесть, расширенный температурный диапазон применения по параметру κ , более высокая электрохимическая устойчивость.

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКТА- И ТЕТРАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА

Кулев В.А., Березина Н.М., Базанов М.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
НИИ макротетрациклических соединений, Иваново, Россия,
E-mail: sky_berezina@rambler.ru

Изучение электрохимического поведения веществ очень востребовано для промышленности, поскольку полученные результаты позволят модернизировать производственный процесс путём создания материалов, селективно ускоряющих протекание необходимых превращений, которые легко контролировать.

Перспективными соединениями для электрокатализа являются металлокомплексы, содержащие в качестве лигандов органические макромолекулы с расширенной системой сопряжения, которая позволяет стабилизировать переходные состояния металла. К данной группе соединений можно отнести металлокомплексы порфиринового ряда, в том числе и исследуемые нами периферически замещённые *окта*- и *тетра*карбоксифталоцианинаты переходных металлов IV периода.

Целевые фталоцианинаты синтезированы из пиромеллитового и тримеллитового ангидридов мочевиным методом. Выделены и очищены путём многократного растворения в водно-щелочном растворе и осаждения раствором хлороводорода.

С целью установления активности данных комплексов были получены вольтамперометрические зависимости в 0.1 М растворе КОН при 298 К в атмосфере аргона и молекулярного кислорода в интервале потенциалов от 0.5 до -1.5 В и скоростях сканирования от 0.005 до 0.100 В·с⁻¹. Каталитические композиции включали углерод технический элементный, фторопласт и исследуемый комплекс в соотношении 7:2:1.

Установлено, что фталоцианинаты имеют схожее электрохимическое поведение. На *I*, *E* – зависимостях зафиксированы: один процесс окисления иона кобальта, а также две стадии электровосстановления фталоцианина. Значения потенциалов наблюдаемых электрохимических процессов очень слабо зависят от количества функциональных заместителей металлофталоцианинов. Электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода *тетра*замещённых фталоцианинов CoPc(4-COOH)₄ выше по сравнению с CoPc(4-COOH)₈.

Также исследована каталитическая активность целевых комплексов в составе металлоорганического каркасного соединения путём проведения гетерогенно-каталитической реакции окисления 4-*трет*-бутилпирокатехина кислородом воздуха. В ходе исследования, был обнаружен аномальный рост активности материала при температуре 50⁰С.

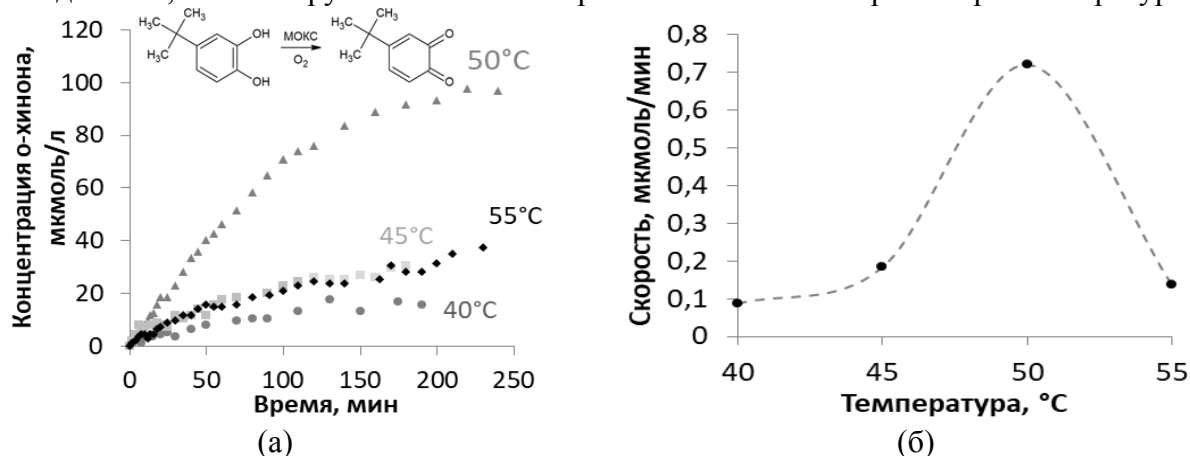


Рис. Накопление продукта (а) и зависимость скорости реакции от температуры (б) гетерогенно-каталитического окисления пирокатехина в среде этанола

ЭЛЕКТРОННО-ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Левин О. В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет

o.levin@spbu.ru

Аккумуляторы - важные компоненты в различных технологиях. Современные литий-ионные аккумуляторы достаточно эффективно удовлетворяют потребности заказчиков в различных областях науки и техники, однако даже они имеют некоторые недостатки, такие как ограниченность ресурсов ископаемых материалов, использующихся при их производстве, ограничения по работе при низких температурах и пожаропасность. Поэтому в последнее время активно исследуются аккумуляторы с полимерными электродными материалами, содержащими стабильные радикалы. Производительность этих систем пока отстает от литий-ионных аккумуляторов. Чтобы улучшить эффективность органических аккумуляторов, необходимо понимать процессы зарядки и разрядки на молекулярном уровне. В этом помогают методы магнитного резонанса, которые могут быть использованы для выяснения окислительно-восстановительных реакций в аккумуляторах. В данном докладе будут рассмотрены методологические разработки, которые могут помочь разрабатывать индивидуальные спин-чувствительные методы исследования органических радикальных батарей. Описанные количественные эксперименты и эксперименты по импульсному электронному парамагнитному резонансу позволяют идентифицировать механизмы деградации аккумуляторов и процессы, ограничивающие транспорт заряда, что способствует повышению эффективности разработки экологически чистых альтернатив литий-ионным батареям.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-43-04414.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ГЕРМАНИЙ (М-Гр (80))

Леонтьев Н.А.,^{1,2} Шибяев Б.А.,¹ Лихачева И.Е.,¹ Курдогло Е.Д.,¹ Шеханов Р.Ф.²

¹Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «ИСТОК» имени Шокина», Фрязино, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kolik_1993@mail.ru

В данной работе исследованы различные условия электроосаждения сплава медь-германий с целью получения покрытий с температурой плавления близкой к электролитическому припою золотом. Согласно диаграмме состояния двухкомпонентных систем меди и германия, сплав медь-германий с содержанием германия 20% является оптимальным для проведения совместной пайки систем, включающих в себя припой золота.

Для электролитического осаждения сплава медь-германий был выбран цианистый электролит из-за его надежности, простоты приготовления и эксплуатации. Опыты проводили в электрохимической ячейке при комнатной температуре. В качестве катода использовали образцы из меди. В качестве анодов использовали платину. Определение содержания меди и германия в сплаве осуществляли электрохимическим методом. Контроль состава электролита проводили титриметрическим и электрохимическим методами.

В ходе работы была исследована возможность получения электролитическим способом из цианистого электролита сплава медь-германий (с содержанием германия в сплаве 20%) и определены влияния концентраций компонентов на состав сплава. При анализе концентраций компонентов, входящих в состав электролита установлено их влияние на состав сплава. Процентное содержание германия в сплаве полностью определяется содержанием окиси германия в электролите, изменение концентрации других реагентов значительного влияние не оказывает.

Получены зависимости скорости осаждения сплава и катодного выхода по току от плотности тока, в интервале плотности тока от 0,5 до 3 А/дм² с шагом 0,5 А/дм². Оптимальная плотность тока составляет 1 А/дм², скоростью осаждения 8-9 мкм/ч.

Исследование возможности непосредственного нанесения покрытия медь-германий, толщиной 3 мкм и контроль прочности сцепления методом нагрева, изгиба и риска, согласно п.5.9 ГОСТ 9.302-88 производили на различных подложках, таких как нелегированная и нержавеющая сталь, никель и его сплавы, медь и его сплавы, молибден.

Частным случаем применения покрытия сплавом медь-германий стало покрытие им колец из чистой меди, входящих в состав замедляющей системы лампы бегущей волны 3-мм диапазона длин волн, для соединения секций замедляющей системы с волноводами.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДОПИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДОПАМИНА

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

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
rmanzhos@yandex.ru

Допированный бором алмаз (ДБА) широко обсуждается в мировой литературе как электродный материал для электрохимических сенсоров. Очевидным необходимым требованием к таким материалам является максимально широкая область идеальной поляризуемости, высокая электронная проводимость, минимальная двойнослойная ёмкость, биосовместимость. В наибольшей степени этим свойствам соответствуют различные варианты ДБА-электродов. В частности, для сильно легированного бором алмаза с концентрацией бора $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ «электрохимическое» окно составляет около 3.2 В в водном электролите, 4.6 В в органических растворах и 4.9 В в ионных жидкостях. Однако недостатком ДБА-электродов является относительно низкая электрохимическая активность, что приводит к разработке большого количества физических, химических и электрохимических способов модификации алмазных электродов. В данной работе было изучено влияние плазмоэлектрохимической обработки поверхности ДБА-электрода на кинетику необратимых электродных реакций на примере аскорбиновой кислоты (АК) и допамина.

Электроды для исследований представляли собой плёнку ДБА толщиной 10–20 мкм, нанесённую на кремниевую подложку. Содержание бора по данным EDX-микроанализа составляло ~3 ат.%. Модификация электродов производилась в двухэлектродной термостатируемой ячейке путём наложения 5 импульсов напряжения амплитудой –150 В длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс в растворе 1 М Na_2SO_4 [1]. Проведены измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) на исходном и модифицированном ДБА-электродах в растворах 0.1 М Na_2SO_4 , содержащих различные количества АК или допамина. Плазмоэлектрохимическое воздействие приводило как к увеличению тока пика окисления АК, так и к его смещению в область более катодных потенциалов – уменьшению перенапряжения на ~200 мВ. Зависимость величины тока пика окисления АК от её концентрации является линейной вплоть до 10 мМ, а предел обнаружения аскорбиновой кислоты составляет 0.1 мМ. К сожалению, при исследовании растворов допамина не было обнаружено значимого изменения ЦВА: для обработанного ДБА-электрода смещение пика окисления допамина в сторону отрицательных потенциалов не превышало 20–30 мВ, а величина тока окисления практически не изменялась. При этом существенным мешающим фактором была блокировка электрода вследствие адсорбции допамина и/или продуктов его окисления. Это приводило к необходимости проведения электрохимической очистки электрода путём его выдержки при –2 В после регистрации каждой вольтамперограммы. Пороговое значение определяемой концентрации допамина находится в пределах 0.2–0.3 мМ при верхней границе измеряемых концентраций 4 мМ. Наблюдаемый для АК и допамина эффект обработки электрода можно объяснить как изменением морфологии поверхности ДБА при плазменной модификации так и функционализацией поверхности ДБА кислородсодержащими группами, что в совокупности оказывает различное влияние на кинетику рассматриваемых электродных реакций.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

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

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЁРНОГО ФОСФОРА НИЗКОВОЛЬТНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ. ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАФЕН- ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АТОМАМИ КОБАЛЬТА

*Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К.,
Приходченко Т.Р., Кривенко А.Г.*

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
rmanzhos@yandex.ru

В связи с развитием “зелёной” энергетики большой интерес вызывает водород, как самый чистый вид топлива, который в перспективе позволит заменить ископаемое горючее. Также водород используется как сырьё в различных химических производствах, например, синтезе аммиака, для очистки металлов, а также при производстве полупроводников. Следует отметить, что в последнем случае необходим водород высокой чистоты, которую можно достичь только используя электролиз воды для получения водорода. В этом случае реакция выделения водорода (РВВ) требует экономичных и эффективных электрокатализаторов для повышения энергоэффективности. Поиск новых катализаторов РВВ, не содержащих металлов платиновой группы, является актуальной задачей, для решения которой могут быть использованы фосфореновые структуры, электрокаталитические характеристики которых могут быть значительно улучшены путём допирования или функционализации. В данной работе с использованием низковольтных импульсов были получены композиты фосфореновых структур, декорированных атомами кобальта, с допированными азотом малослойными графеновыми структурами и исследована их каталитическая активность в РВВ.

Синтез катализаторов проводили в несколько стадий. Сначала получали допированные атомами азота малослойные графеновые структуры (N-МГС) в растворе 1 М NaNO_3 + 0.01 меламина в результате плазмoeлектрохимического расщепления графита путём подачи на электроды импульсов напряжения чередующейся полярности амплитудой 300 В/–180 В. Затем промытые N-МГС перемещали в другой раствор и в нём проводили расщепление чёрного фосфора (ЧФ) при подаче импульсов напряжения –0.5 В/–2 В. Были испытаны два принципиально отличающихся по составу электролита: водный (0.3 М Na_2SO_4 + 0.005 М CoSO_4) и неводный (0.025 М Bu_4NPF_6 + 0.005 М CoCl_2 в ДМФА). Контрольные эксперименты проводились в растворах, не содержащих соли кобальта. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и EDX-анализа использование меламина в качестве добавки к раствору для расщепления графита позволило получить МГС с высокой степенью допирования атомами азота (до 6 ат. %), а расщепление чёрного фосфора в Со-содержащих растворах способствовало образованию фосфореновых структур, декорированных атомами кобальта (~1 ат. % Со). Оценку каталитической активности полученных композитов в РВВ проводили на установке с вращающимся дисковым электродом в 0.1 М КОН. Установлено, что графен-фосфореновые структуры не обладают значительной каталитической активностью с характерным перенапряжением (η) ~0.67 В при плотности тока 10 mA/cm^2 (ср. $\eta \approx 1.05$ В для стеклоглерода), а декорирование фосфореновых структур атомами кобальта приводит к снижению η до ~0.6 В. При этом катализаторы показывают достаточную стабильность в течение 100 циклов развёртки потенциала в интервале от –800 до –1600 мВ.

Таким образом, низковольтным расщеплением чёрного фосфора в различных по составу растворах были получены графен-фосфореновые структуры, декорированные атомами Со. Показано, что комбинирование фосфореновых структур с атомами кобальта приводит к увеличению их каталитической активности в РВВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00774) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ЦИКЛОБИС(ПАРАКВАТ-*п*-ФЕНИЛЕН) - МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Насретдинова Г. Р.¹, Фазлеева Р.Р.¹, Янилкин А.В.², Губайдуллин А.Т.¹, Сираева Э.Т.³,
Мансурова Э.Э.¹, Зиганшина А.Ю.¹, Янилкин В.В.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

³Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия
rezeda.fazleeva@iopc.ru

Дизайн и синтез новых типов нанокомпозитов наночастиц металлов (НЧ-М) является актуальной задачей для мировой науки, направленной на получение уникальных материалов с принципиально новыми качествами. Как известно, свойства нанокомпозита зависят не только от свойств каждого индивидуального компонента, но и от морфологических и межфазных характеристик, возникающих в результате комбинации и синергии различных материалов.

Мы предлагаем синтез нового типа органо-неорганического нанокомпозита наночастиц металла с электроноакцепторными макроциклическими соединениями. Идея заключается в том, что НЧ-М является электронодонорной частицей, и высока вероятность связывания ее в полости макроцикла за счет донорно-акцепторного взаимодействия с электроноакцепторными фрагментами макроцикла.

В данной работе представлены результаты исследований по получению комплекса циклобис(паракват-*п*-фенилена) СВРQT⁴⁺ с НЧ-Ag. Было показано, что при СВРQT⁴⁺ - медиаторном электросинтезе в присутствии стабилизатора ПВП происходит образование заметного количества НЧ-Ag, имеющих форму плоского треугольника, шестиугольника, наряду с частицами квази-сферической формы. В результате электросинтеза в присутствии наноцеллюлозы (НЦ) и поли(N-винилпирролидона) (ПВП) образуются крупные НЧ-Ag квази-сферической, а также кубической, тетраэдрической и стержневидной формы.

Каталитическая активность НЧ-Ag, полученных в результате СВРQT⁴⁺ - медиаторного крайне низка в тестовой реакции восстановления *п*-нитрофенола. Причиной этого является: (i) крупный размер НЧ-Ag; (ii) агрегация НЧ-Ag; (iii) покрытие поверхности металла стабилизатором ПВП и макроциклом.

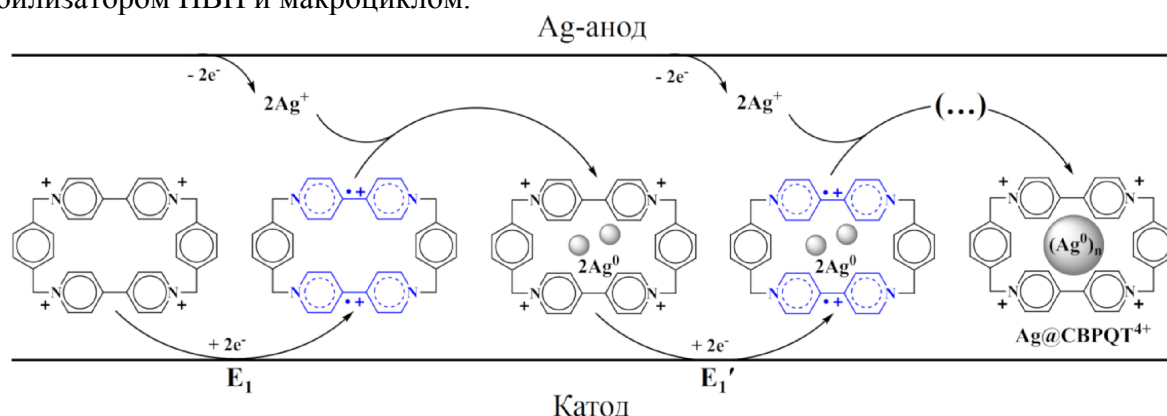


Схема. Предполагаемая схема СВРQT⁴⁺ - медиаторного электросинтеза нанокомпозита Ag@СВРQT⁴⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-23-00122.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХОБСЛУЖИВАНИЯ И КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Нечаев А.В., Степанов С.В., Микерин А.А., Волков С.С.

Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия
andrey.nechaev.8388@mail.ru

Целью данной работы являлся анализ оперативного ресурса стартерных аккумуляторных батарей и разработка принципов автоматизации технического обслуживания и контроля состояния свинцово-кислотных стартерных аккумуляторных батарей в процессе эксплуатации в полевых условиях. Основной характеристикой изделий оборонной техники является надежность, наряду с характеристиками целевого назначения. В военной автомобильной технике и в летательных аппаратах наибольшее число отказов приходится на стартерные аккумуляторные батареи. Основным их назначением является электрическое обеспечение пуска двигателя внутреннего сгорания (двс) при любых внешних условиях, включая условия крайнего Севера и субтропиков [1]. Роль стартерной батареи особенно критична на транспортной технике, являющейся участником колонны, а также на единичных летательном аппарате или гусеничной технике, выполняющих часть общей оперативной задачи. Очевидно, что отказ одной батареи в обоих случаях может кардинально изменять весь характер запланированных действий большого масштаба. Поэтому особое внимание уделяется подготовке батарей. Подготовленная батарея должна быть заряжена на 100%, что требует выполнение технологической процедуры в течение 10 часов, а также обеспечение гарантии полной заряженности, что требует ещё 20 часов в стационарных условиях [2]. При этом выполнение всего цикла работ, включающего выполнения сотен разнообразных действий, осуществляется вручную. Кроме того, заряженная батарея, как и все химические источники тока, разряжается со скоростью около 7-10 % в месяц при допустимом уровне разряженности 25% (зимой). Анализ показал, что для стартерных батарей есть два критических тока: номинальный ток разряда - заряда, равный $0.1 C_{10}$ – где C_{10} – номинальная зарядовая емкость батареи и ток полного торможения (ток пуска двигателя внутреннего сгорания), который в 40-50 раз больше номинального тока. При этом зарядовая емкость батареи снижается во столько же раз и оказывается сравнимой с количеством заряда для 4-5 пусков в номинальном состоянии электродвигателя и двс, что уже не гарантирует пуск двс даже при полной заряженности. При номинальной зарядовой емкости 190 А-час наиболее распространенной батареи в оборонной технике 6СТ-190 в режиме пуска двс при токоотборе 800-500 А ее емкость снижается до 20 А-час, что равно заряду для трех номинальных порций пуска, гарантируемых по регламенту. Поэтому в совершенствовании режимов эксплуатации и технического обслуживания стартерных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей транспортных средств автомобильных колонн решаются три задачи: увеличение зарядоотдачи батареи при большом токоотборе, снижение саморазряда аккумуляторов, находящихся в ждущем режиме, автоматизация контроля состояния и сокращение времени подготовки батареи к работе. Из практики эксплуатации батарей известно, что до настоящего времени остается большой ресурс использования для решения таких задач возможностей управления физико-химическими процессами энергоотдачи аккумуляторов, токообразующими поверхностными электрохимическими реакциями, электрокинетическими процессами в капиллярных пространствах электродов и сепараторов. Для автоматизации процессов техобслуживания разработаны устройства, обеспечивающие контроль состояния батарей в процессе эксплуатации. По результатам исследования закономерностей гидростатических и динамических процессов в растворе электролита определены пути уменьшения затрат времени на зарядку аккумуляторов и возможности компенсации саморазряда в полевых условиях

1 Руководство по свинцовым аккумуляторным батареям. - М.: Воениздат, 1983. – 183 с.

2. Автотехническое обеспечение войск и воинские автомобильные перевозки. – Москва : ФГОУ ВПО МГАУ, 2007. – 352 с.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛПОРФИРИНОВ С Mn И Fe

Парфенюк В.И., Кузьмин С.М., Тесакова М.В., Чуловская С.А.

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

Альтернативу платиновым катализаторам электровосстановления кислорода могут составить катализаторы на основе переходных металлов. Высокая активность и селективность металлопорфирина в качестве катализатора может быть достигнута за счет молекулярного дизайна с учетом стерических и электронных эффектов заместителей, введения водородных связей и электронодонорных аксиальных лигандов, построения биядерных структур и порфирин-металл-органических соединений. Метод электрохимического осаждения металлопорфиринов удобен для получения пленок и позволяет получать материалы с высокой удельной поверхностью. Несмотря на очевидную перспективность электрохимических методов формирования эффективных каталитических систем, в настоящее время отсутствуют систематизированные литературные данные по электрохимическому формированию биметаллических полимерных композитов на основе металлопорфиринов и их каталитическим характеристикам.

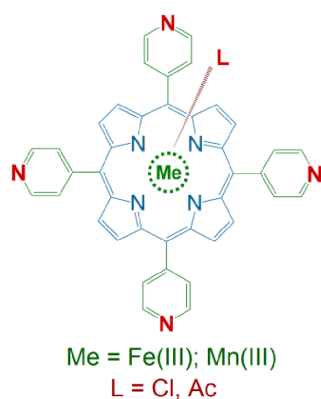


Рис 1.

В данной работе изучены процессы формирования пленок на основе индивидуальных комплексов пиридилпорфиринов с Fe и Mn (рис 1) и биметаллических композитов на их основе. Показано, что при формировании композита из эквимольного раствора порфиринов скорости включения в состав пленки Fe- и Mn-комплексов порфирина различаются. Пленки индивидуальных металлопорфиринов и биметаллического композита испытаны в реакции электровосстановления кислорода в щелочной среде. Применение вращающегося дискового электрода позволило получить информацию о механизме процесса и оценить кинетические и энергетические характеристики ORR на полученных материалах (Табл. 1).

Таблица 1. Параметры процесса электровосстановления кислорода в 0.1 М КОН на различных поверхностях.

Параметр поверхность	Потенциал начала процесса, мВ	Тaufелевский наклон*, мВ/декаду	Плотность кинетического тока*, мА/см ²			Эффективное число электронов		
			-0.7 В	-0.8 В	-0.9 В	-0.7 В	-0.8 В	-0.9 В
углеситалл	-407	120		-0.73 ±0.02	-2.00 ±0.20		2.41 ±0.20	2.06 ±0.20
поли-FeCl(4-Py)P	-349	106±2		-8.00	-8.75	3.53 ±0.20	3.74 ±0.20	3.84 ±0.20
поли-MnAcT(4-Py)P	-319	100		-11.68		3.78± 0.20	4.0 ±0.20	4.0 ±0.20
композит поли- (MnAcT(4-Py)P + FeClT(4-Py)P)	-330	106	-7.89	-8.82	-13.12	4.0 ±0.20	4.0 ±0.20	4.0 ±0.20

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-00868

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И СМАЧИВАЕМОСТИ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА Mg-СПЛАВЕ, ФОРМИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Полунина А.О., Полунин А.В.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
a.cheretaeva@tltsu.ru

Формирование покрытий на магниевых сплавах (МС) является эффективным методом повышения их коррозионной стойкости и способом защиты от воздействия агрессивной среды. Перспективным методом модифицирования поверхности вентильных металлов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО), позволяющее формировать защитные керамические слои, обладающие высокой адгезией к подложке. При этом наиболее высокие антикоррозионные свойства оксидных слоев часто связывают с их гидрофобностью.

Цель работы – установить зависимость коррозионной стойкости оксидных слоев, формируемых ПЭО на МС МЛ10 при различных коэффициентах заполнения импульса, от их гидрофобности.

ПЭО проводили в щелочно-фосфатно-фторидно-алюминатном электролите в биполярном режиме при плотности тока 10 А/дм^2 , частоте формовочных импульсов – 250 Гц, $j_K/j_A = 0,5$ и симметричных (по длительности) анодных и катодных импульсах и пауз между ними. При этом варьировали коэффициент заполнения импульса – DC (duty cycle) = 20%, 35%, 50%, 65% и 80%.

Повышение DC приводит к увеличению контактного угла смачивания (Θ) 3,5 % NaCl. Наибольшей гидрофобностью обладает оксидный слой, сформированный при максимальном коэффициенте заполнения (80%), Θ на котором достигает $\sim 148^\circ$ и практически не меняется на протяжении 5 минут выдержки. Обратная тенденция наблюдается для плотности тока коррозии: наименьшие значения $i_{\text{корр}} = 3\text{--}5 \text{ нА/см}^2$ демонстрируют образцы, полученные при DC = 20–35% и $8\text{--}11 \text{ нА/см}^2$ при DC = 50–80%. Однако, для все образцы, кроме DC = 80%, имеют потенциал пробоя при небольшой анодной поляризации, что свидетельствует о том, что повышение DC благоприятно сказывается на долговременной коррозионной стойкости формируемых «покрытий» и согласуется с данными по смачиваемости поверхности.

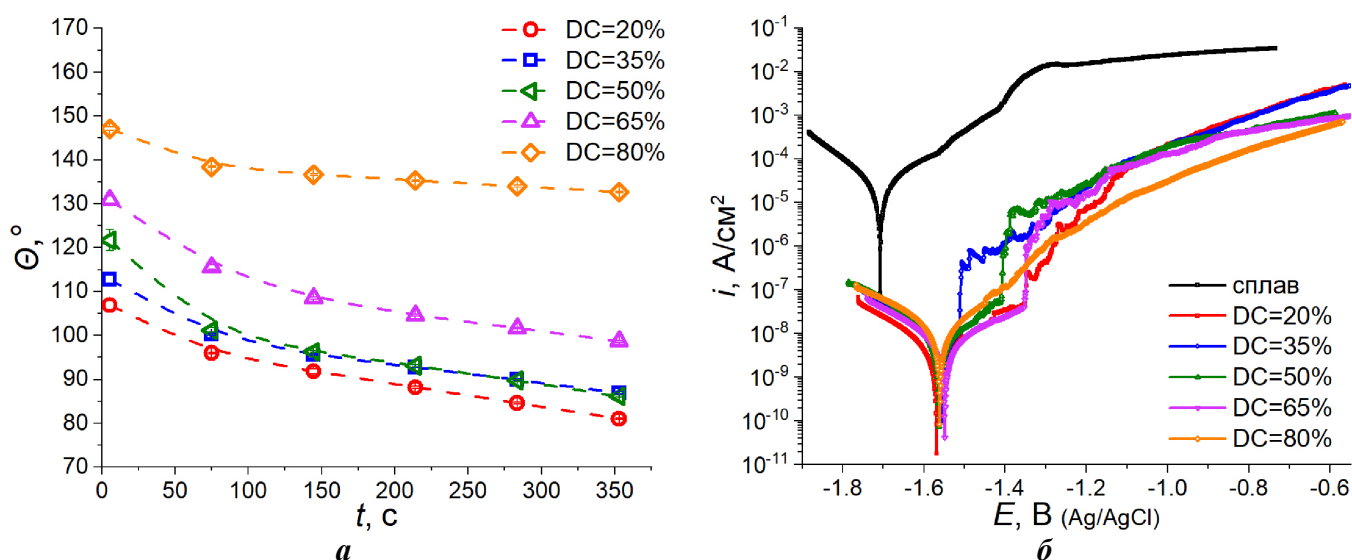


Рис. 1. Краевой угол смачивания (а) и кривые Тафеля (б) образцов с оксидными слоями.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FEMR-2021-0011.

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ МАГНИЕВОГО СПЛАВА С LPSO-ФАЗОЙ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Полунина А.О., Шадеев М.Р., Денисова А.Г., Боргардт Е.Д.,
Полунин А.В., Криштал М.М.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
a.cheretaeva@tltsu.ru

Магниевого сплавы (МС) – наиболее перспективные материалы технического и биомедицинского назначения. В последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в разработке МС с LPSO-структурой (long-period stacking-ordered structure) с достижением предела прочности и пластичности, сопоставимыми с показателями конструкционных сталей. Однако разница потенциалов между α -Mg и LPSO-фазой (до 250 мВ) негативно сказывается на их коррозионной стойкости.

Перспективным методом модифицирования поверхности МС является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО), позволяющее формировать защитные керамические слои. Однако наличие в сплаве упрочняющей LPSO-фазы затрудняет микродуговой пробой и приводит к нарушению целостности барьерного слоя в месте ее выхода на поверхность, поэтому для дальнейшего улучшения защитных свойств оксидных слоев применялась добавка в электролит нерастворимых наноразмерных частиц (НЧ).

Цель работы – оценить влияние дисперсной фазы в электролите (НЧ SiO_2 и ZrO_2) на свойства оксидных слоев, формируемых ПЭО на сплаве $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ с LPSO-фазой.

ПЭО проводили на переменном токе в ступенчатом режиме: плотность тока повышалась от 3 до 7,5 А/дм² в течение 160 с, затем поддерживалась постоянной 420 с, $j_K/j_A = 0,5$, частота импульсов $f = 1000$ Гц. Базовый оксидный слой был получен в электролите на основе КОН, Na_2HPO_4 , NaF и NaAlO_2 . Высокодисперсные электролиты готовили путем добавления в базовый электролит НЧ SiO_2 и ZrO_2 в концентрациях 1 и 3 г/л.

Установлено, что ПЭО в базовом электролите на порядок повышает поверхностную твердость и на ~ 2,5-3 порядка снижает скорость коррозии сплава в 3,5 масс.% NaCl (таблица 1). Добавление НЧ SiO_2 приводит к повышению производительности ПЭО (рост средней толщины ~ на 25%), адгезионной прочности (F_K) «покрытий» на ~ 5-18% и дополнительному снижению $i_{\text{корр}}$ до 3-5 раз. При этом низкая концентрация НЧ SiO_2 преимущественно повышает поверхностные механические свойства оксидных слоев (твердость, адгезию), а высокая (3 г/л) – их антикоррозионные свойства. Обратная тенденция наблюдается при добавлении НЧ ZrO_2 : низкая концентрация добавки приводит к повышению антикоррозионной защиты слоев в ~ 2 раза растет модуль импеданса и снижается плотность тока коррозии, а высокая – к повышению их адгезионной прочности до ~ 18%.

Таблица 1. Свойства оксидных слоев, сформированных ПЭО на сплаве $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$

Образец	HV _{0,01} , МПа	T, мкм	F _K , Н/мкм	i _{корр} , нА/см ²	Z _{f=0,01 Гц} , МОм·см ²
Сплав $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$	74,9 ± 0,5 (НВ)	–	–	4600±3641	(0,9±0,3)·10 ⁻³
ПЭО-базовый	610 ± 125	22 ± 2,2	1,10 ± 0,20	25,7±11,5	1,27±0,30
ПЭО+1 г/л SiO_2	660 ± 150	27 ± 2,3	1,30 ± 0,25	8,8±5,0	2,97±0,62
ПЭО+3 г/л SiO_2	590 ± 148	28 ± 2,5	1,15 ± 0,25	4,7±0,3	3,19±1,10
ПЭО+1 г/л ZrO_2	500 ± 150	26 ± 3,0	1,10 ± 0,15	13,7±1,7	2,14±1,64
ПЭО+3 г/л ZrO_2	570 ± 165	22 ± 3,1	1,30 ± 0,28	22,0±0,6	1,53±0,50

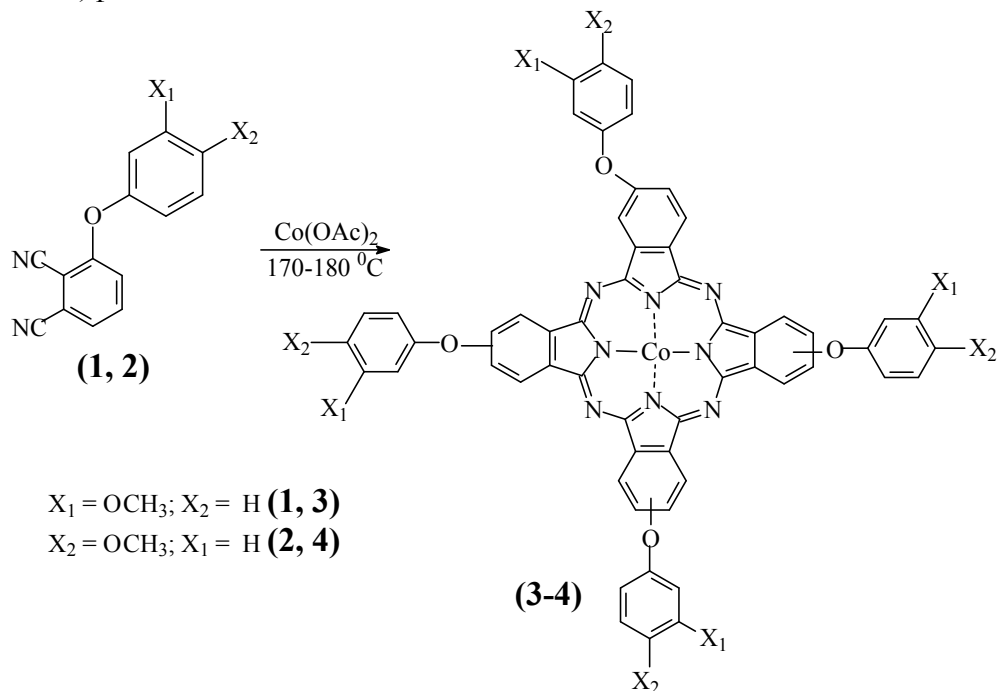
Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда, проект № 21-19-00656.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-3-(3', 4'-МЕТОКСИФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

Рассолова А.Е., Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail: nastyna_25.05@mail.ru

Данная работа посвящена синтезу и изучению электрохимических свойств тетра-3-(3', 4'-метоксифенокси)фталоцианинов кобальта.



Синтез осуществляли нитрильным методом путем взаимодействия соответствующего метоксифеноксифталонитрила (1-2) с ацетатом кобальта при температуре 170-180 °С. Очистку целевых фталоцианинов проводили колоночной хроматографией на силикагеле. Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений (3-4) осуществляли с привлечением масс-спектрометрии, ИК- и электронной спектроскопии, элементного анализа. Полученные фталоцианины обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, таких как хлороформ, ацетон, ДМФА, хлористый метилен, бензол и др.

Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние природы заместителя на электрохимические свойства и сравнительный анализ электрокаталитической активности тетразамещенных фталоцианинов кобальта, содержащих фрагменты метоксифенола (схема) в водно-щелочном электролите.

Установлено, что соединения 3-4 имеют схожее электрохимическое поведение. В исследуемом диапазоне потенциалов (0,5 ÷ 1,5 В) для образцов зафиксированы один процесс электроокисления(электровосстановления) иона кобальта, а также две стадии электровосстановления(электроокисления) фталоцианина. Значения потенциалов наблюдаемых электрохимических процессов очень слабо зависят от изомерии функционального заместителя металлофталоцианинов.

По электрокаталитической активности соединения 3-4 несколько уступают, ранее изученным тетразамещенным фталоцианинам кобальта, содержащих фрагменты бензойных кислот ($\text{CoPc(4-O-C}_6\text{H}_4\text{COOH)}_4$ и $\text{CoPc(4-S-C}_6\text{H}_4\text{COOH)}_4$), а также CoPc(4-COOH)_4 .

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ХЛОРИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Серова Д.Н., Донцов М.Г., Братков И.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
serova019@gmail.com

Серебро используется в различных отраслях промышленности: авиастроение, приборостроение, ювелирная промышленность, машиностроение. Твердые серебросодержащие отходы требуют переработки с целью возвращения серебра в технологический цикл. Для этого применяются процессы химического и электрохимического извлечения. Применяемые технологии переработки характеризуются большой трудоемкостью, существенными потерями драгметалла и высокой экологической нагрузкой.

Менее затратными и более технологичными методами являются химические. Растворяют серебросодержащую композицию в азотной кислоте, серебро осаждают в виде труднорастворимой соли хлорида. Чистота после химического восстановления составляет 97-99%, поэтому дальнейшая очистка проводится электрохимически.

Химическое восстановление серебра можно проводить из хлоридсодержащих соединений в кислых средах, используя электроотрицательные металлы или в щелочных, используя восстановители.

При электрохимическом моделировании в растворах соляной кислоты катодный процесс изучали на серебряном электроде, рабочая поверхность которого непосредственно соприкасалась с осадком хлорида серебра. Анодные процессы растворения электроотрицательных металлов изучали в растворах без добавления хлорида серебра.

Путем построения коррозионных диаграмм установлено, что повышение концентрации соляной кислоты с 0,1 до 1 моль/л значительно увеличивает скорость процесса восстановления серебра электроотрицательными металлами. Потенциалы при коротком замыкании близки к 0 поэтому катодный процесс будет определяться только скоростью восстановления серебра. Повышение концентрации соляной кислоты приводит к уменьшению поляризации анодного растворения электроотрицательного металла и катодного процесса восстановления серебра.

Модельные коррозионные диаграммы при восстановлении серебра в щелочной среде показали, что повышении концентрации восстановителей, а также щелочности раствора наблюдается значительное повышение тока короткого замыкания модели восстановитель - AgCl, Ag.

Морфологические исследования показали, что наиболее мелкодисперсный восстановленный порошок серебра образуется при восстановлении в щелочной среде, а наиболее крупный при восстановлении металлами (Рис.). Степень извлечения серебра из хлоридсодержащего соединения практически во всех случаях в зависимости от метода восстановления варьируется от 94 до 100%.

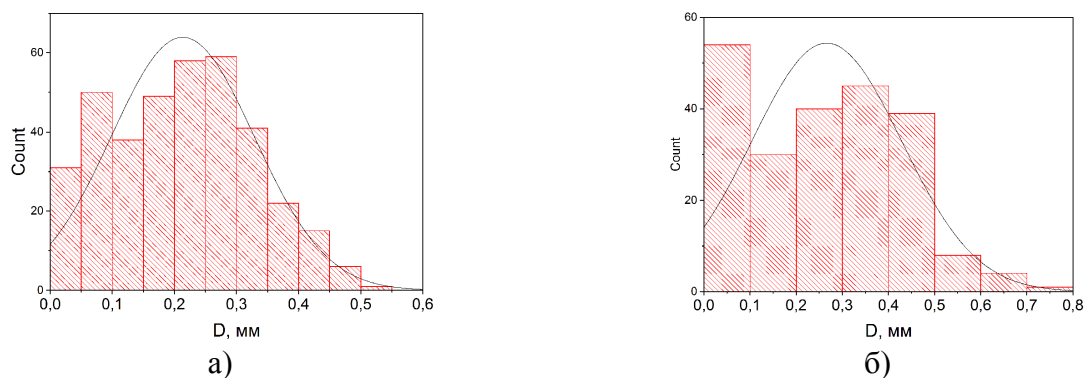


Рис. Гранулометрический состав восстановленного порошка серебра а) электроотрицательным металлом, б) восстановителем.

СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕР КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

***Стаханова С.В.¹, Зырянова З.Е.¹, Крынина А.И.¹, Шафигуллина К.Э.²,
Лепкова Т.Л.², Кречетов И.С.²***

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
stakhanova.s.v@muctr.ru

В зависимости от механизма накопления заряда суперконденсаторы (СК) принято подразделять на конденсаторы с двойным электрическим слоем (двухслойные конденсаторы) и конденсаторы с псевдоемкостью, накопление энергии в которых связано с протеканием быстрых обратимых фарадеевских процессов [1,2]. Несмотря на значительно более высокую плотность энергии, СК с псевдоемкостью проигрывают двухслойным конденсаторам в таких характеристиках как КПД и ресурсная стабильность, что сдерживает возможность их коммерциализации.

Для повышения энергетических характеристик СК перспективно создание электродных материалов, которые позволили бы сочетать оба механизма накопления заряда. В настоящей работе для достижения этой цели были созданы композиты на основе мезопористой углеродной ткани «Бусофит-Т» и электропроводящих полимеров – полианилина и полипиррола. Электропроводящие полимеры получали путем окислительной полимеризации соответствующих мономеров в водном растворе, пропитывающем углеродную ткань. Полученные композиты были испытаны в качестве электродов в лабораторных ячейках СК с сернокислотным электролитом методами гальваностатического заряда-разряда и циклической вольтамперометрии (рисунок 1). Показано, что удельная емкость композитов более чем в два раза превышает эту величину для углеродной ткани «Бусофит-Т». Особенностью полученных композитов является сохранение значительного вклада двойнослойного механизма в процесс накопления заряда СК, высокие электропроводность, КПД, повышенная ресурсная стабильность.

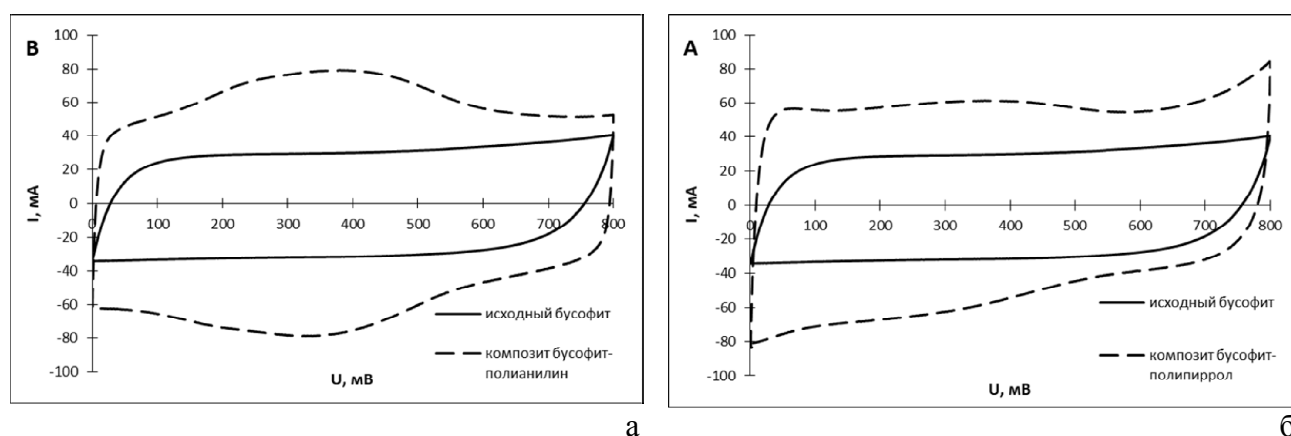


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы ячеек СК с композитами, содержащими полианилин (а) и полипиррол (б) в качестве электродных материалов

1. Simon P., Gogotsi Y. // Nature Materials. 2008. V. 7. P. 845-854
2. [Вольфович Ю.М.](#) // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 8. RCR5044.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМЕ CrSe₂-CuCrSe₂

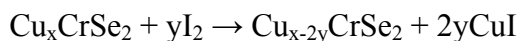
Суслов Е.А.¹, Постников М.С.¹, Онищенко А.О.¹, Титов А.Н.¹

¹Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
Suslov-ea@mail.ru

Материал CuCrSe₂ относится ко классу слоистых антиферромагнитных соединений типа ACrX₂ (где A = Li, Na, K, Cu, Ag; X = S, Se). CuCrSe₂ имеет кристаллическую структуру (делафоссит), состоящую из слоёв Se-Cr-Se, которые в свою очередь разделены немагнитным слоем моновалентных атомов меди (Cu⁺). Атомы хрома занимают октаэдрические позиции в слое, а атомы меди занимают тетраэдрические позиции между слоями [1]. Кроме того, существует устойчивое соединение CuCr₂Se₄ (Cu_{0.5}CrSe₂) со шпинельной структурой. Авторы [2, 3] получили CrSe₂, синтезируя K_xCrSe₂ с последующей деинтеркаляцией калия.

В настоящей работе были определены фазовые границы системы Cu_xCrSe₂ для изотермического разреза при комнатной температуре.

Изначально из элементов синтезировали составы CuCr₂Se₄ (Cu_{0.5}CrSe₂) и CuCrSe₂. Извлечение меди провели в электрохимических ячейках Cu|Cu⁺|Cu_xCrSe₂ и химически согласно следующей реакции.



Медь извлекали как из состава CuCr₂Se₄ (Cu_{0.5}CrSe₂), так и CuCrSe₂.

Из кривых кулонометрического титрования были установлены границы фаз методом

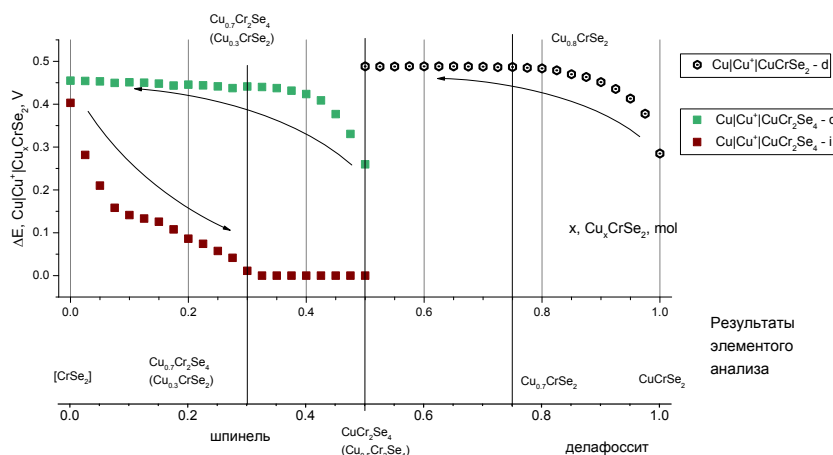


Рис.1. Зависимость $\Delta E \sim f(x)$ электрохимических ячеек и границы фаз для Cu_xCrSe₂.

соответствует Cu_{0.3-0.4}CrSe₂ (Cu_{0.6-0.8}Cr₂Se₄). Зависимость $\Delta E \sim f(x)$ говорит о существовании состава CrSe₂. При извлечении меди из состава CuCrSe₂ установили, что крайний состав Cu_{0.7-0.8}CrSe₂. Также нужно отметить, что перехода между структурами шпинель-делафоссит при комнатной температуре не произошло.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №22-13-00361)

- [1] Girish C. et al. // Materials Chemistry and Physics. **2014**. Т. 145. С. 156-161.
- [2] Xiaoyu Song et al. // Chemical Materials. **2021**. Т 33, С. 8070–8078.
- [3] Kobayashi S. et al. // Inorganic Chemistry. **2019**. Т. 58. №. 21. С. 14304-14315.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $\text{Na}_x\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$ (Me = Fe, Co, Ni)

Суслов Е.А.¹, Постников М.С.¹, Сумников С.В.¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

Suslov-ea@mail.ru

Слоистые халькогениды титана TiX_2 (X = S, Se) интересны тем, что позволяют получать новые материалы с заданными свойствами. В межслоевом пространстве для внедрения доступны тетраэдрические и октаэдрические позиции. Внедрение металлов триады железа приводит к сжатию межслоевого пространства в материалах Me_nTiSe_2 (Me = Fe, Co, Ni) и уменьшению параметра c в диапазоне концентраций $0 < x < 0.25$. Такое сжатие искажает позиции и сближает их по энергии.

Слоистые материалы $\text{Na}_x\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$ (Me = Fe, Co, Ni) рассматриваются как электроды для натрий-ионных источников тока. Миграция атомов щелочных металлов возможна по соседним позициям. Поскольку энергии позиций выравниваются, это должно привести к тому, что скорость движения атомов щелочных металлов должна возрасти. Однако есть вероятность, что предварительно интеркалированные атомы металлов (Fe, Co, Ni) могут повлиять и отрицательно на миграцию, закрывая позиции или связывая дополнительные атомы.

Для формирования представлений о свойствах материалов на основе селенида титана Me_nTiSe_2 нужно иметь представление о фазовых диаграммах этих систем. Для этого были синтезированы из элементов образцы состава $\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$ (Me = Fe, Co, Ni). Синтез проведен в две стадии согласно следующим уравнениям:

- 1) $\text{Ti} + 2\text{Se} \rightarrow \text{TiSe}_2$
- 2) $0.1\text{Me} + \text{TiSe}_2 \rightarrow \text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$

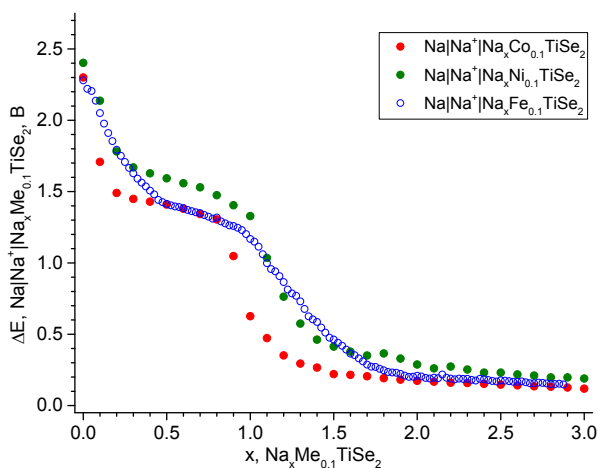


Рис.1. Зависимость $\Delta E \sim f(x)$ для $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$

Фазовые границы в системах $\text{Na}_x\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$ (Me = Fe, Co, Ni) определяли методом ЭДС [1, 2]. Измерения проводили в двухконтактных электрохимических ячейках $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$. В качестве электролита использовали 1 М раствор NaClO_4 в смеси EC:DEC (1:1).

На рисунке представлены зависимости $\Delta E \sim f(x)$ для электрохимических ячеек $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Me}_{0.1}\text{TiSe}_2$. На такой зависимости монотонное снижение разности потенциалов с увеличением содержания натрия соответствует однофазной области, а плато – двухфазной. На рисунке видно, что в системе $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ имеет место наиболее широкая однофазная область в диапазоне $0 < x < 0.5$. Также вторая

однофазная область вблизи $x=1$ для системы $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ оказалась шире, чем для систем с кобальтом и никелем ($1 < x < 1.7$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №21-12-00261)

- [1] Suslov, E. A. et al. // *J. Phys. Chem. A* **2021**, Т. 125 (9), С. 1981–1986.
[2] Molenda, J. // *Solid State Ionics* **2005**, Т. 176 (19–22), С. 1687–1694

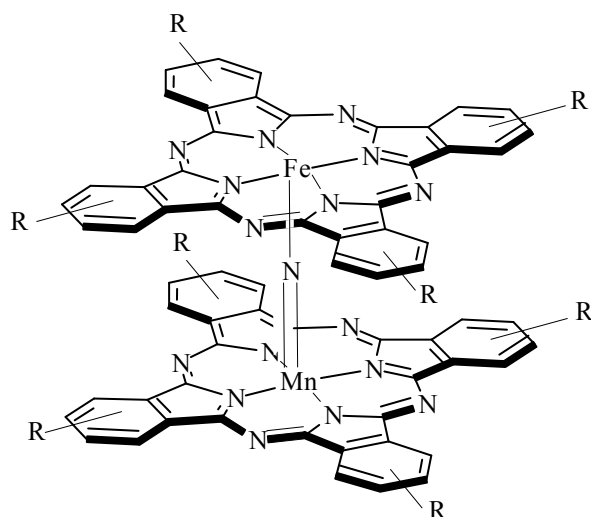
СИНТЕЗ И РЕДОКС СВОЙСТВА ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО μ -НИТРИДОДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ФТАЛОЦИАНИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Сухарев В. С., Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И.

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

svz@isc-ras.ru

Высокая каталитическая активность комплексов μ -нитридо-димерного железа (III, IV) с макроциклами порфиринового типа, опосредованная образованием высоковалентных оксоформ, сходных с редокс-сайтом окислительных ферментов, стимулирует интерес к таким соединениям. В последнее время уделяется большое внимание к изучению химических принципов образования различных типов высокоокисленных оксоформ μ -нитридо- и μ -карбино-димерных комплексов переходных металлов и модуляции их реакционной способности. Биметаллическая структура является гибкой и обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития и тонкой настройки свойств за счет включения в структуру различных лигандов, металлов и мостиковых групп.



$R = ^tBu$

В данной работе мы сообщаем о синтезе и редокс свойствах гетеробиметаллического μ -нитридодимерного комплекса железа и марганца с фталоцианиновым лигандом.

Соединение идентифицировано с помощью УФ-видимой и ИК- спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Исследовано химическое и электрохимическое генерирование высокоокисленных форм данного соединения. Редокс свойства изучены спектрофотометрически, с получением кинетических параметров реакции активации пероксида, и методом циклической вольтамперометрии с определением потенциалов в анодной области и отнесения их к окислению по лиганду или металлу.

Электронные спектры поглощения демонстрируют маркерные полосы окисления димерного комплекса по макроциклическим лигандам в диапазоне концентраций пероксида от $2.7 \cdot 10^{-4}$ до $5.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вольтамперограмма показала наличие трех обратимых и одного необратимого пиков, характеризующих четыре одноэлектронных окисления димерного комплекса, с потенциалом полуволны $E_{1/2}$ равным 0.42, 0.54, 0.96, 1.24 соответственно.

Химическое и электрохимическое окисление целевого соединения показало возможность легкого получения разных типов окисленных форм. Результаты, представленные в работе, являются только началом исследований свойств данного димерного комплекса и факторов, на них влияющих.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00421).

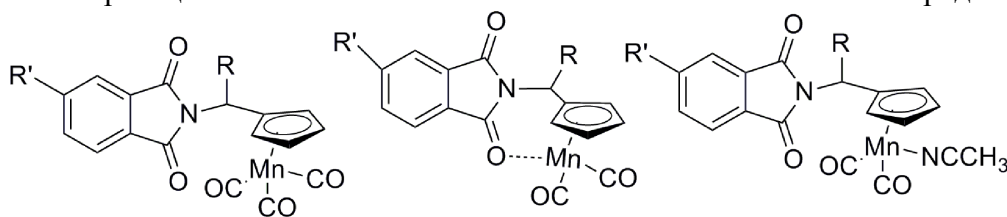
ЦИМАНТРЕНИЛАЛКИЛФТАЛИМИДЫ – МОЛЕКУЛЫ С НАСТРАИВАЕМЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Телегина Л. Н.¹, Келбышева Е. С.¹

¹ Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмиянова, 119991, Россия, г. Москва, Вавилова, 28
porova-ln@mail.ru

Молекулярные устройства привлекают огромное внимание в связи с растущим интересом к молекулярной электронике. Одним из способов создания таких устройств является разработка мультипараметрических электроактивных материалов на основе донорно-акцепторного подхода. Фталимидные производные являются электроактивными соединениями с выдающимися оптическими свойствами. Введение фталимидов в качестве сополимеров в органические конъюгаты позволяет получать полупроводниковые материалы с уникальными электронными свойствами.[1] На основе фталимидного фрагмента были созданы биполярные редокс-активные органические молекулы, содержащие ферроценильный фрагмент, которые могут быть использованы в проточных окислительно-восстановительных батареях. [2]

С целью создания новых электроактивных материалов на основе сочетания двух редоксактивных фрагментов, фталимидного и цимантренильного, исследовано электрохимическое поведение соединений **1-15** (Рисунок 1) и изучено влияние заместителя в 1 положении боковой цепи Sr-кольца, в 4 положении фталимидного фрагмента и лигандного окружения у атома марганца на окислительно-восстановительные свойства этого ряда.



R = H R' = H	1	6	11
R = CH ₃ R' = H	2	7	12
R = CH ₃ R' = COOH	3	8	13
R = CH ₃ R' = COONa	4	9	14
R = CH ₃ R' = COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₃	5	10	15

Рисунок 1. Три- и дикарбонильные комплексы на основе цимантренилалкилфталимидов.

Изучение окислительно-восстановительных свойств методом циклической вольтамперометрии показало, что лигандный обмен у атома марганца приводит к сильному изменению потенциалов окисления и резкому уменьшению ширины запрещенной зоны. При введении метильной группы в 1 положение боковой цепи Sr-кольца наблюдается уменьшение потенциала восстановления фталимидного фрагмента, а увеличение акцепторных свойств заместителя в 4 положении фталимидной группы позволяет уменьшать потенциал окисления марганца. Таким образом, изменяя структурные параметры цимантренилалкилфталимидов можно настраивать окислительно-восстановительные свойства системы.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00192).

Список литературы:

1. Li Z., Jeong Y. J., Hong J., Kwon H., Ye H., Wang R., Choi H. H., Kong H., Hwang H., Kim S.H., Tang X.// ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 7073.
2. Xu D., Zhang C., Zhen Y., Li Y.// ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. P. 8045.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА MFI-И ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

Терес Ю.Б., Ионина А.М., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

TeresUB@yandex.ru

Энантиселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) нашли широкое применение в анализе энантиомеров биологически значимых соединений в лекарственных препаратах и биологически активных добавках [1-4]. Разработка ЭВС является приоритетным направлением, что связано с явным преимуществом вольтамперометрии перед другими методами, которые не обладают достаточной экспрессностью и простотой приборного оформления. Широкий спектр органических и неорганических соединений, используемых в качестве хиральных селекторов, является ещё одним преимуществом использования ЭВС. В последнее время большой интерес проявляется к применению в качестве хиральных селекторов ЭВС алюмосиликатных цеолитов, которые проявляют хорошую энантиселективную адсорбцию за счёт своей развитой микропористой структуры с «хиральными ячейками».

Для энантиселективного анализа энантиомеров триптофана (Трп) разработан сенсор на основе пастового электрода из графитированной термической сажи CarboblackC и алюмосиликатного цеолита MFI-И (PE/MFI-И). Экспериментально подобрано оптимальное соотношение CarboblackC и MFI-И (0.1 г к 0.006г), при котором наблюдалась наилучшая разница в аналитических сигналах между энантиомерами Трп — $i_{pD}/i_{pL} = 1.58$ и $\Delta E = 20$ мВ. Поверхность разработанного сенсора изучалась с применением циклической вольтамперометрии (ЦВ) и спектроскопии электрохимического импеданса, по результатам которых рассчитаны эффективная площадь поверхности электрода ($A = 7.8 \pm 0.2$ мм²) и значение сопротивления переноса электрона ($R_{et} = 15.5 \pm 0.2$ кОм). Для изучения природы токов окисления Трп на PE/MFI-И применяли ЦВ, варьируя скорость сканирования потенциала в диапазоне 10 - 200 мВ/с. Линейная зависимость токов пика окисления от квадратного корня скорости сканирования показала, что лимитирующей стадией электродного процесса является диффузия, что было подтверждено критерием Семерано близким к 0.5. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы зарегистрированы для установления линейного диапазона зависимости тока пика окисления Трп от его содержания в растворе ($5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М). Рассчитанные пределы обнаружения (3σ) составили $4.98 \cdot 10^{-7}$ и $3.20 \cdot 10^{-7}$ М, а нижние границы определяемых концентраций (10σ) — $1.66 \cdot 10^{-6}$ и $1.07 \cdot 10^{-6}$ М для L- и для D-Трп, соответственно. Правильность определения энантиомеров Трп на PE/MFI-И изучалась методом «введено-найдено» на модельных растворах чистых L- и D-Трп. PE/MFI-И с высокой точностью определил концентрации модельных растворов во всем линейном диапазоне, RSD во всех случаях не превышает 1.9%, что говорит о хорошей воспроизводимости. PE/MFI-И успешно апробирован для определения L- и D-Трп в моче и плазме крови человека.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>

Список литературы:

1. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Яркаяева Ю.А., Берестова Т.В. // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 3. С. 193.
2. Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A., Zilberg R.A., Zagitov V.V., Kovyazin P.V., Parfenova L.V. // J. Electroanal. Chem. 2021. V. 880. P. 114939.
3. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. // Inorganics. 2022. V.10. No.8. P.117.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) И ЦИНКА (II)

Терес Ю.Б., Сычева М.А., Зильберг Р.А.

ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

TeresUB@yandex.ru

Для создания вольтамперометрических сенсоров, обладающих энантиоселективностью к веществам с биологической активностью наиболее часто используются композиты на основе циклодекстринов, краун-эфиров, аминокислот и т.д. [1-3], используемых в качестве хиральных селекторов. При этом удаётся достигнуть высоких значений в коэффициентах селективности и разности потенциалов окисления. Однако на сегодняшний день всё ещё актуальной остаётся задача по разработке композитных сенсоров, проявляющих ещё большую энантиоселективность. Для создания таких сенсоров перспективными представляются хиральные селекторы на основе аминокислотных комплексов переходных металлов [4].

Данное исследование было направлено на разработку сенсоров на основе аминокислотных комплексов переходных металлов. При выполнении вольтамперометрических измерений использовали стационарную трёхэлектродную ячейку, состоящую из электрода сравнения (Ag/AgCl), вспомогательного электрода (Pt) и рабочего электрода (стеклоуглерод – GCE). Полиэлектролитный комплекс хитозана и N-сукцинилхитозана (PEC) выполнял роль подложки. Была изучена энантиоселективность аминокислотных комплексов меди (II), никеля (II), кобальта (III) и цинка (II). Установлено, что наилучшие результаты наблюдались для композитов меди и цинка, поэтому в последствии они были выбраны в качестве хиральных селекторов. Наибольшая селективность на сенсорах GCE / PEC – [Cu(S-Ala)₂]-[Cu(S-Phe)₂] (**a**) и GCE / PEC – [Zn(S-Ala)₂(H₂O)]-[Zn(S-Phe)₂(H₂O)] (**b**) наблюдалась для энантиомеров напроксена (Nap) и пропранолола (Prp). Наилучшие результаты были достигнуты на сенсоре **a**, в котором использовали смесь [Cu(S-Ala)₂] и [Cu(S-Phe)₂] в соотношении 1:1 ($i_{pS}/i_{pR} = 1.27$ и $\Delta E_p = 30$ мВ для Nap; $i_{pS}/i_{pR} = 1.37$ и $\Delta E_p = 20$ мВ для Prp). Была изучена зависимость максимальных токов пиков от концентрации исследуемых аналитов. На сенсоре **a** линейность наблюдалась в диапазоне от $5.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М для энантиомеров Nap и от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М для энантиомеров Prp; на сенсоре **b** для энантиомеров Nap от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М, а для энантиомеров Prp $5.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М. Правильность определения сенсорами **a** и **b** энантиомеров Nap и Prp в чистых модельных растворах исследовали методом «введено-найденно». Правильность результатов определения не была ниже 98.7%. Разработанные сенсоры были успешно апробированы для дискриминации исследуемых аналитов в модельных растворах биологических жидкостей, Sr при этом не превысило 4.7%, что подтвердило хорошую воспроизводимость.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>

Список литературы:

4. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Яркаяева Ю.А., Берестова Т.В. // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 3. С. 193.
5. Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A., Zilberg R.A., Zagitov V.V., Kovyazin P.V., Parfenova L.V. // J. Electroanal. Chem. 2021. V. 880. P. 114939.
6. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. // Inorganics. 2022. V.10. No.8. P.117.

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИПОРФИРИНЫ НА ОСНОВЕ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АМИНО-ФЕНИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Тесакова М.В.¹, Балдина А.А.², Киселев А.Н.^{1,2}, Парфенюк В.И.¹

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

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

Благодаря уникальной молекулярной структуре, которая придает производным порфиринов исключительные химические и оптические свойства синтетические производные порфина являются мощным инструментом для различного применения, например, в области фотогальваники, химической адсорбции, катализа, производства противораковых препаратов и биомедицине. В частности, значительное внимание привлекают производные порфиринов для создания проводящих полимерных материалов. Перспективным методом получения полипорфиринов является электрополимеризация электроактивных порфиринов-мономеров. Полипорфирины, электрополимеризованные на поверхностях электродов из углеродистых материалов, придают им каталитическую активность для многих типов реакций, включая восстановление кислорода. Способность металлопорфиринов электрохимически восстанавливать кислород привлекает внимание с точки зрения их потенциального использования в качестве альтернативы дефицитным и дорогостоящим катализаторам на основе Pt для реакции катодного восстановления кислорода, которая используется в топливных элементах.

В этом исследовании мы синтезировали 4 порфирина в виде мономеров: 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (1), 5,15-ди(4-аминофенил)-10,20-дифенилпорфирин (2), 5,10,15-три(4-аминофенил)-20-фенилпорфирин (3) и 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфирин (4). На их основе проведена электрополимеризация соответствующих полипорфиринов. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных полипорфириновых пленок. Спектральными методами определены химический состав полученных полипорфиринов и установлены новые связи, характерные для образовавшихся полимеров. Каталитические свойства полученных полипорфириновых материалов исследовали в реакции электровосстановления кислорода в щелочной среде.

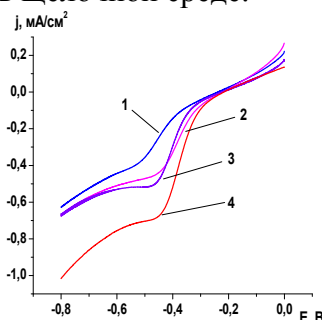


Рисунок 1. Линейные вольтамперограммы электровосстановления кислорода на стеклогуглероде (1) и на порфириновых пленках на основе порфирина (2), (3) и (4).

Результаты оценки каталитической активности различными электрохимическими методами показывают, что наибольшей каталитической активностью обладает пространственный, объемно сшитый полимер на основе порфирина (1), имеющий наиболее развитую пористую поверхность. Результаты этой работы показывают, что полипорфирины являются потенциальными высокоэффективными материалами для электрохимического восстановления кислорода.

ПОДБОР ПОРФИРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Тесакова М.В.¹, Киселев А.Н.^{1,2}, Матвиенко Г.И.², Сырбу С. А.¹, Парфенюк В.И.¹

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

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

Многочисленные исследования с целью разработки солнечных элементов на основе сенсibilизированных красителем ячеек (DSSC) активно ведутся вследствие лёгкости их изготовления и конкурентоспособности по сравнению с обычными солнечными панелями на основе кремния. Хорошими красителями для таких ячеек могут быть порфирины, которые имеют большие молярные коэффициенты поглощения [1]. Для создания DSSC часто используют основу из диоксида титана, на которую наносят краситель [2]. Одной из трудностей нанесения красителя на поверхности наноструктурированного диоксида титана является недостаточная их адсорбция, связанная с небольшой удельной площадью поверхности основы. В настоящий момент данная проблема требует решения.

В представленной работе электрохимическим методом исследованы окислительно-восстановительные свойства ряда замещенных тетрафелпорфиринов: 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирина, 5,10,15,20-тетракис(4'-метоксифенил)порфина и 5,10,15,20-тетракис(4'-метоксифенил)порфиригато кобальта (III) ди-н-бутоксифосфита, знание которых имеет важное значение для дальнейшего использования их в качестве сенсibilизаторов поверхности диоксида титана.

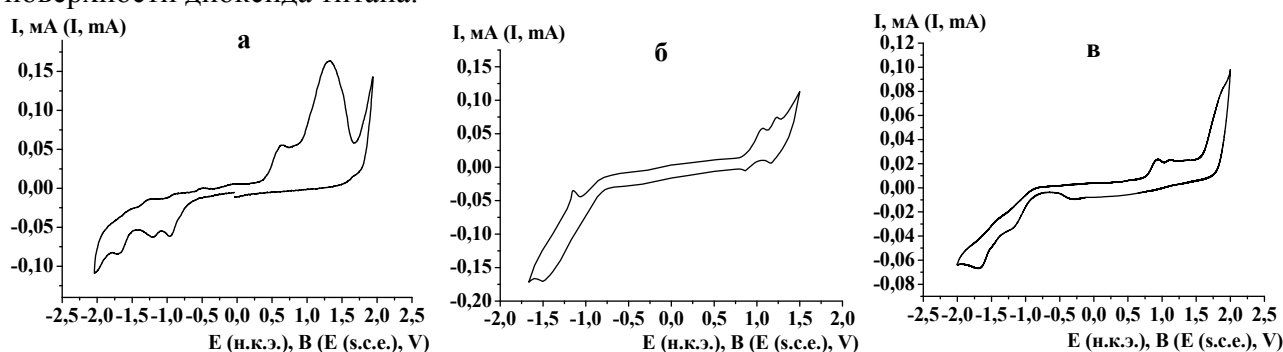


Рис. 1. а – ЦВА растворов порфиринов: а - 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирина в этаноле, б - 5,10,15,20-тетракис(4'-метоксифенил)порфина в ДХМ, в - 5,10,15,20-тетракис(4'-метоксифенил)порфиригато кобальта (III) ди-н-бутоксифосфита в ДХМ.

Наибольшее количество окислительно-восстановительных процессов под действием электрического тока наблюдается для 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирина. В процессе окисления на электроде образуется полипорфириновая плёнка. Вероятно, сенсibilизация поверхности титана будет наиболее эффективна при использовании в качестве добавки к электролиту окислитель титана 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирина, поскольку этот порфирин способен к электрополимеризации под действием анодных потенциалов. Электрополимеризация позволяет получить на поверхности электрода равномерное покрытие полипорфирина, что обеспечивает прочное сцепление и проводимость. Оптическая ширина запрещённой зоны для полученного полипорфиринового покрытия составляет 1,74 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3

1. Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., et al. // Science. 2011. V. 334. P. 629-633.

2. Albu S.P., Ghicov A., Macak J.M., et al. // Nano Letters. 2007. V. 7. P. 1286-1289.

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ НА ПРОЦЕСС ИЗНОСОСТОЙКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Тяпкива И.Ю., Донцов М.Г, Братков И.В.

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

Хромовые покрытия по сравнению с другими гальваническими покрытиями отличаются высокой твёрдостью и износостойкостью. Это позволяет использовать гальваническое хромирование при упрочнении и ремонте деталей, как способ, позволяющий значительно повысить срок службы оборудования. Износостойкое хромирование широко применяют при изготовлении компонентов двигателей внутреннего сгорания. Микропористые покрытия обеспечивают постоянную смазку трущихся поверхностей на поршневых кольцах и цилиндрах двигателей.

Обычные сульфатные электролиты, которые наиболее широко используются для твёрдого хромирования характеризуются низким выходом по току (11-13%) и не обеспечивают образование микропористых покрытий, удерживающих смазку на трущихся поверхностях.

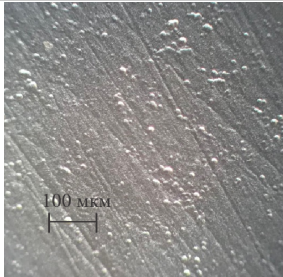
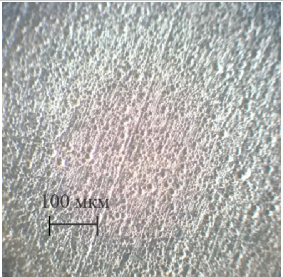
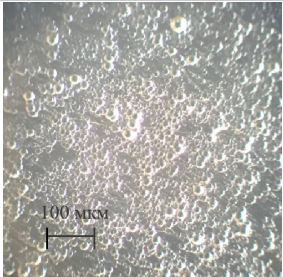
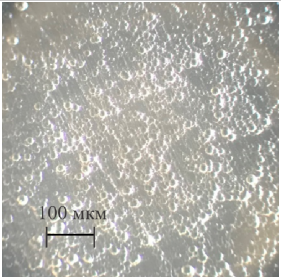
Работа направлена на подробное изучение влияния алкилсульфонатов на процесс износостойкого хромирования с целью выявления возможности использования данного рода добавок в производстве.

Проведенные эксперименты позволили выяснить, что в стандартном сульфатном электролите без введения добавки катализатора наблюдается линейный рост выхода по току с 16,4 до 18,18% при увеличении катодной плотности тока с 40 до 70 А/дм². Введение добавки, содержащей алкилсульфонат, приводит резкому увеличению ВТ на 4% во всём диапазоне плотностей тока.

Исследование влияния концентрации добавки на ВТ показало, что увеличение концентрации с 0,62 до 0,98 г/л приводит к росту ВТ на 2 – 2,5%, дальнейшее увеличение концентрации добавки не приводит к росту ВТ.

При определении влияния концентрации добавки-катализатора на морфологию поверхности хромового покрытия было выяснено, что использование алкилсульфонатов в электролите позволяет увеличить пористость покрытия. При повышении концентрации количество пор в хромовом покрытии, приходящихся на единицу поверхности, увеличивается. Большее количество пор на 1 см покрытия дает электролит с содержанием органической добавки 0,98 г/л.

Таблица 1
Влияние концентрации добавки на микроструктуру хромового покрытия

Концентрация добавки в электролите, г/л			
0	0,62	0,98	1,38
			

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И ОКСИДО-ГИДРОКСИДАМИ Fe(II), Al(III), Zn(II), Cu(I) И Ti(IV)

***Фазлеева Р.Р.¹, Насретдинова Г.Р.¹, Евтюгин В.Г.², Губайдуллин А.Т.¹,
Янилкин В.В.¹***

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

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

В настоящее время около 80 % реакций в промышленности осуществляется с использованием катализаторов. Одними из перспективных катализаторов для практического промышленного применения на сегодняшний день являются моно- и би(поли)металлические наночастицы (НЧ-М), которые способны проявлять каталитическую активность в широком диапазоне реакций восстановления и окисления органических соединений, гидрирования, кросс-сочетания, клик реакций, генерирования водорода и других. С этой целью на данный момент уделяется особый интерес к развитию методов, на основе которых могут быть созданы энерго- и ресурсосберегающие, экологически привлекательные технологии получения моно- и би(поли)металлических наночастиц и композитов на их основе.

При этом наряду с синтезом псевдогомогенных нанокатализаторов необходимо синхронно решать задачи их выделения и регенерации. Эти задачи могут быть успешно решены при связывании катализаторов на поверхности больших по размеру НЧ иной природы: оксиды металлов, наноцеллюлоза, фуллерен, нанотрубки, силикатные наночастицы и другие. Введение подобных нанокompозитов в каталитические реакции облегчает выделение катализатора из зоны ее проведения путем фильтрации, центрифугирования или притяжения к магниту в случае магнитно-активных носителей.

В данной работе мы сообщаем об эффективном двухстадийном электросинтезе нанокompозитов моно- (Pd, Au, Ag) и биметаллических (PdAu) НЧ, стабилизированных поверхностно-активным веществом (ПАВ) хлоридом цетилтриметиламмония (ЦТАХ) на поверхности оксидо-гидроксидов железа(II), алюминия(III), цинка(II), меди(I) и титана(IV).

Результатами синтезов являются нанокompозиты НЧ-М, имеющих преимущественно сферическую форму со средним размером от 2 до 7 нм для палладия, от 11 до 49 нм для серебра, от 11 до 22 нм для золота и от 6 до 10 нм для биметалла PdAu, которые количественно стабилизируются ЦТАХ на поверхности оксидо-гидроксидов и отсутствуют в растворе в индивидуальном виде. Полученные нанокompозиты проявляют каталитическую активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия в водной среде.

Все исследования были проведены с применением методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) и УФ и видимой спектроскопии.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

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

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

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

smk@isc-ras.ru

Биметаллические композиционные материалы представляют собой комбинацию двух или более различных материалов с целью придания им новых свойств, в частности, повышения каталитической активности [1]. Формирование биметаллических композитов на основе порфириновых металлокомплексов является актуальной задачей для создания высокоэффективных каталитических систем. Добавление второго металла может улучшить каталитические свойства композита, например, повысить скорость реакции или сместить потенциал начала процесса. Композиты на основе порфириновых металлокомплексов могут обладать не только высокой каталитической активностью, но и стабильностью в различных реакциях, включая электрокаталитическое восстановление кислорода [2-4].

В данной работе проведено изучение процессов электрохимического формирования и получение материалов индивидуальных Mn- и Fe-гидроксизамещенных тетрафенилпорфиринов и биметаллических композитов на их основе. Наблюдение процесса электровосстановления кислорода на полученных материалах выполнено с применением вращающегося дискового электрода в насыщенной кислородом щелочной среде на углеситалловом электроде (УС). При варьировании скорости вращения дискового электрода выполнены оценки плотности кинетического тока и эффективного числа переносимых электронов.

Эффективное число электронов в реакции электровосстановления кислорода на УС-электроде близко к 2. Эффективное количество переносимых электронов для биметаллических композитных пленок, рассчитанное при потенциале -0.9 В, составило 3.12 ± 0.18 . Полученное значение указывает на протекание двух конкурирующих реакций электровосстановления кислорода на данном материале.

Значение плотности кинетических токов, определённое при потенциале -0.9 В, составляет для биметаллических композитных пленок примерно 6.41 mA/cm^2 , что выше, чем для пленок индивидуальных порфиринов. Большая величина плотности кинетического тока на композите $\text{MnAcT(4-OHPh)P} + \text{FeClT(4-OHPh)P}$ доказывает меньшую величину кинетических ограничений на этих материалах, по сравнению с пленками индивидуальных порфиринов.

Дальнейшее исследование каталитических свойств композитов и индивидуальных порфириновых пленок может привести к созданию новых эффективных катализаторов для различных каталитических процессов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-23-00868.

Литература

1. Капитонов А., Редькин В. Физико-механические свойства композиционных материалов. Упругие свойства. – Litres, 2022.
2. Tesakova M.V., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. // Inorganic Chemistry Communications. 2022. V. 135. P. 109106.
3. Tesakova M.V., Vikol L.K., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. // Известия высших учебных заведений. 2022, Т. 65. С. 58-67.4.
4. Kuzmin S.M., Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mater. Chem. Phys. 2022. Vol. 275. P. 125214.

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ЗАДЕРЖКИ РОСТА ПЛОДА

Филимонова Ю.А.^{1,2}, Парфенюк В.И.¹, Назаров С.Б.²

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

²Ивановский научно-исследовательский институт материнства и детства имени В.Н. Городкова Минздрава России, Иваново, Россия
yaf@isc-ras.ru

Задержка роста плода (ЗРП) является одним из наиболее частых осложнений беременности, с которыми сталкиваются акушеры-гинекологи, и затрагивает от 5 до 22% среди доношенных новорожденных и от 18 до 24% - недоношенных детей. Около 30% случаев мертворождения связаны с задержкой роста плода [1]. У младенцев с низкой массой тела при рождении выше риск перинатальной смерти и повышенная заболеваемость в зрелом возрасте. Поэтому раннее выявление ЗРП имеет важное значение для здоровья матери и ребенка.

В настоящее время ведущим методом диагностики ЗРП является ультразвуковая диагностика, но, несмотря на отработанный алгоритм диагностики, она не всегда эффективна. В последнее время для выявления ЗРП активно проводят изучение биохимического профиля, что имеет наибольшую прогностическую ценность [2]. Это, в частности, диагностика заболеваний путем обнаружения и определения биомаркеров в крови, моче, потовых выделениях и пр. На фоне известных и длительное время используемых для этой цели методов анализа актуальными являются электрохимические методы исследования. В частности, метод циклической вольтамперометрии, который очень чувствителен к обнаружению низкомолекулярных антиоксидантов, играющих жизненно важную роль в защите организма от окислительного стресса.

В работе была исследована возможность использования метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) для определения биомаркеров различной природы в плазме крови беременных женщин с задержкой роста плода. В качестве рабочего электрода для исследования биологических образцов использовали платиновую пластину, в качестве вспомогательного электрода Pt-проволоку и Ag/Ag^+ в качестве электрода сравнения, диапазон сканирования составлял от -0.3 до +1.3 В. Забор крови осуществляли путем венопункции в вакуумные пробирки с антикоагулянтом гепарином лития.

При проведении исследований в плазме крови на ЦВА наблюдалось две волны окисления в области потенциалов ~600 и ~900 мВ. Пики обусловлены специфическими окислительно-восстановительными молекулами, присутствующими в биологическом образце. Согласно литературным данным, первый пик образцов обусловлен комбинацией аскорбиновой кислоты и мочевой кислоты. Имеются менее убедительные доказательства антиоксидантов, ответственных за второй пик, возможными кандидатами являются карнозин, цистеин, НАДН, НАДД(Ф)Н и мелатонин [3].

Таким образом, проведенные исследования показали, что ЦВА можно использовать для обнаружения антиоксидантов в плазме крови беременных женщин с задержкой роста плода. Комплексное использование электрохимических методов при диагностике заболеваний позволит получать больше информации для прогнозирования состояния с целью повышения качества лечения.

1. Оруджова Э.А., Самбунова Н.В., Аничкова Е.В., Гоциридзе К.Э., Бицадзе В.О. Акушерство, гинекология и репродукция, vol. 15, no. 2, 2021, pp. 189-200.
2. Дегтярёва, Е. А., Захарова, О. А., Куфа, М. А., Кантемирова, М. Г. StatusPraesens. Гинекология, акушерство, бесплодный брак, 2019 (1), 45-52.
3. Wang, H.-W.; Bringans, C.; Hickey, A.J.R.; Windsor, J.A.; Kilmartin, P.A.; Phillips, A.R.J. Signals 2021, 2, 138-158.

СИНТЕЗ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe - Co - P

Фишгойт Л.А., Галикберова М.Р.

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

Электроосаждение является одним из ведущих методов синтеза тонких плёнок металлов и их сплавов благодаря своей эффективности и универсальности. Данным методом могут быть получены сплавы с различными свойствами, имеющие большое промышленное применение в металлообработке, оптике и производстве микроэлектронных устройств. Возможность регулирования времени проведения синтеза и скорости тока при осаждении позволяет создать покрытия с равномерным распределением плотности материала, особыми микро- и нанометровыми характеристиками.

В качестве объекта исследования были взяты гальванические пластины Fe – Co – P, нанесённые из растворов, содержащих Fe(II), Co(II) с добавками NaH_2PO_2 . Синтез проводился в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока от 15 до 100 mA/cm^2 . Элементный состав полученных образцов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа, фазовый состав - методом рентгенофазового анализа. Электроосаждение проводилось на медную подложку при двух значениях pH: 4 и 1. При увеличении pH от 1 до 4 массовые содержания меди и кислорода уменьшались, что свидетельствует о росте толщины покрытия, а также об уменьшении продуктов недовосстановления в его составе. Поверхность оценивалась визуально - посредством микрофотографии при 1200 - кратном увеличении. При увеличении плотности катодного тока осаждения увеличивается растрескивание поверхности вследствие накопленных микронапряжений. Таким образом выявлены оптимальные параметры осаждения: плотность тока - 15 mA/cm^2 , время осаждения 10 минут, pH = 4, температура комнатная. В данных условиях был получен сплав состава: 55,5 масс % Fe; 38,2 масс % Co; 6,3 масс. % P.

Фазовый состав данного соединения представляет собой Fe_7Co_3 , тип кристаллической ячейки - ОЦК. Отклонения значений периода решётки от табличных в пределах ошибки метода.

Коррозионные измерения проводили по стандартной методике, сдвигая потенциал из катодной в анодную область относительно стационарного значения. В качестве рабочего раствора был выбран 9,926 г/л NaCl + 3,416 г/л MgCl_2 . Перестраивая полученные зависимости в логарифмических координатах, оценили плотность коррозионного тока. Показано, что плотность серии образцов, синтезированных при pH = 1 выше, чем образцов, синтезированных при pH = 4. Также имеется тенденция к возрастанию тока коррозии с повышением плотности тока осаждения сплава. Данный факт объясняется морфологией поверхности. Выше было указано, что с возрастанием плотности тока осаждения увеличивается растрескивание поверхности сплава, что и приводит к возрастанию коррозионного тока.

Синтезирована серия сплавов системы Fe – Co – P методом электроосаждения из растворов, содержащих ионы указанных элементов. На основании элементного анализа определён оптимальный состав сплава, имеющий достаточную толщину и не содержащий продуктов недовосстановления. Проведена оценка фазового состава сплава, представляющего интерметаллид состава Fe_7Co_3 . Коррозионные свойства серии синтезированных сплавов зависят в большей степени от морфологии поверхности, нежели от состава. Чем выше поверхностное растрескивание, тем выше плотность коррозионного тока.

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОТОТИПА АНАЛИЗАТОРА - АММОНИМЕТРА С ЦЕЛЬЮ ДИАГНОСТИКИ НЕОНАТАЛЬНОЙ ГИПЕРАММОНИЕМИИ

***Фишгойт Л.А.¹, Касьянов Ф.В.,¹ Перковский Е.А.,¹ Князев А.В.¹,
Кокорекин А.А.², Лошкарев Б.С.³***

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

²ФГБУН институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН

³Ярославский государственный медицинский университет,

лечебный факультет, Ярославль, Россия

dddyyyaq@gmail.com

Исследование уровня аммиака является достаточно показательным при диагностике ряда наследственных болезней обмена. При наличии прибора, можно за несколько минут определить уровень аммиака в крови, что позволит начать своевременное специфическое лечение и предотвратить органические поражения. Аммиак относится к основным нейро – и цитотоксическим метаболитам в организме человека. Он образуется как в результате естественных процессов организма: дезаминирование аминокислот, работа скелетной мускулатуры, жизнедеятельность отдельных микроорганизмов — так и при травмах, ожогах, стрессе, употреблении алкоголя и наркотических веществ. Наиболее активными его продуцентами являются органы с высоким обменом аминокислот и биогенных аминов: печень (до 60 %), нервная ткань, кишечник, мышцы. Состояние, характеризующееся повышенным уровнем аммиака в организме, называется гипераммониемией. Большинство методов количественного определения аммиака достаточно трудоёмки, поскольку требуют соблюдения специальной техники забора и обращения с образцом крови.

Целью настоящего исследования является разработка портативного анализатора, позволяющего определить уровень аммиака в цельной крови методом микродиффузии. Суть метода состоит в нанесении фиксированного объёма цельной крови на индикаторную полоску с последующим определением степени изменения цвета индикатора. При нанесении капли крови на индикаторную полоску происходит отфильтровывание форменных элементов крови без их повреждения, а находящийся в плазме крови аммоний превращается в газообразный аммиак, который и реагирует с кислотно-основным индикатором полоски. Степень изменения цвета индикатора пропорциональна концентрации образовавшегося аммиака.

Были получены отдельные спектры аммония и трех индикаторов: фенолфталеина, ализаринового жёлтого-Р, бромкрезолового зелёного. Прибор фиксирует изменения концентрации аммония даже в бесцветном растворе. Выбрана оптимальная концентрация всех индикаторов для дальнейших экспериментов — $1,00 \cdot 10^{-4}$ М. Получены и проанализированы спектры для растворов с хлоридом и цитратом аммония. Высокая линейная зависимость оптической плотности от концентрации аммония (приготовленного из цитрата и хлорида аммония) наблюдается только для растворов с фенолфталеином. Наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации аммония (приготовленного из хлорида аммония) для растворов с “Ализариновым жёлтым Р” (по третьему пику интенсивности на спектре) и для растворов с “Бромкрезоловым зелёным” (по второму пику интенсивности на спектре).

Работа выполняется при поддержке фонда "ЖИЗНЬ КАК ЧУДО", договор № 011220022/1

ВЛИЯНИЕ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В СОСТАВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ТРАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ АНОДНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ ФОЛЬГИ.

Чащина Е.А., Безкресная Е.Н., Гаврильчик А.А., Ляпунова Е.Л.

АО «Электонд», Сарапул, Россия

skatova.e@yandex.ru

Тенденция к миниатюризации компонентов электронной техники привела к необходимости разработки новых технологий для увеличения эффективной поверхности алюминиевых электродов конденсаторов посредством электрохимического травления.

Одним из путей решения данной проблемы является введение в электролит травления веществ, обладающих сильными окислительными свойствами. Согласно проведенным ранее исследованиям, наиболее подходящими для данной задачи являются вещества, содержащие перхлорат-ионы.

Для определения степени влияния перхлорат-ионов на электропараметры высоковольтной анодной алюминиевой конденсаторной фольги, в качестве окислителя, в состав электролита травления на основе соляной кислоты вводился перхлорат аммония в различных концентрациях. Травление проводилось на лабораторной установке. Формование образцов травленной фольги проводилось в электролите на основе лимонной кислоты на напряжение 400 В.

На рис.1 приведен график зависимости удельной емкости алюминиевой анодной конденсаторной фольги от концентрации перхлорат-ионов в растворе электролита. Согласно данным, приведенным на графике, при увеличении концентрации перхлората в электролите ванны травления, удельная емкость травленной алюминиевой фольги плавно увеличивается, далее рост удельной емкости прекращается и она выходит на плато, а после начинает снижаться.

На основании полученных данных, была определена оптимальная концентрация перхлората аммония в электролите травления, находящаяся в диапазоне от 30 до 40 г/л, при которой возможно получение высоких значений удельной емкости на анодной алюминиевой фольге. В сравнении с действующей на АО «Электонд» технологией высоковольтного травления алюминиевой фольги, при введении перхлорат-ионов в электролит травления, увеличение удельной емкости составило 18 %. По результатам данного исследования разрабатывается технология серийного производства высоковольтной анодной алюминиевой конденсаторной фольги.

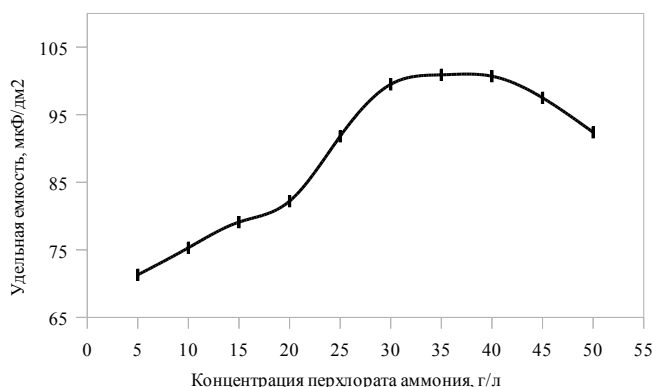


Рис.1 Изменение удельной емкости алюминиевой фольги при увеличении концентрации перхлорат-ионов в электролите травления

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.²

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

² ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия

marchekunova@mail.ru

Поиск оптимальной электролитной композиции с определенным набором физико-химических свойств и электрохимических характеристик для электрохимических устройств хранения энергии является сложной задачей, которая в настоящее время решается эмпирически [1].

В данной работе проведен анализ экспериментальных данных по удельной электропроводности растворов LiAsF_6 в смешанных растворителях: пропиленкарбонат-ацетонитрил, пропиленкарбонат-N,N-диметилформамид, пропиленкарбонат-диметилсульфоксид. Удельная электропроводность исследуемых растворов была определена в области концентраций от 0,1 до 1,8 моль/кг в интервале температур 293.15-333.15 К, на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083 [1].

Все исследуемые системы, за исключением растворов гексафторарсената лития в ацетонитриле, характеризуются наличием максимума электропроводности на изотермах концентрационной зависимости удельной электропроводности. Экспериментальные данные представлены на рис. 1. В растворах гексафторарсената лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат-диметилсульфоксид удельная электропроводность изменяется незначительно по сравнению с другими системами.

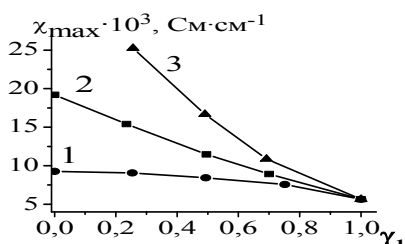


Рис. 1. Зависимость максимумов электропроводности для растворов LiAsF_6 в смешанных растворителях от состава смеси при $T=293.15\text{K}$: пропиленкарбонат-диметилсульфоксид (1), пропиленкарбонат – N,N-диметилформамид (2), пропиленкарбонат – ацетонитрил (3) (γ_1 – мольная доля пропиленкарбоната).

К исследуемым системам применена квазикристаллическая модель раствора электролита [2], согласно которой ионы могут занимать положения, соответствующие положениям ионов в ионной квазикристаллической решетке, искаженной в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Для всех исследуемых систем энергия активации ($E^\ddagger$) процесса переноса заряда линейно зависит от концентрации ионофора в растворе согласно уравнению:

$$E^\ddagger = E^{\ddagger 0} + x_2 \cdot E^{\ddagger \text{el}},$$

где $E^{\ddagger 0}$ – вклад растворителя в энергию активации процесса переноса заряда, $E^{\ddagger \text{el}}$ – вклад ионофора в энергию активации процесса переноса заряда, x_2 – мольная доля растворенного вещества.

В работе предложена трехпараметровая корреляция для оценки вкладов различных свойств чистых растворителей (динамической вязкости, диэлектрической проницаемости, дипольного момента) в параметр $E^{\ddagger 0}$ для растворов LiAsF_6 : $E^{\ddagger 0} = 6.8096 + 4.0967 \cdot \eta - 0.0544 \cdot \varepsilon - 0.3088 \cdot \mu$. Выявлено преобладающее влияние вязкости растворителя на процесс электропроводности. Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемых растворах процесс переноса заряда в изученной области концентраций ионофора осуществляется по ион-миграционному механизму.

1. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
2. Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 3. С. 152.
3. Chagnes A., Carre B., Willman P., Lemordant D. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1783.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ruslanfelix@yandex.ru

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические цинковые покрытия. При этом введение в антикоррозионные покрытия металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы. В частности, повышение коррозионной стойкости цинкового покрытия с сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу может быть достигнуто путем легирования цинка никелем, образующим с цинком интерметаллическое соединение. При этом цинк-никелевые покрытия остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия: по-видимому, никель придает покрытию некоторую пассивность, так как пассивирование цинк-никелевых покрытий не приводит к существенному повышению коррозионной стойкости. В то же время, несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии нанесения указанных покрытий, проблема осаждения сплавов Zn-Ni остаётся одной из наиболее сложных в гальванотехнике.

В настоящей работе приведены результаты исследования процессов электролитического осаждения сплавов цинк-никель из щелочных комплексных электролитов на основе триэтанолamina.

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 с интегрированной системой энерго-дисперсионного спектрального анализа (EDS) PHENOM PRO X и с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп. Процесс осаждения проводили при температуре 25°C и катодной плотности тока 1 А/дм². Толщина покрытий составила 9 мкм. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата Р-40Х при температуре 25°C со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. Коррозионные испытания полученных образцов проводили в 3 % растворе NaCl при температуре 25°C. Анодные кривые растворения Zn-Ni сплавов и катодную кривую восстановления водорода на стали 08кп получали со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с.

Результаты выполненных исследований показывают из исследуемых электролитов возможно получение доброкачественных осадков сплавов цинк-никель в интервале плотностей тока от 0.5 до 5.0 А/дм². Покрытия, осаждаемые из указанных электролитов, получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевых сплавов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2023-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МАРКИРОВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Шеханов Р.Ф., Донцов М.Г., Братков И.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
maxdon79@yandex.ru

Маркирование применяют для идентификации изделий из металла. Нанесенное клеймо содержит важную информацию для пользователя, помогает вести учет и контролировать качество металлических деталей. Нанесение определенных сведений также служит рекламой и свидетельствует о качестве продукции. Электрохимическое маркирование обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами маркирования. Среди них: быстрота нанесения нужной информации; бережное отношение к металлической поверхности из нержавеющей стали, которая не теряет защитную функцию поверхностного слоя; более низкая стоимость заказа относительно техники гравирования по металлу; нанесенные обозначения отличаются долговечностью.

Целью работы являлась разработка состава раствора для маркирования аустенитных нержавеющей сталей не уступающего импортным аналогам.

В ходе работы проведено сравнительное исследование образцов импортных электролитов для маркирования стали. На основании анализа полученных данных разработан состав электролита для маркирования.

На рисунке приведены макрофотографии клейм, полученных при применении разных электролитов. Анализ внешнего вида клейменных поверхностей показал, что маркирующее покрытие из итальянского электролита получается равномерного серого цвета, без участков рыжего цвета, границы надписи четкие, эффекта бокового подтравливания не наблюдается (рис. а). Покрытия из электролита Electrolyte AE 34 получаются равномерные по цвету, с четкими границами, однако цвет покрытия характерного ржавого цвета, свидетельствующего о наличии $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в поверхностном слое (рис. б). Клеймо из электролита COUGARTRON CGT-S1 получаются серого цвета, с четкими гранями, включений рыжего цвета не обнаружено, однако интенсивность окрашивания поверхности недостаточна (рис. в).

Нами был разработан новый состав электролита для электрохимического маркирования нержавеющей стали не содержащий вредных и токсичных компонентов. Технология позволяет получать клеймо с высокой четкостью и насыщенным черным цветом, превосходящей зарубежные аналоги (рис. г).

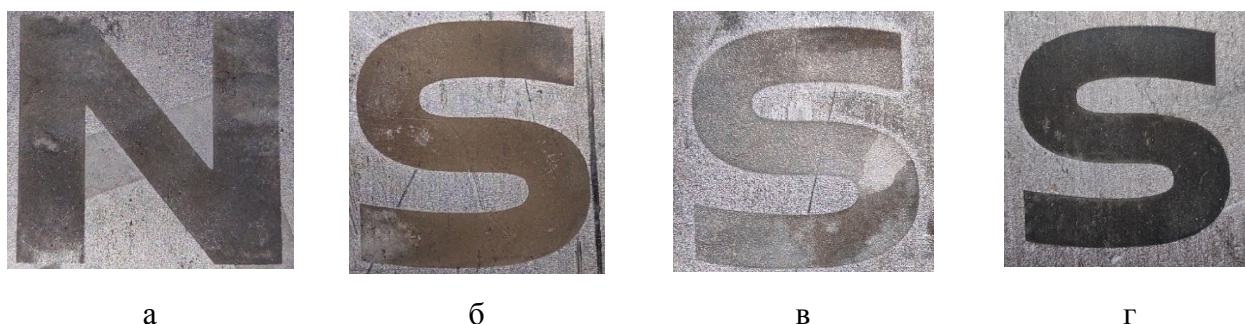


Рис. Макрофотографии образцов клейм на стали марки 12X18H10T:
а) из прототипа пр-ва Италии, б) Electrolyte AE 34, в) COUGARTRON CGT-S1, г)
разработанный в ИГХТУ

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL METHODS OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF ALKALINE ALKYL XANTHOGENS

Mitar Lutovac^{1*}, Goran Milentijević², Milutin Milosavljević²

^{1*} University Union Nikola Tesla Belgrade of, SERBIA

² University of Priština, Faculty of Technical Science, Knjaza Miloša 7, 38220

Kosovska Mitrovica, SERBIA

* Corresponding author: gsmmitar@gmail.com

Abstract Alkyl xanthogenates are, according to their chemical composition, salts of potassium/sodium alkali metals and alkyl xanthogenic acids. Xanthates (xanthogenates) used in flotation are mostly alkaline salts (K, Na) of xanthogenic acid, or alkyl (methyl, ethyl, propyl, iso-propyl, butyl, iso-butyl, amyl, iso-amyl) xanthogenic acid. Also, alkyl xanthogenates of alkyl xanthogenic acid are widely used. In the conditions of production and application in mines, it is necessary from the aspect of defining the quality of the product and prepared aqueous solutions in the flotation process to define analytical methods for determining the purity of the product and the presence of unwanted impurities. Analytical methods for determining the quality of alkyl alkaline xanthogens obtained by appropriate laboratory synthesis procedures are described in this manuscript. A comparison of the results obtained by different analytical methods was performed. The obtained results and defined methods are extremely important, not only in the process of production and application, but also from the aspect of storage of final products in order to mitigate degradation.

Keywords: Xanthogens, analysis, alkyl-xanthogenic acid

ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ГЕКСАФТОРТИТАНОВОЙ И ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТ

Абрашов А.А., Сухорукова В.А., Сундукова А.В., Григорян Н.С.

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

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

В то же время известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами. Кроме того, существенным технологическим недостатком хроматных пленок является их термическая неустойчивость – при нагреве выше 160° (т.н. термошок) защитная способность покрытий резко снижается, что негативно сказывается на деталях, работающих в таких условиях, например, например, в подкапотном пространстве и других горячих точках автомобиля).

Альтернативой хромированию являются процессы бесхроматной пассивации цинка в растворах гексафтортитановой и гексафторциркониевой кислот.

Настоящая работа посвящена разработке технологий нанесения защитных конверсионных титан-, цирконийсодержащих покрытий на оцинкованные поверхности.

В процессе выполнения работы была проведена оптимизация составов растворов, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий для поиска достойной альтернативы хроматным покрытиям.

Был разработан раствор, содержащий гексафтортитановую кислоту H_2TiF_6 , гексафторциркониевую кислоту H_2ZrF_6 , вольфрамат аммония $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$, галловую кислоту и никель азотнокислый $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, а рабочий диапазон температур 18-40°C.

Установлено, что добавление галловой кислоты к растворам в количестве 1.5 г/л приводит не только к увеличению защитной способности и термостойкости, а также к увеличению морозостойкости формирующихся покрытий, их стойкости к истиранию и большей однородности по внешнему виду и равномерности по толщине.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана сформированных титан-, цирконийсодержащих покрытий. Время до появления первых очагов белой коррозии на разрабатываемых покрытиях составляет 70 ч, что сопоставимо со временем, регламентируемым для радужных хроматных покрытий на цинке (72 ч).

Коррозионные испытания окрашенных полиэфирной порошковой краской цинковых образцов с нанесенными конверсионными покрытиями показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

Т.о., разработанные пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями, и в отличие от последних, выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик.

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Абрашов А.А., Хафизова А.И., Григорян Н.С., Парфенова В.Д.

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

Благодаря наличию тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности непрерывных пленок с водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению, которые придают материалу свойство супергидрофобности (СГФ) и таким образом защищают его от коррозии и загрязнения. Супергидрофобными в литературе называют поверхности, на которых краевой угол смачивания превышает 150° , а капля скатывается при наклоне поверхности менее чем на 10° .

Известно, что супергидрофобизация требует предварительного формирования поверхности, обладающей мультимодальной шероховатостью с последующей модификацией агентами, уменьшающими поверхностную энергию. Для придания мультимодальной шероховатости поверхности металла используют различные методы, в том числе и электрохимическое анодирование.

Настоящая работа посвящена поиску новых методик анодного текстурирования поверхности изделий из Al и его сплавов с последующей гидрофобизацией в растворах на основе стеариновой кислоты.

Нами для получения анодных оксидных пленок на алюминиевых сплавах марки АМг6 был использован электролит, содержащий смесь 15 об. % H_3PO_4 и 15 об. % H_2SO_4 .

Гидрофобизацию поверхности анодированного сплава АМг6 проводили при $t = 30-40^\circ C$ и $\tau = 8-10$ мин в растворе, содержащем диметилсульфоксид 875 мл/л, а также стеариновую кислоту в количестве 2 г/л.

Установлено, что при анодировании в исследуемом электролите происходит формирование анодных оксидных пленок с развитым микроструктурированным рельефом, что определяло хорошие адгезионные свойства к последующим покрытиям. При этом краевой угол смачивания после процесса гидрофобизации составил 147° .

Показано, что увеличение концентрации стеариновой кислоты в финишном растворе до 4 г/л приводит к значительному увеличению краевого угла смачивания поверхности до 170° .

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) показали, что до появления первых очагов коррозии основы образцы с СГФ покрытием выдерживает 740 ч, в то время как необработанный анодированный сплав начинает корродировать через 200 ч.

Установлено, что после экспозиции образцов с покрытием в камере соляного тумана в течение 350 ч поверхность еще сохраняет гидрофобные свойства, а после 520 ч происходит уменьшение краевого угла смачивания со 170° до 85° , что указывает на деградацию защитного покрытия.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН

Акберова Э.М., Васильева В.И., Добрыдень С.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

elmara_09@inbox.ru

Цель настоящей работы – оценка влияния массовой доли катионообменной смолы в составе экспериментальных гетерогенных мембран на их вольтамперные характеристики (ВАХ) в растворе сильного электролита.

В качестве объектов исследования выступали образцы гетерогенных сульфокатионообменных мембран МК-40, изготовленных в ООО «ИП «Щекиноазот» (Россия) с массовой долей ионообменной смолы 55-69 %. Измерение вольтамперных характеристик исследуемых мембран произведено с использованием хлоридсеребряных электродов при электродиализе 0.02 М раствора хлорида натрия в проточном режиме при горизонтальной ориентации семисекционного электродиализатора в гравитационном поле.

На рис. 1а представлено сравнение ВАХ экспериментальных образцов мембран МК-40 с разной долей катионообменной смолы. Установлено, что рост доли ионообменного материала в составе мембран приводит к сокращению длины плато предельного тока, значительному падению сопротивления мембранной системы в области плато и третьего участка ВАХ. Наиболее вероятной причиной такого эффекта изменения характеристик ВАХ является изменение микроструктуры и неоднородности поверхности мембран, влияющих на возникновение и развитие электроконвекции.

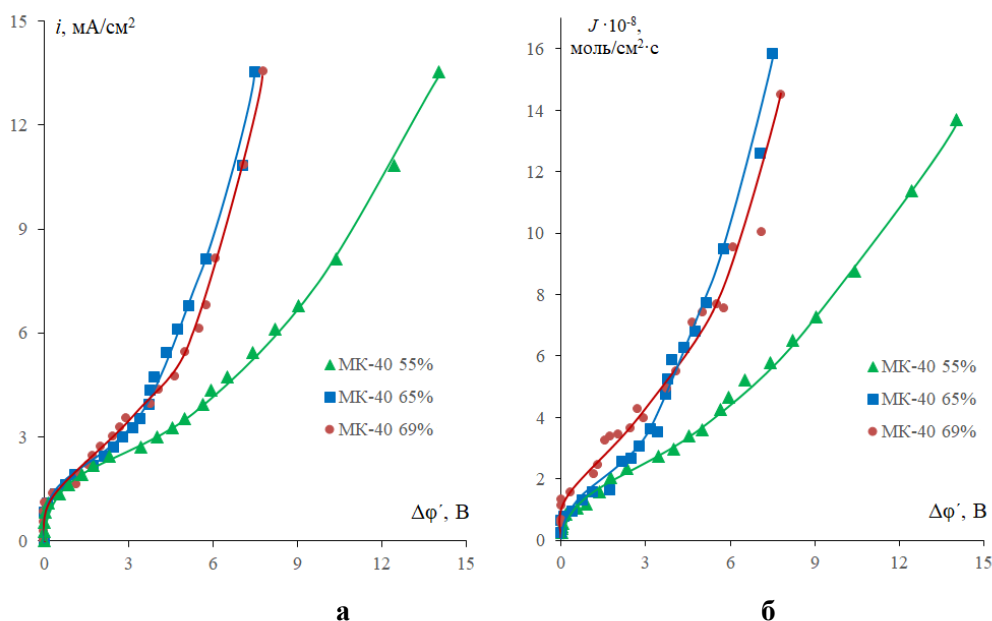


Рис. 1. ВАХ (а) и потоки катионов натрия (б) через экспериментальные мембраны МК-40 с разной долей ионообменника: $C_0(\text{NaCl})=2.0 \cdot 10^{-2}$ М, линейная скорость подачи раствора $1.3 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2.6$), межмембранное расстояние $2.0 \cdot 10^{-3}$ м, координата по направлению подачи раствора $2.6 \cdot 10^{-2}$ м (0.64L).

Сравнительный анализ экспериментальных величин потоков катионов натрия (рис. 1б) через исследуемые мембраны выявил соответствующее увеличение потоков противоионов с ростом содержания сульфокатионообменника в образцах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Артемкина Ю.М., Карпунчикова И.А., Щербаков В.В.

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

Максимум на зависимостях удельной электропроводности (ЭП) к растворов электролитов в полярных растворителях от концентрации c может быть связан с процессами сольватации ионов и их ассоциации. В работе [1] показано, что в водных растворах хлоридов лития, магния, кальция и лантана концентрация максимальной ЭП $c_{к, \max}$ близка к концентрации, отвечающей границе полной сольватации (ГПС) $c_{\text{ГПС}}$ этих электролитов, таблица.

Таблица. Численные характеристики водных растворов хлоридов Li, Mg, Ca и La, $t=25^\circ\text{C}$

Электролит	$c_{к, \max}$, моль/л	$c_{\text{ГПС}}$, моль/л	$c_{(\text{H}_2\text{O})}$, моль/л	N	$c_{\text{ГПС}}$, моль/л	d , Å	$r_{\text{Кат}}+r_{\text{Ан}}$, Å
LiCl	5,33	4,99	49,88	10	4,99	5,50	2,5
MgCl ₂	2,78	2,82	50,82	18	2,82	5,81	2,5
CaCl ₂	2,76	2,84	51,05	18	2,84	5,80	2,8
LaCl ₃	1,62	1,64	52,48	32	1,64	6,32	2,9

Приведенная в таблице величина $c_{\text{ГПС}}$ определялась отношением концентрации молекул воды в растворе $c_{(\text{H}_2\text{O})}$ к сумме координационных чисел ионов электролита N . Поскольку при концентрации, отвечающей ГПС все ионы (катионы и анионы) сольватированы, представляется интересным оценить среднее расстояние d между ионами при $c_{\text{ГПС}}$.

Расчет среднего расстояния между ионами d проводился по формуле [2]
 $d = \sqrt[3]{10^{-3} / (nN_A c)} = 11,84 / \sqrt[3]{nc_{\text{ГПС}}}$, Å (м), в которой n – число ионов, которые образуются при диссоциации одной молекулы электролита. Величины d также представлены в таблице.

Полученные величины d приблизительно равны удвоенному диаметру молекулы воды ($2,76 \cdot 2 = 5,52$ Å). Однако для оценки числа молекул воды между ионами в растворах необходимо учесть их размер. В таблице приведена сумма радиусов катиона и аниона $r_{\text{Кат}}+r_{\text{Ан}}$. Вычитая из величин d сумму радиусов катиона и аниона, получаем, что эта разность оказывается немного больше диаметра молекулы воды – 2,76 Å (для раствора LiCl, например, $5,50 - 2,5 = 3,0$ Å). Вместе с тем, вторая молекула воды при концентрации, отвечающей ГПС уже не может располагаться между ионами в растворе. В этом случае расстояние между ионами в растворе должно равняться $r_{\text{Кат}}+r_{\text{Ан}}+5,52$ Å.

Таким образом, в разбавленных растворах до концентрации, отвечающей ГПС, все ионы сольватированы и в этой области концентраций удельная электропроводность увеличивается с ростом содержания электролита. При концентрации, превышающей ГПС, между ионами уже не могут располагаться две молекулы воды. Поскольку хлорид-ионы слабее сольватированы в растворе, чем катионы, они теряют свою сольватную оболочку и в растворе могут образовываться контактные или разделенные одной молекулой воды ионные пары. Их образование приводит к уменьшению удельной электропроводности с ростом концентрации электролита.

1. Shcherbakov V.V., Artemkina Y.M., Akimova I.A., Artemkina I.M. Materials. Special issue "Solvated Metal Ions: from Solution to Solid". 2021. Issue 19. 1340690.
2. Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Артемкина И.М., Щербаков В.В. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XII Межд. научн. конф., г. Плес, Ивановская обл., 13-17.09.21 г. Тез.докл. Иваново: ИХР им. Г.А. Крестова РАН, 2021. С. 126.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ НА СПЛАВАХ Cu-Zn

Белянская И.А., Якушкина Е.Ю., Грушевская С.Н., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

belyanskaya_98@mail.ru

Оксиды меди используются в оптоэлектронике, производстве электрохимических суперконденсаторов на двойном слое, ИК- и УФ-датчиков, химических и биологических сенсоров, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии [1, 2]. Область применения определяется свойствами оксидов, которые зависят от способа и условий получения.

В данной работе оксиды Cu(I) получены путем анодного окисления в 0,1 М КОН сплавов с относительно высокой атомной долей цинка – от 34 до 50 ат. %. Определение фотоэлектрохимических характеристик оксида меди проведено непосредственно в ходе его формирования при потенциале $E = -0,17$ В (ст.в.э.) при помощи измерения фототока.

Для генерации фототока использовалось импульсное освещение поверхности электрода светодиодом фирмы «LIGITEK» с длиной волны 470 нм при интенсивности Φ_0 , указанной в таблице. Численная обработка зависимости фототока от толщины образующейся оксидной пленки по [2] позволяет получить некоторые свойства полупроводниковых тонких пленок:

$$i_{ph} = i_{ph}^{max} (1 - e^{-2\alpha L}) ; N_A = 2 \varepsilon \varepsilon_0 |E - E_{fb}| / (eW^2) .$$

Здесь i_{ph} – плотность фототока; i_{ph}^{max} – максимальная плотность фототока; α – показатель поглощения света; N_A – концентрация акцепторных дефектов; $\varepsilon = 10,50$ – диэлектрическая проницаемость Cu_2O [3]; $E_{fb} = -0,23$ В – потенциал плоских зон Cu_2O [2]. Ширина области пространственного заряда W определена как толщина оксидной пленки L , при которой $i_{ph} / i_{ph}^{max} = 0,99$.

Таблица. Фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I) на сплавах Cu-Zn

Электрод	$\Phi_0 \cdot 10^{-16}$, фотон/с·см ²	$-i_{ph}^{max}$, мкА/см ²	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	$N_A \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	W , нм
Cu34Zn	6,79	0,81	0,50	0,06	142,90
Cu38Zn	7,15	0,74	0,46	0,05	156,02
Cu44Zn	4,69	2,48	1,54	0,57	46,85
Cu50Zn	7,76	3,54	0,96	0,22	74,70

Отрицательные значения фототока (таблица) показывают, что оксид Cu_2O на латунях обладает р-типом проводимости с преобладанием акцепторных структурных дефектов. С ростом содержания цинка в сплаве абсолютное значение фототока i_{ph}^{max} , показатель поглощения света α и концентрация акцепторных дефектов N_A в целом возрастают, а ширина области пространственного заряда W уменьшается.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части исследования свойств функциональных материалов.

1. Singh J., Rawat M.A. // J. Bioelectron. Nanotechnol. 2016. V. 1. Is. 1. P. 9.
2. Введенский А.В. и др. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах: кинетика анодного формирования и фотоэлектрохимические свойства. Воронеж: Научная книга. 2016. 296 с.
3. Collisi U., Strehblow H.-H. // J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 1986. V. 210. P. 213.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ПОЛУЧЕННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ОТ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ И ЧАСТИЧНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Бикяшев Э.А.¹, Кубрин С.П.²

¹Химический факультет ЮФУ, Ростов н/Д, Россия

²НИИ физики ЮФУ, Ростов н/Д, Россия

eabikyashev@yandex.ru

В данной работе изучены структурные особенности и фотокаталитическое влияние на деградацию красителя родамина Б реактивного (марки ч.д.а.) и гидротермально полученного оксида SnO_2 , в т.ч. дополнительно модифицированного высокодисперсным серебром. Гидротермальный синтез выполнен растворением металлического олова в холодной азотной кислоте с последующим повышением pH до ~ 6 раствором аммиака. Для выполнения металлизации в азотнокислый раствор вводился нитрат серебра в соотношении 0.002 – 0.01 – 0.02 – 0.1 от исходного количества олова. К итоговой водной суспензии добавлялся равный объем изопропанола, после чего реакционная смесь помещалась в тefлоновый реактор и термостабилизировалась 20 часов в стальной капсуле при 180°C . После остывания твердая фаза (ГТ) отмывалась от нитратов и высушивалась при 60°C . Часть порошков обжигалась 4 часа при 400°C (ГТ+400/4) - при этой температуре по результатам термогравиметрических экспериментов завершается основная фаза потери массы.

По интегральной ширине дифракционного пика (110) методом Дебая-Шеррера были выполнены оценки среднего размера областей когерентного рассеяния: ~ 5 нм (ГТ) - ~ 8 нм (ГТ+400/4) - ~ 135 нм (реактивный SnO_2). Анализ мёссбауэровского поглощения подтвердил растущую симметрию кислородно-октаэдрического окружения в ряду (ГТ)–(ГТ+400/4)–реактивный SnO_2 (квадрупольное расщепление 0.618-0.62-0.622 мм/сек). Этот результат коррелирует с ИК-спектрами материалов: кроме пиков в области малых волновых чисел, относящихся к антисимметричным и симметричным колебаниям по связям Sn-O-Sn, в гидротермально полученных фазах наблюдаются широкие полосы поглощения в интервале $1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3600\text{ см}^{-1}$ (соответствуют валентным колебаниям групп OH).

Термическая обработка гидротермальных форм оксида, а также его модифицирование серебром наиболее сильно сказалось на спектрах оптического поглощения материалов. В обоих случаях наблюдается "размытие" и "синее смещение" края фундаментального поглощения, что делает актуальной исследование фотокаталитической активности материалов в видимом диапазоне.

Из рис. 1а видно, что при облучение УФ лампой ($\lambda = 250\text{ нм}$) деградация родамина лучше всего проходит в присутствии SnO_2 (ГТ). Введение 0.1моль Ag дополнительно повышает фотокаталитическую активность SnO_2 (ГТ) (рис.1б). В видимом диапазоне SnO_2 фотоактивность практически не проявляет. Однако, фаза 0.1Ag-SnO₂ после обжига при 400°C вызывает активное деэтилирование родамина, что приводит к смещению полосы поглощения (рис. 1с).

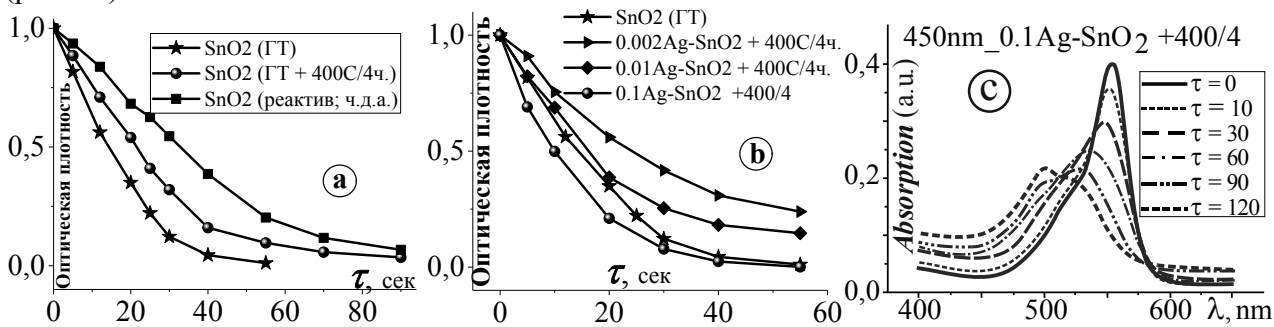


Рис.1 – Влияние исследованных материалов на фоторазложение родамина Б.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДА SnO_2 ИОНАМИ МАРГАНЦА И СВИНЦА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ РОДАМИНА В УФ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ

Букашев Э.А.

Химический факультет ЮФУ, Ростов н/Д, Россия

eabikyashev@yandex.ru

Синтез материалов $(x)\text{Mn-SnO}_2$ (молярная доля марганца составляла 0.01-0.03-0.05-0.10) и $(x)\text{Pb-SnO}_2$ (молярная доля свинца = 0.01-0.025-0.035-0.05 и далее до $x = 0.4$ с шагом 0.05). выполняли по гидротермальной технологии. Олово переводили в водорастворимую форму, растворяя навеску металла в охлажденном разбавленном растворе азотной кислоты. Марганец и свинец вводили в раствор в виде нитратов. Азотнокислые растворы с заданным катионным составом медленно добавлялись в избыток концентрированного раствора аммиака. Соосажденные гидроксиды переносили в тefлоновый реактор, добавляли равный объем изопропанола и подвергали изотермической выдержке ($180^\circ\text{C}/16$ часов) в металлических автоклавах. Затем полученные порошки отмывались и высушивались при 60°C .

Валентное состояние атомов марганца в Mn-SnO_2 оценивалось методом ЭПР. Для полной стабилизации Mn(IV) был выполнен 4-х часовой обжиг материалов в при 500°C в токе кислорода. Для стабилизации Pb(IV) порошки обрабатывались в токе озона ($200^\circ\text{C}/10$ часов).

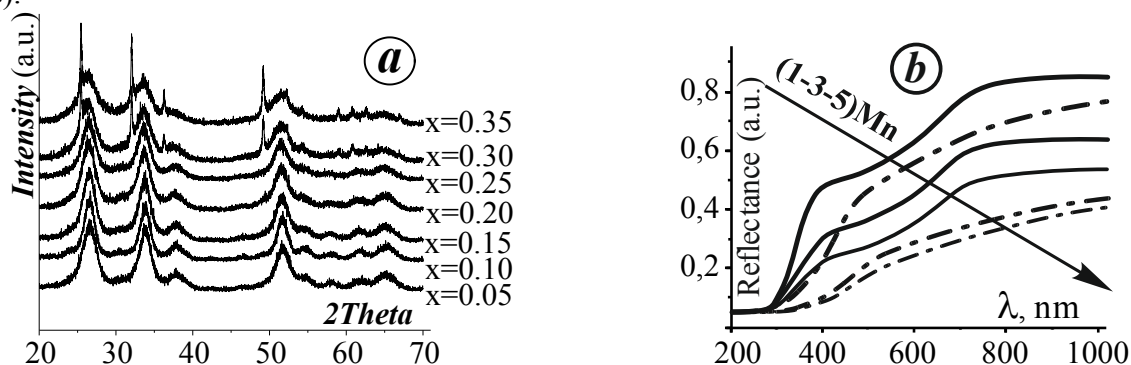


Рис. 1 – Дифрактограммы некоторых материалов серии $(x)\text{Pb-SnO}_2$ после обработки в озоне (a) и спектры полного диффузного отражения некоторых материалов серии $(x)\text{Mn-SnO}_2$ (b) до (сплошные линии) и после (штрих-пунктир) обжига в токе кислорода.

В изученном интервале концентраций на дифрактограммах $(x)\text{Mn-SnO}_2$ присутствовали только диффузные рефлексы SnO_2 , после обжига наблюдалось слабое смещение рефлексов в сторону больших углов. Материалы $(x)\text{Pb-SnO}_2$ после обработки в озоне оставались однофазными до $x = 0.25$, затем регистрировалась примесь PbO_2 (рис. 1a).

Спектры диффузного отражения образцов обеих серий демонстрируют уменьшение оптической ширины запрещенной зоны. При этом в образцах $(x)\text{Mn-SnO}_2$ до обжига имеются два участка спада диффузного отражения (рис. 1b), что подтверждает их микрогетерогенность.

Фотокаталитические эксперименты показали, что активность свинец-содержащих материалов в УФ и в видимом диапазоне растет с ростом x . Однако, они сами при этом быстро деградируют. Среди материалов серии $(x)\text{Mn-SnO}_2$ наибольшую фотокаталитическую активность в отношении к роданину Б проявляют образцы, не подвергавшиеся обжигу. По-видимому, это объясняется их микро-двухфазностью, что позволяет фотовозбуждаемым электронам перетекать на крупинки оксида марганца, избегая электрон-дырочной аннигиляции. Материал 0.01Mn-SnO_2 при УФ облучении приводит к 95%-ной деградации роданина в течение 30 минут. В видимом диапазоне преобладает деэтилирование роданина Б.

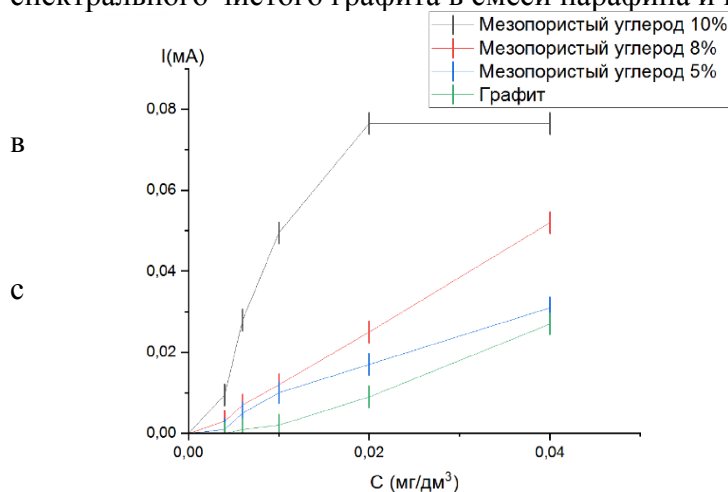
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛОВАСТАТИНА ПРИ РЕЛИЗЕ ЕГО ИЗ ИМПЛАНТА

Богословский В., Юленков Н.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30,
vmb3@tpu.ru

В последнее время в лечебной практике альтернативой гормональной терапии являются покрытия костных имплантатов антиостеопорозными препаратами, которые будут локально лечить остеопоротическую кость и улучшат остеоинтеграцию имплантатов. В терапии остеопороза используют антирезорптивные средства, главным образом бисфосфонаты (ризедронат, алендронат, золедроновая кислота и т.д.), которые предотвращают потерю костной ткани при остеопорозе. В связи с этим, возникает потребность в контролируемой местной доставке малых доз статинов (ловастатина, золедроновой кислоты и др.). Для определения статинов, наряду с хроматографическими, в последние десятилетие применяются электроаналитические методы. Среди всех электрохимических методов наиболее популярными являются вольтамперометрия определения статинов, который широко используется для анализа фармацевтических лекарственных форм и биологических образцов.

В литературе для определения ловастатина имеются незначительные данные по применению различных типов электродов. Имеются данные на основе ртутных электродов («висячая капля») с пределом обнаружения 10^{-8} - 10^{-7} М, на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированные поверхностно-активными веществами с пределом обнаружения 10^{-7} М и модифицированные нанотрубками (предел обнаружения 10^{-8} М). Нами предложен новый способ получения модифицированного графитового электрода, полученный при добавлении мезопористого углерода в процессе импрегнирования спектрального чистого графита в смеси парафина и полиэтилена низкого давления.



Проведены исследования по влиянию концентрации мезопористого углерода смеси на аналитический сигнал ловастатина. На рисунке представлена градуировочная зависимость ловастатина на графитовых электродах различным содержанием мезопористого углерода, из которого видно, что при увеличении содержания модификатора, чувствительность аналитического сигнала ловастатина значительно увеличивается, предел обнаружения аналита составляет 0.005

мг/дм³ с погрешностью определения не превышающей 15%. Подобраны условия методики вольтамперометрического определения ловастатина при релизе его из импланта, определены основные метрологические параметры.

Работа финансово поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках проекта Наука FSWW-2023-0007 (0. 0007.ГЗБ.2023).

ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОДАХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Богущ И.Ю., Плуготаренко Н.К.

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, ЮФУ, Таганрог, Россия
inlys@sfedu.ru

Интерес к исследованию кремний-углеродных материалов вызван возможностью их применения в устройствах твердотельной электроники на основе оксидов металлов (в частности, электродов суперконденсаторов и сенсорных элементов датчиков газов), благодаря их высокой твердости и прочности, химической стабильности, низкому коэффициенту трения [1].

Целью данной работы была оценка стабильности и исследование процессов переноса заряда в электродах суперконденсатора. Объектами исследования были кремний-углеродные пленки (КУП) с и без легирования атомами металлов (никель и марганец), полученные методом электрохимического осаждения из раствора гексаметилдисалазана и метанола на медной подложке [2].

Скорость перемещения заряда в пленке характеризует коэффициент диффузии и как следствие по нему можно определить перспективность использования материала в качестве электродов для суперконденсаторов. В данной работе коэффициент диффузии определялся методом электрохимической импедансной спектроскопии с помощью модели Матиаса-Хааса [3]. Спектры электрохимического импеданса были сняты после 100, 200, 450 циклов гальваностатического заряд/разряда. Из анализов спектров было выявлено, что в пленках доминирует вертикальная прямая с углом наклона $\sim 45^\circ$, что указывает на наличие емкостного отклика пленки. После 200 циклов заряд/разряда на импедансных спектрах КУП легированных атомами металлов наблюдаются заметные изменения, в высокочастотной области появляется часть полуокружности, что свидетельствует о том, что повысилось сопротивление переносу заряда на границе раздела электрод/электролит. Расчетный коэффициент диффузии для КУП легированных атомами металлов был в 2-10 раз больше по сравнению с нелегированных КУП. После 200 циклов заряд/разряда для металлсодержащих КУП наблюдалась значительное увеличения коэффициента диффузии, которое составило $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ и $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ для Mn- содержащих и Ni-содержащих КУП соответственно, это объясняется тем, что происходит активации более глубоких уровней пор.

1. H. Zhuang, N. Yang, L. Zhang // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Т. 7. № 20. P.10886-10895.
2. Grigoryev M. N.; Myasoedova T. N.; Mikhailova T. S.// J. Phys. Conf. Ser. 2018. № 1124. P.081043.
3. O.V. Levin, M.P. Karushev E.V. Alekseeva, V.V. Malev.// Electroch. Acta. 2018. № 109. P. 153.

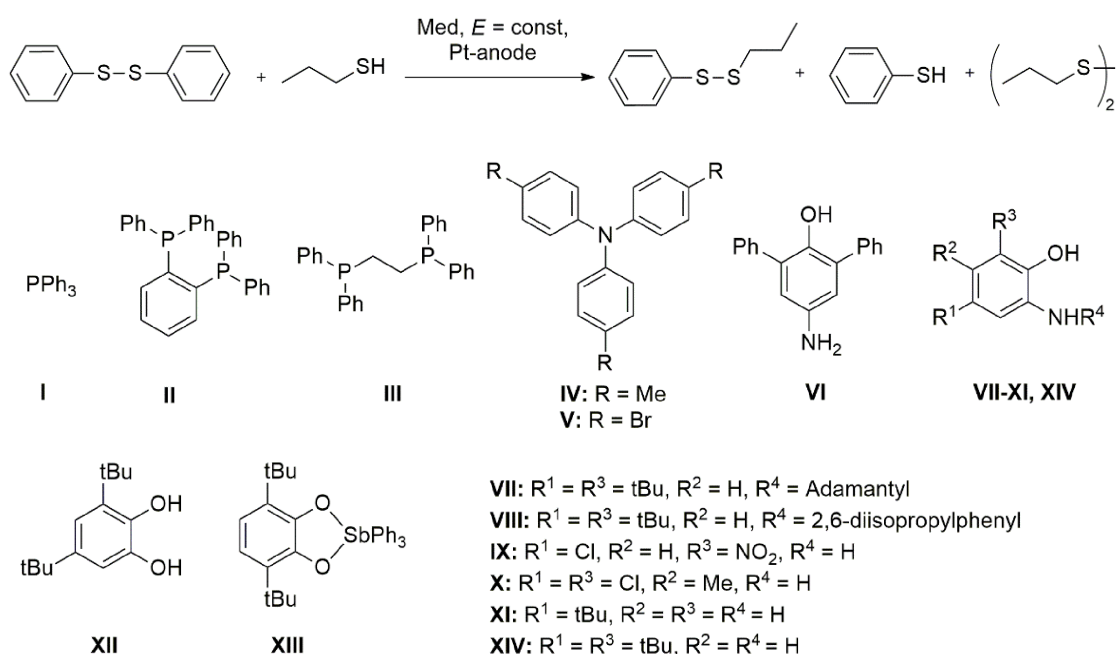
РЕАКЦИЯ ПРОМОТИРОВАННОГО ТИОЛ-ДИСУЛЬФИДНОГО ОБМЕНА В ПРИСУТСТВИИ РЕДОКС-МЕДИАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Бурмистрова Д.А., Галустян А., И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

burmistrova.da@gmail.com

Вовлечение в органический синтез низкомолекулярных тиолов и их димеров (компонентов дисульфидного масла) напрямую связано с энергоэффективными путями утилизации сернистых отходов процессов нефте- и газопереработки. В работе исследованы соединения различной природы: арилфосфины (I-III), замещенные амины (IV-V), замещенные *o*-, *n*-аминофенолы (VI-XI), 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (XII), 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат трифенилсурьмы(V) (XIII) в качестве редокс-медиаторов (Med), промотирующих реакцию тиол-дисульфидного обмена (ТДО) между дифенилдисульфидом и 1-пропантиолом с образованием несимметричного дисульфида в условиях электролиза (2 ч).



В случае использования три-*n*-бромфениламина (V), 4-амино-2,6-дифенилфенола (VI), 2-амино-4-хлор-6-нитрофенола (IX) или 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина(XII) в ходе электрохимически промотированного ТДО был достигнут наибольший выход (77-86%) целевого дисульфида *n*-C₃H₇SSC₆H₅. С точки зрения энергоэффективности при реализации электросинтеза, выбор *n*-аминофенола VI, окисляющегося при 0.58 В (Pt-анод, MeCN), является наиболее предпочтительным. Повышение конверсии и выхода целевого дисульфида с участием выбранного редокс-медиатора может быть достигнуто при увеличении продолжительности электролиза. Помимо этого, реализация ТДО между диалкилдисульфидами (C₃,C₄) и замещенными тиофенолами в условиях медиаторного электролиза в присутствии VI также приводит к несимметричным дисульфидам в качестве основных продуктов.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (МК-2488.2022.1.3).

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ

Васильев В.П., Манжос Р.А., Кочергин В.К., Кривенко А.Г., Куликов А.В., Шульга Ю.М.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
vpvasiliev@mail.ru

Легированные *p*-элементами углеродные наноформы являются перспективными электрокатализаторами реакции восстановления кислорода (РВК). В этом случае каталитические характеристики графеноподобных структур, допированных например, азотом, обусловлены способностью атомов азота образовывать делокализованную сопряженную систему с sp^2 -гибридизованным углеродом. В ряде исследований показано, что РВК на таких структурах протекает по четырехэлектронному механизму, который ранее считался характерным только для платины и ее сплавов.

В настоящей работе сообщается о простом способе механохимического синтеза эффективного бесплатинового электрокатализатора реакции восстановления кислорода. Допированный азотом (до 6 ат.%) углеродный материал (*N-ОГ*), полученный из недорогих компонентов (оксида графена и меламина), демонстрирует высокую каталитическую активность в РВК, что проявляется в снижении перенапряжения РВК и увеличении вклада полного восстановления кислорода до воды в общий процесс по сравнению со стеклоуглеродом (СУ). [1] Для *N-ОГ* даже при низких перенапряжениях ($E = -200$ мВ) помимо восстановления кислорода до пероксида водорода происходит восстановление O_2 до H_2O ($n \approx 2.8$) с постепенным увеличением доли этого процесса по мере сканирования потенциала в катодную сторону, вплоть до полного восстановления кислорода до воды при $E < -850$ мВ ($n \approx 4$). Это свидетельствует о высокой концентрации на поверхности *N-ОГ* активных центров для адсорбции, как молекул кислорода, так и промежуточных интермедиатов его восстановления, в качестве которых могут выступать как дефекты поверхности, так и краевые участки графеноподобных структур, а также пиридиновые атомы азота и хинонные группы. [1]

Исследование полученного материала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) неожиданно показало, что помимо характерного для материалов на основе оксида графена узкого ЭПР сигнала с *g*-фактором 2.0034, в ЭПР спектре присутствует достаточно интенсивный широкий сигнал с *g*-фактором 2.08. Для исходного ОГ в ЭПР спектре преобладают локализованные парамагнитные центры, а при размоле и допировании азотом - происходит сдвиг в сторону делокализованных состояний, о чем свидетельствует увеличение полуширины сигнала [2].

Исследование на вибрационном магнетометре показало, что исследуемый материал является ферромагнетиком с удельной намагниченностью насыщения 3 эме/г. *N-ОГ* показал характерную для ферромагнетика зависимость $\sigma(H)$ с хорошо разрешенной петлей гистерезиса. Коэрцитивная сила составила около 100 Э. В пределах погрешностей эксперимента при повышении температуры (от 78 до 296 К) намагниченность при 10 кЭ уменьшалась приблизительно с 0.05 до 0.02 эме/г, это свидетельствует о том, что температура Кюри ненамного превышает 296 К. [2]

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

1. Vasiliev V.P., Manzhos R.A., Krivenko A.G., Kabachkov E.N., Shulga Y.M. // *Mendeleeev Commun.* 2021. V. 31. P. 529.

2. Васильев В.П., Кабачков Е.Н., Куликов А.В., Морозов Ю.Г., Шульга Ю.М. // *Ж. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 4. С. 228.

АММИАКАТЫ БОРГИДРИДА МАГНИЯ КАК ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА

**Васильев В.П., Шиховцев А.В., Кравченко О.В., Соловьев М.В.,
Зайцев А.А., Добровольский Ю.А.**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
vpvasiliev@mail.ru

В связи с ростом энергопотребления в мире и предъявлением высоких экологических стандартов к производству и хранению энергии, водород рассматривается как альтернативный энергоноситель. Массовому внедрению и реализации технологий основанных на водороде препятствует, в том числе, отсутствие экономически эффективных и безопасных способов хранения водорода. Потенциальными материалами пригодными для хранения водорода ранее рассматривались: вода, аммиак, гидразин, бораны, алюмогидриды, боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов, аммиакаты боргидридов металлов. Аммиакаты боргидрида магния являются перспективными материалами для создания портативных и автономных химических источников водорода термолизного типа (до 16.2 масс.% H₂), поскольку снижаются начальные температуры выделения водорода и общие энергозатраты за счет экзотермического взаимодействия N–H и B–H фрагментов в молекулах комплексов.

Синтез аммиакатов боргидрида магния проводили спеканием исходных веществ (гексааммиаката боргидрида магния и несольватированного боргидрида магния (БГМ)), взятых в соответствующих эквимольных соотношениях при температурах ниже их разложения. Методами химического анализа, а также РФА, ИК-спектроскопии и ТГА-ДСК/ТВД-МС анализа изучены составы и свойства полученных комплексов Mg(BH₄)₂(NH₃)_n ($n = 1, 2, 3$).

Систематическое исследование особенностей термического разложения и анализ выделяющихся газов показал, что температура десорбции газов возрастает с увеличением скорости нагревания образцов Mg(BH₄)₂(NH₃)_n (в интервале 5–20 К/мин изменение достигает 30 К), при этом, потеря массы, наоборот, незначительно снижается. [1]

Обнаружено, что потеря массы образцов в случае ди- и триаммиаката БГМ превышает теоретическое содержание водорода (на 13.36 и 69.22%, соответственно). Данные масс-спектрометрии показывают, что эта потеря веса связана с выделением аммиака. Чистота водорода полученного термолизом Mg(BH₄)₂(NH₃)_n составляет 98.98 и 90.54%, соответственно, для комплексов с $n = 2$ и 3 (скорость нагревания 20 К/мин). В случае моноаммиаката БГМ потеря массы меньше теоретически возможного значения на 15.37%. Важно отметить присутствие следовых количеств аммиака в выделяющемся водороде для всех исследуемых аммиакатов боргидрида магния. [1]

В исследовании продемонстрировано, что состав продуктов термолиза аммиакатов боргидрида магния зависит от скорости нагревания образцов, что подтверждается анализом конечных продуктов терморазложения. Были обнаружены металлический Mg, аморфный BN, H₂ и NH₃. Помимо этого, предположительно, образуются небольшие количества соединений состава Mg–B–N, что подтверждается результатами РФЭС анализа [1]. Таким образом, для потенциального применения комплексов Mg(BH₄)₂(NH₃)_n ($n = 1, 2, 3$) в качестве химических источников водорода требуется их более детальное исследование.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

1. Vasiliev V.P., Kravchenko O.V., Soloviev M.V., Zyubin A.S., Zyubina T.S., Zaytsev A.A., Shikhovtsev A.V., Blinova L.N., Dobrovolsky Y.A. Synthesis, properties and thermal decomposition particularities of magnesium borohydride ammoniates // IJHE. 2022. V. 47. P. 35320.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИНДУЦИРОВАННЫМ СООСАЖДЕНИЕМ

Готеляк А.В.

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

Для процессов электроосаждения сплавов из металлов подгруппы железа с вольфрамом наблюдается ряд «аномалий»: их состав и свойства определяются не только составом электролита, pH раствора, током (электродным потенциалом), но и, при поддержании вышеуказанных электрохимических параметров постоянными, зависят от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение. Наблюдается макроскопический размерный эффект состава и свойств (микротвердости, коррозионной стойкости) получаемых покрытий. Свойства поверхности определяются также величиной объемной плотности тока (ОПТ) (I/V , где V - объем электролита). Влияние ОПТ связано с образованием на поверхности сплава оксид-гидроксидных слоев и её наводороживанием. Однако влияние ОПТ, представленное на рис. 1, обусловлено иными причинами, поскольку в этих измерениях ни кислород, ни водород не определялся, определялись только тяжелые элементы (Co и W, их сумма составляла 100% определяемых элементов), на их соотношение в сплаве существенно влияла объемная плотность тока.

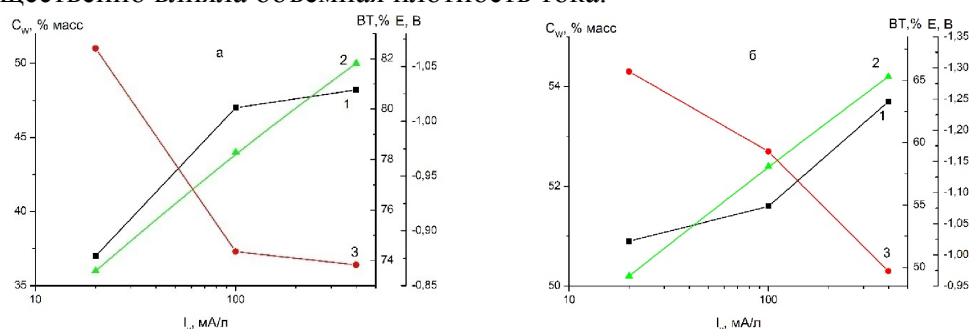


Рис.1. Зависимость концентрации W в покрытии (1), электродного потенциала (2) и выхода по току (3) от объемной плотности тока при плотностях тока 2 (а) и 5 (б) А/дм²

Более того, на рис.2 показано, что микротвердость уменьшается с ростом ОПТ (I_v), хотя она должна возрастать при увеличении концентрации W в покрытии. Для повышения микротвердости покрытий была использована циклическая катодно-анодная обработка при последовательной обработке катодным током плотностью 2 А/дм² и анодным током той же плотности с соотношением величин заряда в катодном и анодном циклах 10:1 (30 минут катодного и 3 минуты анодного).

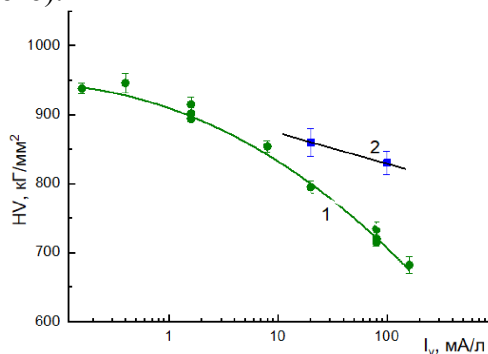


Рис.2. Зависимость микротвердости Fe-W покрытий от объемной плотности тока при катодном осаждении (1) и циклической катодно-анодной обработке (2)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТАВ И КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Денисова А.Г., Данилов В.А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
aliona.denisova.tlt@gmail.com

Метод электроосаждения благодаря своей относительной простоте и комплексу варьируемых параметров позволяет получать покрытия различной морфологии и химического состава на металлических подложках-носителях. Однако процесс совместного осаждения нескольких элементов является весьма нетривиальной задачей, а состав, температура электролита и режимы электролиза значительно влияют на характеристики и свойства получаемых многокомпонентных электролитических осадков [1, 2]. В данной работе представлены результаты получения и исследования двухкомпонентных (Cu-Zn) покрытий в электролитах различной температуры и концентрации.

Покрытия получали методом электроосаждения в водных растворах электролитов, содержащих 0,04 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,34 М, или 0,67 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (электролиты №1, №2 соответственно). Электроосаждение проводили при температуре электролитов 293К и 313К в двухэлектродной ячейке при гальваностатическом режиме с плотностью тока $20\text{mA}/\text{cm}^2$ в течение 15 минут с использованием потенциостата-гальваностата Elins ПИ-50PRO3. В качестве анода использовалась медная пластина, в качестве катода – сетка из нержавеющей стали.

Полученные образцы представляют собой однородное покрытие, закрепленное на металлическом носителе. Установлено, что с повышением концентрации азотнокислого цинка в электролите в 2 раза, содержание цинка в покрытии увеличивается на ≈ 7 масс.% при электроосаждении в электролите с температурой 293К (Рис.1 а). С повышением температуры электролита количество цинка в полученных покрытиях уменьшилось (Рис.1 б), что, вероятно, связано с более интенсивным осаждением меди (как более благородного металла) при повышенных температурах электролита.

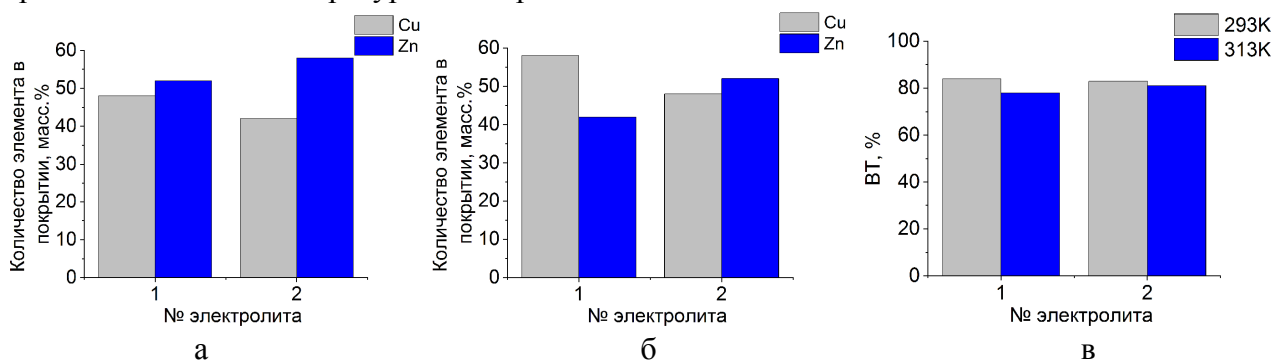


Рис.1 Элементный состав покрытий, полученных в электролите при температуре 293К (а) и 313 (б), катодный выход по току (в)

Рассчитанный выход по току полученных покрытий составил 78-84 % (Рис.1 в). Причем с повышением температуры электролитов наблюдается небольшое снижение эффективности осаждения на 1-3 %. Электроосаждение в электролитах одной температуры, но разной концентрацией нитрата цинка не привело к значительному повышению выхода по току.

Список литературы:

1. Artur Maciej [et al] // Materials. 2021. Vol.14. p.1762
2. Medhat M. Kamel [et al] // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2023. Vol.13(1). p.57.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Денисова А.Г.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
aliona.denisova.tlt@gmail.com

Нанесенные гетерогенные катализаторы находят все большее применение для проведения катализа совместно с озонированием. Поэтому не прекращаются и актуальны разработки материалов, в том числе на основе неблагородных металлов, которые могли бы быть использованы в качестве эффективных катализаторов для очистки сточных вод от различных загрязнителей [1, 2]. В данной работе представлены результаты получения одно- и двухкомпонентных электролитических покрытий, а также результаты исследования их каталитической активности при разложении этиленгликоля в воде.

Покрываются методом электроосаждения в электролитах на основе нитрата меди и нитрата меди с нитратом цинка при гальваностатических режимах с использованием в качестве катода – сетки из нержавеющей стали. Испытания каталитической активности полученных образцов микросеток с нанесёнными покрытиями проводились на разработанной лабораторной установке. Образцы приблизительно равной массы (с нанесённым каталитически активным материалом) помещались внутрь реактора. Исходная концентрация этиленгликоля в модельном растворе составляла 1 г/л. Окислителем выступала озонно-воздушная смесь. Определение состава раствора после испытаний по окислению этиленгликоля проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra (EI 70 эВ).

В зависимости от параметров электроосаждения на металлическом носителе было получено два типа образцов – медное и медь-цинковое покрытие (Zn – 28,8 масс.%) (Рис.1).

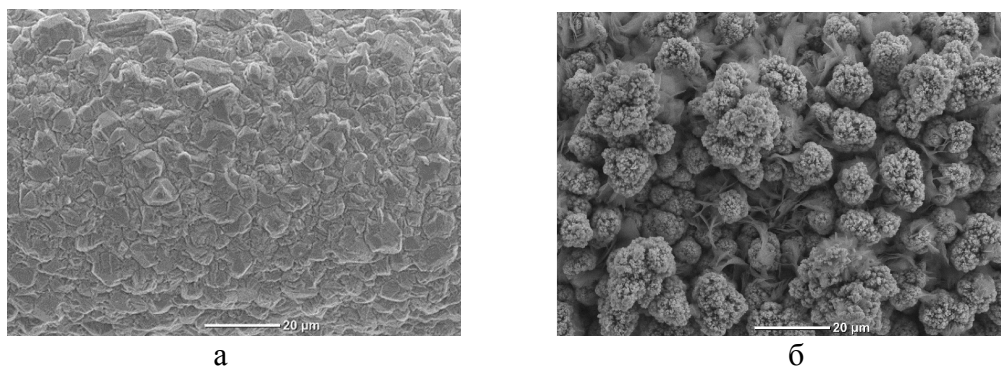


Рис.1 Морфология поверхности полученных покрытий: медного (а) и медь-цинкового (б)

После 2 часов испытаний степень очистки в присутствии полученных покрытий не превышала $\approx 23\%$. После 5 часов испытаний степень очистки, в присутствии медь-цинкового покрытия в качестве катализатора составила $\approx 63\%$, тогда как степень очистки в присутствии медного покрытия составила $\approx 52\%$. Это может быть связано как с тем, что медь-цинковое покрытие обладает более развитой поверхностью, так и с тем, что в его составе присутствуют два активных металла – медь и цинк, которые соответственно представлены в виде микрокристаллов и нанопластин.

Список литературы:

1. Asim Ali Yaqoob [et al] // Water. 2020. Vol.12. p.495
2. Xingxing Li [et al] // Catalysts. 2023. Vol.13. p.342.

ВЛИЯНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41

Добрыдень С.В., Васильева В.И., Акберова Э.М., Костылев Д.В., Беспалова Я.Р.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

dobryden@chem.vsu.ru

В качестве объектов исследования выступала серия экспериментальных образцов гетерогенных анионообменных мембран МА-41, изготовленных в ООО «ИП «Щекиноазот» (Россия). Содержание ионообменной смолы варьировалось от 55 до 69%. Основу структуры мембраны МА-41 составляет сильноосновная ионообменная смола АВ-17, а также полиэтилен в качестве инертного связующего и капроновая армирующая сетка.

Для оценки влияния массовой доли ионообменной смолы на физико-химические характеристики мембран использовали относительные изменения измеряемых величин (ΔA , %), которые были рассчитаны по формуле: $\Delta A = 100 \cdot (A - A_0) / A_0$, где A – величина физико-химической характеристики образца мембраны с определенной массовой долей ионообменника, A_0 – величина характеристики мембраны с минимальной массовой долей ионообменника 55 %.

При увеличении массовой доли ионообменной смолы в диапазоне от 55 до 69 % происходит рост полной обменной емкости (Q) на 13 %, влагосодержания (W) на 27 %, плотности (ρ) на 5 % и толщины (l) на 16 % (рис. 1а).

На рис. 1б представлены зависимости относительных изменений удельной электропроводности мембран в растворах хлорида натрия разных концентраций, которые были определены при помощи ртутно-контактного метода.

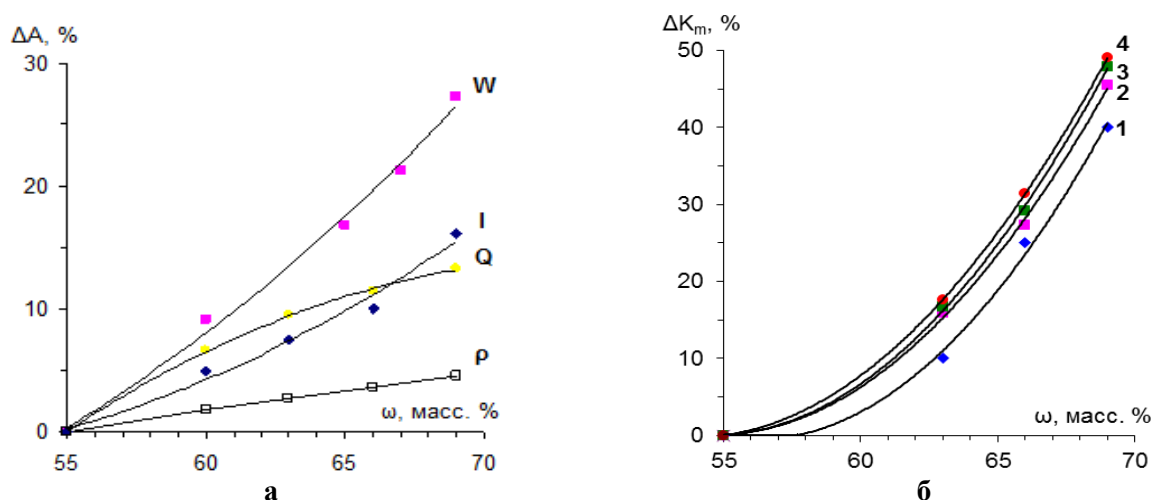


Рис. 1. Зависимость относительных изменений физико-химических свойств (а) и удельной электропроводности (б) мембран МА-41 с различным содержанием ионообменной смолы. Концентрации раствора NaCl, М : 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 1,0

Мембраны МА-41 с разной массовой долей ионообменной смолы характеризуются разными значениями электропроводности в точках изоэлектропроводности (K_{iso}), которые обуславливают способность гелевой фазы к транспорту противоионов. Увеличение проводимости гелевой фазы обусловлено ростом доли ионообменной смолы и величины полной обменной емкости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н., Денисов А.Е.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
AkhmetovaAN@corp.knrtu.ru

Известно практическое применение титановых сплавов, содержащих 0,2% Pd, имеющих более высокую кислотостойкость и меньшую склонность к коррозии, например, в горячих растворах хлоридов, по сравнению с чистым титаном [1]. Одним из энерго- и ресурсосберегающих подходов является электролитическое осаждение палладия на титановый сплав, обеспечивающее его поверхностное легирование. В одном из известных вариантов его проводят при плотности тока 10 мА/см² в аминоклоридном электролите [2]. Установлено, что все образцы титана с модифицированной палладием поверхностью устойчивы в 20%-ной H₂SO₄ и 10%-ной HCl при 100⁰C. Катодные поляризационные кривые демонстрирует, что перенапряжение водорода на легированной поверхности титана ниже, чем на чистом титане и даже ниже, чем на гладкой поверхности палладия.

Целью настоящего исследования является выбор режима электрохимического осаждения локальных наноразмерных покрытий из элементного палладия на поверхности сплава титана и оценка их характеристик. Образцы были получены при следующих режимах: исходный (немодифицированный) образец титанового сплава ВТ 1-0, №1; образец титанового сплава ВТ 1-0, выдержанный при поляризации постоянным током: $j=2$ мкА/см² в растворе 0,1% PdCl₂ + 1,0 М NaCl, время поляризации 3600 с, №2; образец титанового сплава ВТ 1-0, модифицированный в условиях: $j=2$ мкА/см², инфранизкая частота, в растворе 0,1% PdCl₂ + 1,0 М NaCl, время поляризации 3600 с, №3 [3].

В ходе исследования методами растровой электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии, в сочетании с методикой послойного ионного травления Ag⁺ исследованы элементный состав поверхности и приповерхностных слоёв, распределение элементов по глубине образцов. На рисунке представлена микрофотография поверхности образца №3.

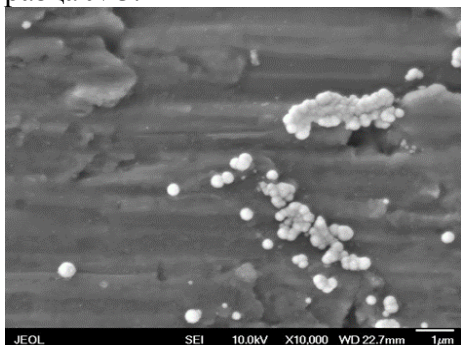


Рисунок. РЭМ-изображение поверхности модифицированного образца во вторичных электронах (SEI), композиционный контраст (COMPO). Приблизное увеличение $\times 10\,000$

Последний образец (№3) имеет наибольшую толщину палладиевого слоя с размерами отдельных частиц 40-600 нм, полученного при поляризации титанового образца низкочастотным током малой амплитуды в палладийсодержащем хлоридном растворе. Такие образцы проявляют наивысшую коррозионную стойкость в растворах концентрированных кислот и галогенидсодержащих средах.

Список литературы.

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия. 1986. 359 с.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Федосеева Т.А. Защита металлов. 1977. Т.13. №2. С.164-170.
3. Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н., Денисов А.Е. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 624-630.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСКЛЮЧЕНИЯ ОПЕРАЦИИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ МЕДНЕНИИ АБС-ПЛАСТИКОВ

Ершова Т.В., Логинова Т.С., Казанцева М.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Химическая металлизация предполагает нанесение токопроводящего металлического слоя за счет химической реакции восстановления ионов металла из раствора на поверхности диэлектрика. Металлизация непроводящих материалов позволяет получать изделия с совершенно новыми функциональными и декоративными свойствами. К традиционно подлежащим металлизации материалам относятся разнообразные полимеры (пластмассы). Металлизированные пластмассы, приобретают уникальные функциональные и декоративные свойства. Замена металлов металлизированными пластмассами позволяет снизить стоимость материалов, уменьшить вес изделия, создать форму любой сложности, повысить коррозионную стойкость.

Классический способ подготовки поверхности пластмасс перед химическим меднением включает последовательные операции сенсibilизации (обработки в растворе соли двухвалентного олова) и активирования в растворе соли драгоценного металла, например палладия или серебра. Такая подготовка предполагает формирование на поверхности диэлектрика активных центров в результате реакции взаимодействия восстановителя и ионов металла-катализатора. На каталитически активных центрах в первую очередь начнется процесс восстановления ионов меди. Ионы Sn^{2+} в растворах сенсibilизации в процессе работы и при хранении довольно быстро окисляются до Sn^{4+} и раствор перестает выполнять свои функции. Срок работы растворов сенсibilизации составляет в среднем 4-6 недель [1].

В работе были рассмотрены различные варианты создания каталитически активных центров на поверхности АБС-пластика без использования нестабильных растворов соли двухвалентного олова. Предварительную подготовку поверхности осуществляли обезжириванием в слабощелочном электролите с последующим травлением в хромовой кислоте в течение 30 мин при температуре 60°C . После сушки в эксикаторе образцы обрабатывали в растворе восстановителя (глюкоза, аскорбиновая кислота, формалин, гипофосфит натрия), активировали в растворе соли серебра и наносили слой меди из электролита химического меднения, содержащего в качестве комплексообразователя K_2Na тартрат. В качестве сравнения рассматривалась классическая схема подготовки поверхности с использованием технологической операции сенсibilизации в растворе соли двухвалентного олова. В результате исследования ряда восстановителей выбран состав, обеспечивающий получение доброкачественного по внешнему виду и сцеплению с основой медного покрытия.

Таким образом, экспериментально установлена возможность исключения операции обработки в растворе соли олова из технологической схемы химического меднения АБС – пластика.

1. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков/ Н.Ф. Мелашенко - Минск: Беларусь, 1987. -176 с.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОСТРЕЖНЯМИ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Зиятдинова Г.К., Гимадудинова Л.Т.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Ziyatdinovag@mail.ru

Синтетические красители активно используются в пищевой промышленности и их содержание в продуктах питания строго регламентировано, что требует соответствующих способов быстрого и надежного определения. Для этих целей можно использовать методы, основанные на окислении красителей, в том числе в условиях электрохимического окисления.

Рассмотрено электроокисление синтетических пищевых красителей тартразина, синего блестящего FCF и судана I на стеклоуглеродном электроде, модифицированном наностержнями диоксида марганца, диспергированными в цетилпиридиний бромиде. На циклических вольтамперограммах красителей регистрируются пики окисления при +0.81, +1.02 и +0.74 В для тартразина, синего блестящего FCF и судана I соответственно на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0. Варьирование pH фонового электролита показало, что окисление тартразина и судана I сопровождается переносом протонов, а для синего блестящего FCF процесс протекает без участия протонов, что хорошо согласуется со структурой рассматриваемых красителей.

Отсутствие катодных ступеней на циклических вольтамперограммах подтверждает необратимость окисления красителей. Варьирование скорости сканирования потенциала показало, что токи окисления линейно зависят от квадратного корня из скорости сканирования потенциала для синего блестящего FCF и от скорости сканирования потенциала для тартразина. Для судана I линейны оба типа зависимостей. Значения тангенсов углов наклона логарифмических зависимостей токов окисления красителей от скорости сканирования потенциала составляют 0.60, 0.96 и 0.81 для синего блестящего FCF, тартразина и судана I соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что электроокисление контролируется поверхностными процессами для тартразина, диффузией для синего блестящего FCF, а для судана I реализуется смешанный контроль.

На основе полученных результатов рассчитаны параметры электроокисления красителей (коэффициент анодного переноса (α_a), число электронов, участвующих в электроокислении (n), коэффициент диффузии (D), поверхностная концентрация (Γ), гетерогенная константа скорости переноса электрона (k_s) и стандартная гетерогенная константа скорости переноса электрона (k^0)). Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица – Параметры электроокисления красителей.

Параметр	Значение		
	Тартразин	Синий блестящий FCF	Судан I
α_a	0.50	0.42	0.39
n	1.8	2	2
D , см ² /с	—	$(5.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	—
Γ , пмоль/см ²	152 $\pm$ 4	—	—
k_s , с ⁻¹	864	—	—
k^0 , см/с	—	$(3.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	—

ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ) И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Зиятдинова Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Ziyatdinovag@mail.ru

Электрохимическая полимеризация является одним из перспективных подходов к формированию полимерных покрытий, поскольку характеризуется простотой, экспрессностью, низким расходом реагентов, не требует стадий очистки и выделения, то есть исключает использование дополнительных химических реагентов, в том числе токсичных органических растворителей. Кроме того, варьирование параметров электролиза позволяет контролировать свойства получаемых полимерных покрытий, в частности, их структуру и толщину.

Среди большого разнообразия мономеров представляют интерес аминобензойные кислоты, способные к окислительной электрополимеризации за счет присутствия аминогруппы в их структуре. В результате электрополимеризации аминобензойных кислот формируются проводящие покрытия. Поли(*n*-аминобензойная кислота) (поли(4-АБК)) используется в качестве модификатора электродной поверхности и дает чувствительный отклик на некоторые токсиканты, однако не получила достаточного внимания по сравнению с другими проводящими полимерами, такими как полианилин и политиофен. Поэтому разработка электродов на основе поли(4-АБК) и изучение их аналитических возможностей представляет практический интерес.

Рассмотрена электрополимеризация 4-АБК на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном многостенными углеродными нанотрубками, в кислой и нейтральной средах. Показано, что в обоих случаях на вольтамперограммах регистрируется пик окисления, потенциал которого смещается в анодную область, а ток уменьшается по мере увеличения числа циклов сканирования потенциала, что соответствует образованию катион-радикала. На втором и последующих циклах наблюдается появление квазиобратимой редокс пары в области 100 или 470 мВ при pH 7.0 и 2.0 соответственно, токи которой растут с увеличением числа циклов сканирования потенциала. Такое поведение характерно для формирования проводящего покрытия. Проведена оптимизация условий электрополимеризации 4-АБК (pH фонового электролита, концентрации мономера и параметров электролиза) и полученные полимерные покрытия охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Полимерное покрытие представляет собой равномерно распределенные по поверхности образования неправильной формы, образующие пористое покрытие с размерами пор от 60 до 110 нм. Показано достоверное увеличение эффективной площади поверхности полимер-модифицированных электродов и увеличение скорости переноса электрона по данным импедиметрических измерений по сравнению с СУЭ и СУЭ, модифицированным многостенными углеродными нанотрубками.

Разработанные электроды дают чувствительный и селективный отклик на синтетические пищевые азокрасители (желтый «солнечный закат» FCF и тартразин) и ароматические альдегиды (ванилин и сиреневый альдегид). Показана возможность одновременного вольтамперометрического определения каждой пары аналитов. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.010-0.75 и 0.75-5.0 мкМ для красителей, 0.075-7.5 и 7.5-100 мкМ для сиреневого альдегида и 0.50-7.5 и 7.5-100 мкМ для ванилина. Пределы обнаружения достигают 2.3, 3.0, 18 и 190 нМ для желтого «солнечного заката» FCF, тартразина, сиреневого альдегида и ванилина соответственно, что превосходит описанные для других электрохимических подходов. Преимуществом разработанных электродов также является селективность отклика целевых аналитов в присутствии структурно родственных соединений.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Ni/Cu И Ni/Ag ЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ АМИНОФЕНОЛОВ

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

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

В настоящее время биметаллические частицы разных размеров, форм и состава получают различными методами, одним из которых является последовательное химическое восстановление катионов металлов с образованием наночастиц в форме «ядро в оболочке». Присутствие в составе таких частиц металла с магнитными свойствами придаёт им дополнительные свойства и расширяет диапазон их применения. В данной работе биметаллические Ni/Cu и Ni/Ag частицы в форме «ядро в оболочке» также получены последовательным химическим восстановлением сначала катионов никеля (ядро), затем в их присутствии – катионов меди или серебра (оболочка). Восстановление катионов металлов проведено в водно-этанольном растворе с применением гидразингидрата, соотношение металлов Ni:Cu(Ag) составляло 1:1. Полученные Ni/Cu и Ni/Ag микро- и наночастицы применены как электрокатализаторы в электрокаталитическом гидрировании *n*- и *o*-нитрофенолов (*n*-НФ и *o*-НФ) с образованием соответствующих аминифенолов – интермедиатов в синтезе ряда лекарственных препаратов.

Рентгенофазовые анализы показали, что формирование частиц Ni/Cu сопровождается практически полным восстановлением катионов Ni^{2+} , последующее восстановление катионов Cu^{2+} проходит не в полной мере и с образованием оксида меди CuO. Размеры частиц Ni^0 , согласно вычислениям в программном приложении к дифрактометру Bruker D8 ADVANCEECO, составляют 19 нм ($2\theta = 44,8^\circ$). После насыщения этих частиц водородом в электрохимической ячейке и применения в электрогидрировании *n*-НФ в их составе возрастает содержание Cu^0 в результате электрохимического восстановления из CuO. Состав Ni/Ag частиц представлен кристаллическими фазами обоих восстановленных металлов, которые сохраняются и после электрохимических экспериментов. Размеры частиц после синтезов в фазах с наибольшей интенсивностью равны 35 нм для Ag и 18 нм для Ni. На СЭМ-микроснимках и Ni/Cu, и Ni/Ag частиц видны округлые образования, собранные из мелких зёрен, с размерами, соответственно, ~60-300 нм и ~100-350 нм. ЭДС-анализы показали, что в составе округлых Ni/Cu частиц присутствуют оба металла с преобладанием одного или другого, а также кислорода. Ni/Ag частицы состоят, главным образом, из никеля с небольшим содержанием серебра, очевидно, в виде тонкой оболочки. Кроме этого, имеются отдельные частицы серебра различной формы, соединённые друг с другом в разветвлённые цепочки.

В электрохимической диафрагменной ячейке полученные порошки Ni/Cu и Ni/Ag частиц наносили на поверхность горизонтально расположенного Cu-анода с удержанием на нём с помощью внешнего магнита и насыщались водородом, затем были применены в электрокаталитическом гидрировании *n*- и *o*-нитрофенолов. Эксперименты были проведены в водно-щелочной среде при силе тока 1,5 А и температуре 30°C, анод – платиновая сетка. Показано, что Ni/Cu частицы проявили немного более высокую активность, чем Ni/Ag частицы. С применением всех частиц скорость гидрирования *n*-НФ возросла примерно в 3 раза, а *o*-НФ – почти в 4 раза по сравнению с их электрохимическим восстановлением на неактивированном медном катоде в аналогичных условиях. Конверсия обоих нитрофенолов повысилась до 99%. Основными продуктами гидрирования являются соответствующие аминифенолы, их образование контролировали снятием УФ-Вид спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МАГНЕТИТЕ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Иванова О.В.¹, Хоришко Б.А.¹, Немов В.А.²

¹Новомосковский институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: kitt2000@rambler.ru

²Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия;

Магнитный оксид железа (Fe_3O_4) применяется в современных электрохимических технологиях как электродный материал. В настоящей работе представлены результаты исследований кинетики процессов на магнетите методами потенциостатической и циклической вольтамперометрии. Эксперименты проводили в растворах H_2SO_4 с $\text{pH} = -0.5 \div 4$, $T = 298 \div 363$ К и $P \sim 101325$ Па. В исследованиях применяли электроды из поликристаллического плавленого магнетита, состава близкого к стехиометрическому.

Установлено, что в условиях потенциостатической поляризации электрода в области анодных потенциалов ($E = 0,8 \div 1,4$ В) наблюдается участок маломеняющегося тока. На поверхности магнетита происходит формирование дефектного слоя переменного состава $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит). Выделение кислорода ($E = 1,6$ В.) происходит с перенапряжением. При потенциалах выше 1,8 В кислород выделяется не только из молекул воды, но и из оксида. При поляризации в области катодных потенциалов ($E < 0,5$ В) оксид железа подвергается восстановлению, однако в кислой среде этот процесс сопровождается активным растворением. На катодной кривой наблюдается максимум плотности тока в интервале $0.1 \div 0.3$ В, который с ростом pH до 4 полностью вырождается. В интервале потенциалов $(-0,6) \div (-1,0)$ В на потенциостатических кривых наблюдаются площадки предельного тока. При $\text{pH} = 2$ хорошо различимыми становятся две площадки: в области $-0,7$ В и $-0,9$ В.

Для выявления природы и механизма процессов, протекающих на магнетите, проведен анализ циклических вольтамперограмм. Обнаружено, что форма вольтамперных кривых зависит от pH электролита, скорости вращения электрода и скорости развертки потенциала. В интервале потенциалов $0 \div 1,6$ В на анодной ветви имеется три экстремума и два на катодной. Выявлено, что анодный максимум (А1) при $E > 1,3$ В связан с адсорбцией кислорода из молекул воды и имеет диффузионную природу, так как исчезает при скорости вращения электрода больше 100 об/мин. Показано, что введение ионов Fe^{3+} в электролит способствует облагораживанию пары пиков тока (А2-К2). Особенностью экстремумов (А3-К3) является их со-направленность (аномальный анодный ток) и постоянство потенциала пиков независимо от скорости развертки и вращения электрода. Исследования показали, что экстремумы тока связаны с протеканием окислительно-восстановительных процессов на магнетите.

В интервале потенциалов $E = 0 \div (-1,0)$ В при $\text{pH} = 2$ обнаружены две пары пиков (А4-К4, А5-К5) в области выявленных ранее потенциостатическим методом площадок. Как показал анализ ЦВА зависимостей, токи максимумов А4-К4 линейно изменяются в координатах $i = f(v_E)$, но не изменяются по амплитуде. Выявлено, что высота анодного пика А4 зависит от гидродинамических условий эксперимента. Пик К5 на ЦВА кривой имеет острую форму, что указывает на процессы в поверхностном слое оксида, например – сильная адсорбция продуктов реакции. Обратный ему пик А5 показывает зависимость от скорости сканирования до $v_E \leq 30$ мВ/с, что свидетельствует о наличии диффузионных осложнений в приэлектродном слое. Следует отметить, что ток анодного пика А5 стабилизируется при большом числе циклов.

Анализ положения анодных и катодных пиков относительно потенциала поляризации показывает, что протекающие в них процессы носят необратимый характер.

ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАКЕТНЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ

Као Н.Л.^{1,2}, Шевцов Д.С.³, Зарцын И.Д.³, Нгуен В.Ч.¹, Нгуен В.Х.²

¹Приморское отделение, Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Нячанг, Вьетнам

²Университет Нячанга, Нячанг, Вьетнам

³Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

cnlinh0812@gmail.com, shevtsov@chem.vsu.ru

Затраты на борьбу с коррозией в конце XX – начале XXI века составляют заметную долю от ВВП. При этом, существует возможность снизить эти затраты, используя уже имеющиеся знания о борьбе с коррозией. Применительно к железобетонным конструкциям, эти знания включают в себя не только данные о стойкости материалов в различных средах эксплуатации и методах рационального проектирования, но и мониторинг и моделирование процесса разрушения. В последние 40-50 лет накоплен значительный опыт в оценке коррозионного состояния и скорости коррозии арматуры в бетоне неразрушающими электрохимическими методами. Наиболее технически разработанными, научно обоснованными и распространенными на практике являются методы потенциала полужайки, удельного электрического сопротивления, скорости коррозии по методу линейного поляризационного сопротивления, макро- и микрогальванических элементов. С учетом значительного количества объектов для потенциального мониторинга и их удаленности друг от друга и возможных затруднений для доступа к области обследования особую актуальность приобретают системы удаленного сбора данных на основе датчиков, работающих на принципах описанных выше методов.

Целью данной работы было углубленное изучение связи между скоростью коррозии стальной арматуры в бетоне и результатами измерений на биметаллическом пакетном датчике, а также апробация датчиков в качестве устройств для мониторинга в реальных условиях морского побережья Кханьхоа (Вьетнам).

В рамках лабораторных экспериментов обоснована возможность применения биметаллического пакетного датчика в качестве устройства для моделирования питтинговой коррозии стальной арматуры в бетоне в присутствии хлоридов в модельных водных растворах. Получено удовлетворительное соответствие результатов потенциодинамических измерений со значениями плотности тока на датчике: активно-пассивный переход реализуется в одинаковом интервале концентрации хлоридов $0,010 < C_{Cl^-} \leq 0,10$ моль·дм⁻³, плотности тока коррозии по методу поляризационного сопротивления и тока на датчике связаны линейной зависимостью. В ходе полевых экспериментов в условиях морского побережья Кханьхоа (Вьетнам) также получена линейная зависимость между плотностью тока коррозии и тока на датчике, что обуславливает возможность пересчета одной величины в другую. При этом имеет место соответствие скоростей коррозии, оцененных электрохимическим и гравиметрическим методами. Результаты количественных измерений согласуются с данными качественных стандартизованных методов неразрушающего мониторинга (электрическое сопротивление бетона и потенциал полужайки). Полученные результаты могут быть положены в основу создания системы непрерывного мониторинга коррозии стальной арматуры в бетоне на основе биметаллических пакетных датчиков с возможностью получения количественных показателей (скорости) и прогнозирования периода до наступления критического состояния.

Cao Nhat Linh was funded by the Postdoctoral Scholarship Programme of Vingroup Innovation Foundation (VINIF), code VINIF.2022.STS.12.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Карпуничкина И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

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

shcherb@mucltr.ru

Измерена удельная электропроводность (ЭП) к четырех ионных жидкостей (1-бутил-3-метилимидазолий бис трифторметилсульфонилимида (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бис трифторметилсульфонилимида (ИЖ-2), тригексил(тетрадецил)фосфоний хлорида (ИЖ-3) и тригексил(тетрадецил)фосфоний бромид (ИЖ-4)) в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Для всех растворов построены и проанализированы зависимости удельной ЭП κ от предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП κ_{∞} растворителя, рис. 1а. Предельная ВЧ ЭП растворителя равна отношению абсолютной его диэлектрической проницаемости (ДП) ϵ к времени дипольной диэлектрической релаксации τ .

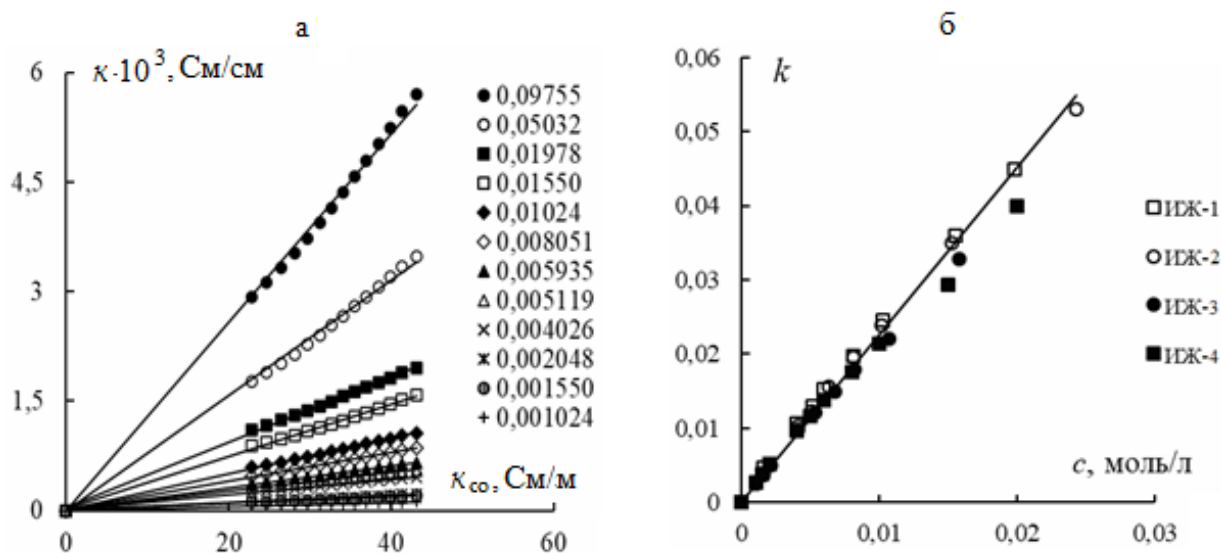


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-1 от предельной ВЧ ЭП ДМФА (концентрации, моль/л, указаны на графике) (а) и тангенса угла наклона прямых k (рис. 1а) от концентрации (б)

При повышении температуры удельная ЭП растворов всех ИЖ возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП κ_{∞} растворителя (рис. 1а). Таким образом, удельная ЭП растворов κ увеличивается с ростом температуры прямо пропорционально ДП ϵ и скорости диэлектрической релаксации $1/\tau$.

Величина коэффициента пропорциональности k зависимости $\kappa = k \kappa_{\infty}$ (рис. 1б) зависит от концентрации растворенного вещества c и растворителя c_0 (концентрация молекул растворителя рассчитывается на основе значений его плотности и молярной массы), а также от количества его молекул N , связанных с ионами в растворе. При этом $k = cN/c_0$. С использованием этого выражения на основании полученных в данной работе величин k , c и c_0 можно оценить число молекул растворителя, связанных с ионами. В результате проведенных расчетов установлено, что в диметилформамидных растворах всех четырех ИЖ величина N равна трем, а в растворах этих иже в ДМСО $N=2$.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

Ким К.Б.¹, Нифталиев С.И.¹, Леньшин А.С.^{1,2}

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

kmkeniya@yandex.ru

Пористый кремний (por-Si) благодаря своим универсальным свойствам (нетоксичность, эффективная люминесценция при комнатных температурах, высокое поглощение света) широко используется в оптоэлектронике [1-2]. Модифицирование поверхности пористого кремния наночастицами металлов позволяет значительно расширить сферу применения композитов на основе por-Si [3].

В настоящей работе пористый кремний был получен анодированием пластин см. монокристаллического кремния КЭФ, удельное сопротивление которых составляло 0.2 Ом. Для травления пластин кремния (100) использовали раствор HF в изопропиловом спирте с добавлением раствора H₂O₂ [4]. Пористость полученных образцов составляла около 70%. Для удаления избытка электролита в порах образцы отмывались в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Далее образцы por-Si на семь суток помещали в коллоидный раствор сульфата меди ($C = 1$ моль/дм³). Из-за разности потенциалов происходит восстановление меди и окисление кремния, что в свою очередь приводит к образованию и росту включений меди на поверхности пористого кремния. Методом электронной сканирующей микроскопии (микроскоп JSM-6380LV) проводили сравнительный анализ размера пор и толщины пористого слоя por-Si и por-Si с медью. При химическом осаждении меди на пористом кремнии происходит изменение формы пор, а также внутри пористого кремния образуются полости высотой до 4-5 мкм. Изучение особенностей электронного строения и фазового состава образцов методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РСМ-500) показало, что у образца с частицами осаждённой меди происходит процентное увеличение фазы неокисленного кристаллического кремния и уменьшение доли оксидных фаз. Также было изучено изменение характеристик образцов после 30-дневного окисления на воздухе. На ИК-спектрах исходного образца наблюдается изменение и деградация различных функциональных связей, что говорит об окислении пористого кремния. Однако на ИК-спектрах образца пористого кремния с частицами меди таких изменений не обнаружено. Полученные результаты объясняются тем, что при старении пористого кремния на воздухе в первую очередь происходит окисление меди, тем самым уменьшается изменение функциональных характеристик исходного por-Si. Таким образом, модифицирование поверхности пористого кремния частицами меди тормозит процесс старения пористого слоя при окислении на воздухе.

Работа выполнена при поддержке РНФ (22-73-00154 от 28.07.2022 г)

1 Hiraoui M., Guendouz M, Lorrain N., Moadhen A., Haji L., Oueslati M. //Mater. Chem. Phys. 2011 V.128. P.151-156.

2 Al-Jumaili B. E. B., Talib Z. A., Ramizy A, Aljameel A.I., Baqiah H., Ahmed N.M., Paiman S.B.,Liew J. Y. C., Lee H. K. // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2021 V.16. P. 297-310.

3 Huang Y. M. // Appl. Phys. Lett. 1996 V. 69 P. 2855

4 Кашкаров В.М., Леньшин А.С., Попов А.Е., Агапов Б.Л., Турищев С.Ю. // Изв. РАН. Серия физическая. 2008 Т. 72 №4. С. 484-490.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПЕНОАЛЮМИНИЯ

Кокатев А.Н., Малеревич М.И., Яковлева Н.М.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

kokatev@petrsu.ru

Пеноалюминий является перспективным материалом для применения в качестве легких конструкционных сэндвич-панелей, упаковочного материала и энергопоглощающих устройств, которые могут быть использованы в зонах деформации автомобилей, элементах конструкции самолетов и ракет, а также при изготовлении биомедицинских протезов и экзоскелетов [1, 2].

Весьма актуально изучение электрохимического анодирования пеноалюминия, поскольку формирование на поверхности нанопористых анодных оксидных пленок (АОП) позволит не только повысить коррозионную стойкость и увеличить удельную поверхность, но и расширит область его практического применения, например, в качестве основы функциональных нанокompозитных материалов (антимикробных, каталитически активных, радиоэкранирующих и др.). Целью данной работы являлось изучение процесса вольтстатического анодирования пеноалюминия с варьированием параметров процесса.

Объектами исследования являлись образцы пеноалюминия имеющие форму параллелепипедов размером (10x10x6) мм и (30x10x6) мм. Плотность пеноалюминия составляла $\sim 1300 \text{ кг/м}^3$. Перед анодированием образцы последовательно очищались в ацетоне, 3% NaOH при 40-50°C и 10% HNO₃ с промежуточной промывкой в дистиллированной воде и сушкой в муфельной печи при 90-100°C.

Анодирование образцов проводилось в вольтстатическом режиме (ВСР) в водном растворе 3% C₂H₂O₄ при U_a=40 В и 15% H₂SO₄ при U_a=12 В. Продолжительность анодирования каждого образца составляла 60 мин. Регистрация зависимостей тока I_a(t) в процессе формирования АОП осуществлялась с помощью двухкоординатного регистратора «Эрбий-7115». Морфология поверхности пеноалюминия после анодирования изучалась методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В процессе исследований установлено, что ход зависимостей I_a(t) при анодировании образцов пеноалюминия, как в 3% C₂H₂O₄, так и в 15% H₂SO₄ близок к тем, что наблюдаются при формировании нанопористых АОП на поверхности компактного алюминия [3].

Изучение различных участков поверхности пеноалюминия методом АСМ показало, что вольтстатическое анодирование образцов, как в 3% C₂H₂O₄, так и в 15% H₂SO₄ при выбранных параметрах процесса приводит к формированию на его поверхности достаточно однородной АОП со слабоупорядоченными открытыми порами.

Таким образом, в данной работе продемонстрирована возможность формирования нанопористых АОП на поверхности пеноалюминия при ВСР анодировании в водных растворах серной и щавелевой кислот. Перспективно проведение дальнейших исследований для установления влияния нанопористой АОП на коррозионную стойкость образцов пеноалюминия и создания на их основе нанокompозитных материалов с различной функциональностью.

1. Бутарович Д.О., Смирнов А.А., Рябов Д.М. // Машиностроение. 2011. № 7. С. 53-58.
2. Zhang Y., Xue X., Cao X. // Rare Metals. Spec. Issue. 2011. V. 30. P. 577-580.
3. Яковлева Н. М., Кокатев А.Н., Чупахина Е.А., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Васильев С.Г., Шульга А.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. Том. 17, №2., 2015. С. 137-152.

ПОЛУЧЕНИЕ БИНАРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Ni-Ti В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Ермолаева Е.А.

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

Сплавы Ni-Ti в последнее время привлекают значительное внимание благодаря их превосходным свойствам, таким как высокая коррозионная стойкость, износостойкость, биосовместимость, превосходные механические свойства, а также особым функциональным характеристикам - эффект памяти формы и сверхэластичность. Но получение сплавов на основе Ni и Ti осложнено отсутствием металлургической совместимости между этими двумя металлами из-за их существенного различия физических и химических свойств. В процессе литья в структуре легко образуются микро- и макросегрегации, а также нежелательная низкотемпературная фаза NiTi₂, приводящая к ухудшению механических свойств изделий. Среди различных методов получения сплавов электрохимические обычно более надежны и экономически выгодны. Редокс-процесс в водных растворах с применением элементного титана может быть использован для получения дисперсных биметаллических систем, являющихся прекурсорами интерметаллических соединений.

Показана возможность синтеза бинарных металлических систем Ni-Ti в водных растворах посредством редокс-процесса, протекающего между ионами Ni (II) и микрочастицами титана в присутствии фтористоводородной кислоты. Установлено, что процесс протекает в течение короткого времени (5 мин) и сопровождается разогревом реакционной смеси до температуры 95°C. Электрохимические измерения показали, что процесс условно состоит из трех этапов: индукционный период, восстановление ионов Ni(II) и одновременная ионизация титана, установление динамического равновесия между окисленными и восстановленными формами никеля и титана.

Осадок представляет собой мелкокристаллический порошок, состоящий из частиц неправильной формы, характеризующихся размерами преимущественно 50-100 мкм. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что количественный состав исследуемого объекта преимущественно представлен элементными металлами Ni (~53%) и Ti (~46%). Анализ распределения элементов по глубине, полученного методом Оже-спектроскопии, указывает на тот факт, что кислород присутствует преимущественно на поверхности титана.

Результатом редокс-процесса является получение бинарной металлической системы Ni-Ti, состоящей из α-Ti с гексагональной плотноупакованной структурой и α-Ni с кубической гранецентрированной структурой. Соотношение этих фаз в бинарной системе Ni-Ti легко регулируется путем изменения концентрации исходных реагентов, а при термообработке могут образовываться некоторые интерметаллические соединения с желаемыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Нanomатериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ СПЛАВОВ Fe-Ni-Co-Cu-Al В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ЗАМЕЩЕНИЕМ

Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Ермолаева Е.А.

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

Технологический прогресс привел к появлению различных новых и модифицированных материалов. Одним из них является высокоэнтропийный сплав (ВЭС), содержащий пять и более основных элементов, в эквиатомном или почти эквиатомном соотношении. Традиционные сплавы содержат, как правило, 1-2 основных элемента, а среднеэнтропийные сплавы (СЭС) – 3-4 основных элемента. Как правило, для получения ВЭС используют элементы с ОЦК - (Fe, Cr, Mo, V), ГЦК - (Al, Cu, Ni) и ГПУ - (Co, Ti) решеткой.

ВЭС обладают превосходными механическими и физическими свойствами, в том числе сверхвысокой вязкостью разрушения, превышающей таковую у большинства чистых металлов и сплавов, превосходной прочностью, сравнимой с конструкционной керамикой, сверхпроводимостью и значительной коррозионной стойкостью. Материалы на основе металлов семейства железа перспективны для изготовления эффективных бифункциональных электрокатализаторов для реакций выделения водорода и выделения кислорода. Актуально также их использование в качестве электрокаталитических материалов электродов топливных элементов, металл-воздушных источников электрической энергии, электролизеров воды и т.д.

Предложен путь синтеза полиметаллической системы, основанный на окислительно-восстановительном процессе взаимодействия соответствующих ионов металлов и дисперсного алюминия в хлоридсодержащих водных растворах. Установлено, что потенциал платинового электрода в ходе редокс-процесса резко снижается в направлении отрицательных значений, концентрация ионов металлов в растворе уменьшается, а температура реакционной смеси возрастает (наблюдается саморазогрев). Кроме того, имеет место интенсивное выделение водорода, который перемешивая суспензию и насыщая реакционную смесь, создает восстановительную среду и способствует сохранению металлических фаз в неокисленном (основном) состоянии.

Такой подход способствует формированию слоистых многоэлементных систем (в пределах одной частицы), которые являются предшественниками ВЭС. ВЭС в данном случае могут быть сформированы на их основе методами порошковой металлургии.

Полученный в результате окислительно-восстановительного процесса дисперсный образец состоит из частиц округлой формы (сферических и овальных), характеризующихся размерами 50-100 мкм. Из результатов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа следует, что количественный состав образца, взятого в качестве примера, представлен элементными металлами, % мас.: Fe – 21, Ni – 22, Co – 22, Cu – 33, Al – 2. Повышенное содержание меди обусловлено ее более электроположительным потенциалом, количество алюминия регулируется скоростью и, соответственно, временем его растворения в ходе процесса. Согласно данным рентгеновского фазово-структурного анализа, дисперсный образец преимущественно состоит из кристаллитов металлов семейства железа, а также меди, фактически представляющих собой их механическую смесь.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА УЛЬТРАЛЁГКИХ СПЛАВАХ

^{1,2}Крит Б.Л., ^{1,2}Медвецкова В.М., ⁴Wu R., ¹Бецофен С.Я.,
^{2,3}Морозова Н.В., ¹Гордеева М.И.

¹Московский Авиационный Институт (Национальный Исследовательский Университет), Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4;

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Россия, 127055, Москва, Вадковский переулок, д. 3а;

³Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования, Россия, 123993, Москва, ул. Баррикадная, д. 2/1, стр. 1;

⁴Harbin Engineering University, Harbin 150001, P.R. China

medvetskova@gmail.com

Исследования возможностей создания эффективных методов модифицирования поверхности для снижения выживаемости на них различных вирусов, бактерий и микроорганизмов обладают несомненной актуальностью. Создание самоочищающихся покрытий является действенным способом для снижения распространения вирусных инфекций. В данном контексте наиболее эффективными являются защитные покрытия, проявляющие фотокаталитические (ФК) свойства. Прогрессивным способом формирования ФК покрытий на ультралёгких сплавах алюминия, магния, титана является применение плазменно-электролитной обработки (ПЭО) поверхности [1, 2].

Для определения наличия ФК свойств у ПЭО-покрытий могут быть использованы различные методики. Однако, наиболее технологичным способом следует считать спектрографию реакции фотодеградации метиленовых красителей [3], например – метилового оранжевого.

Определение ФК характеристик исследуемых покрытий проводили на разработанном экспериментальном стенде, принципиальная схема которого показана на рисунке 1.

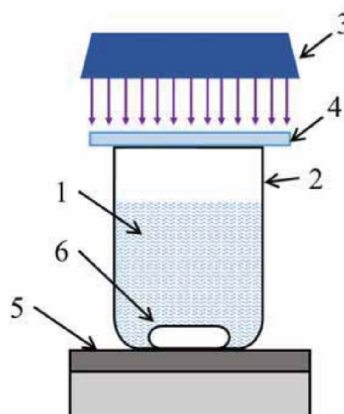


Рисунок 1 – Схема определения ФК характеристик

Раствором красителя (1) заполняли оптически прозрачный стеклянный реактор (2), в который могут быть помещены исследуемые образцы с ПЭО-покрытиями (6). В качестве красителя использовали метиловый оранжевый, его концентрация в водном растворе составляла 2,5 моль/л. Раствор красителя в присутствии либо без исследуемых образцов подвергали облучению ультрафиолетовой лампой (3) мощностью 150 Вт. Для предотвращения испарения воды в ходе эксперимента, а также для отсекаания УФ-составляющей излучения с длиной волны менее 400 нм применяли светофильтр (4). В целях поддержания однородности раствора в течение эксперимента его перемешивали магнитной мешалкой (5). Спектры раствора красителя регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-46 – прибора, предназначенного для исследования спектрального состава

электромагнитного излучения по длинам волн в оптическом диапазоне, нахождения спектральных характеристик взаимодействующих с излучением излучателей и объектов, а также для спектрального анализа и фотометрирования. Данный прибор способен измерять коэффициенты пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм. Структурная схема спектрофотометра СФ-46 представлена на рисунке 2. В основу его работы положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемую среду и потока, падающего на исследуемый образец. Спектрофотометр также способен обеспечивать режимы измерения спектральных коэффициентов пропускания, определения оптической плотности, концентрации раствора и кинетики изменения оптической плотности.

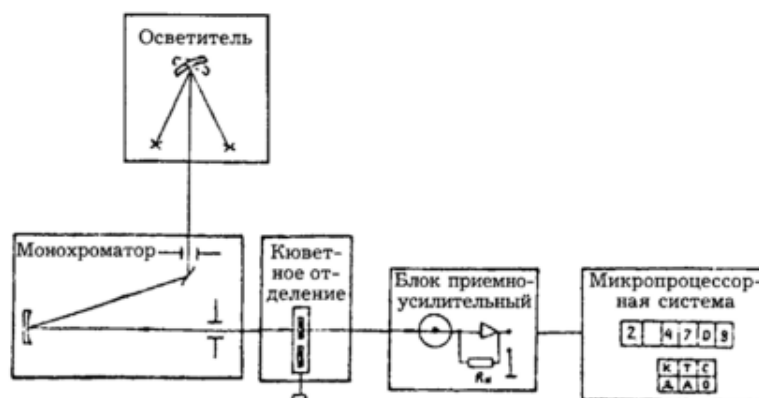


Рисунок 2 – Структурная схема спектрофотометра СФ-46.

В процессе облучения содержимого реактора (2), через равные интервалы времени (каждые 20 минут) отбирали аликвоты раствора. О ходе реакции фотодегradации красителя судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения красителя (т.е. его оптической плотности) с $\lambda_{\max} = 461$ нм.

Результатом данного исследования явилось создание методики, пригодной для определения ФК характеристик сплавов систем Mg-Li и Al-Li, подвергнутых ПЭО в Центре плазменно-электролитных технологий МГТУ «СТАНКИН». В основе методики лежит наблюдение за реакцией фотодегradации красителя метиленового оранжевого под воздействием УФ-излучения, на основе чего возможно сделать выводы о ФК способностях исследуемых образцов. Предложенная методика недорога и проста в реализации, поскольку не требует какого-либо нестандартного оборудования.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-49-00098) с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

Список литературы

1. Patent US 2015/0068906 A1. Photocatalyst. Curran J., Chipasa K., Mowbray M., Leigh A., 2015.
2. A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, M. Nouri, K. Babaei / Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // Journal of Magnesium and Alloys, 10, (2022), 81–96. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.020>.
3. E. Kusiak-Nejman, M. Janus, B. Grzmil, A.W. Morawski. Methylene Blue decomposition under visible light irradiation in the presence of carbon-modified TiO₂ photocatalysts // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, 226, P. 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.10.018>.

Pt/MO_x-C В КАЧЕСТВЕ АНОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ С ПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Кубанова М.С., Куриганова А.Б., Чернышева Д.В., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
kubanova_mc@mail.ru

Топливные элементы (ТЭ) с прямым окислением органического топлива являются объектом исследования многих ученых различных стран мира [1-4]. Особый интерес в качестве топлива представляют простые органические молекулы, содержащие один атом углерода в составе и не имеющие С-С связи, такие как метанол, муравьиная кислота, диметилловый эфир (ДМЭ). Хотя ТЭ с прямым окислением органического топлива имеют относительно простую конструкцию и не требуют особых условий эксплуатации, повсеместному их внедрению препятствует ряд факторов: низкая скорость окисления органического топлива, отравление катализаторов продуктами неполного окисления, кроссовер органических соединений в катодное пространство. В связи с чем, актуальной является задача подбора эффективного катализатора для полного окисления органического топлива, в том числе и ДМЭ до CO₂.

В настоящей работе было исследовано электрохимическое поведение ДМЭ на Pt/MO_x-C электрокатализаторах, полученных методом электрохимического окисления и диспергирования [5]. В качестве металла оксидной составляющей исследовались Ti, Sn, Ni с загрузкой от 10 до 60 % мас. Загрузка Pt составляла 25 % во всех образцах.

Электроокисление ДМЭ исследовали методом циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода в 0,5 М H₂SO₄.

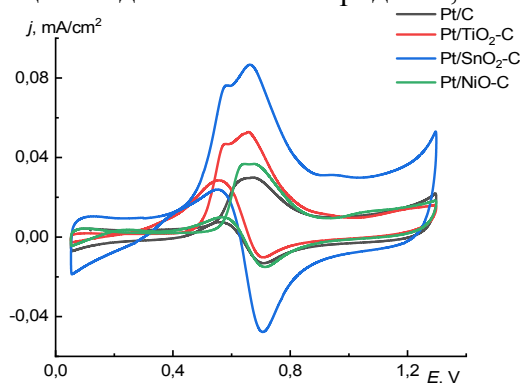


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы окисления ДМЭ на Pt/MO_x-C электрокатализаторах. Загрузка MO_x составляет 60 % вес. Скорость сканирования 0,005 В/с.

Установлено, что наиболее активным по сравнению с Pt/C катализатором в реакции окисления ДМЭ оказался катализатор, в составе которого присутствовал SnO₂. Вероятно, это связано с активацией С-Н связи в метильной группе эфира, что приводит к более быстрому и полному окислению молекулы до CO₂ [6]. Поэтому катализаторы с оксидным носителем могут быть рекомендованы в качестве анодов в топливных элементах с прямым окислением ДМЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение 20-79-10063)

Список литературы:

1. Yaqoob, L., T. Noor, and N. Iqbal // International Journal of Energy Research, 2021. 45(5): p. 6550-6583.
2. Zhang, X., et al. // RSC Advances, 2021. 11(22): p. 13316-13328.
3. Shaari, N., et al. // International Journal of Energy Research, 2021. 45(5): p. 6644-6688.
4. Seyam, S., I. Dincer, and M. Agelin-Chaab // Energy Conversion and Management, 2021. p. 238.
5. Kuriganova, A.B., et al. // J. Appl. Electrochem., 2016. v. 46. p. 1245.
6. Kubanova M.S., Kuriganova A.B., and Smirnova N.V. // Russian J. of Electrochemistry, 2022. 58(10). p. 916-926.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ Ti_xTiSe_2

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

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

²Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия
kau@imp.uran.ru

Внедрение 3d-металлов в слоистые дихалькогениды титана приводит к изменению магнитных и электрических свойств полученных материалов. Такие эффекты связывают с изменением электронной структуры. Для изучения электронной структуры можно использовать такие методы как XPS, ResPES, ARPES. В работе [1] была исследована электронная структура системы Ti_xTiSe_2 ($x > 0,5$) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Результаты XPS показали, что присутствие атомов Ti в межслоевом пространстве приводит к образованию связи Ti–Ti между атомами титана в регулярных позициях решетки и атомами в межслоевом пространстве. Исследовать электронную структуру можно используя метод ЭДС. Применимость данного метода была показана в работе [2].

Данных по электронной структуре для системы Ti_xTiSe_2 в малых концентрациях интеркаланта ($0 < x < 0,5$) не представлено в литературе, поэтому представление о природе связей в данном концентрационном интервале вызывает интерес.

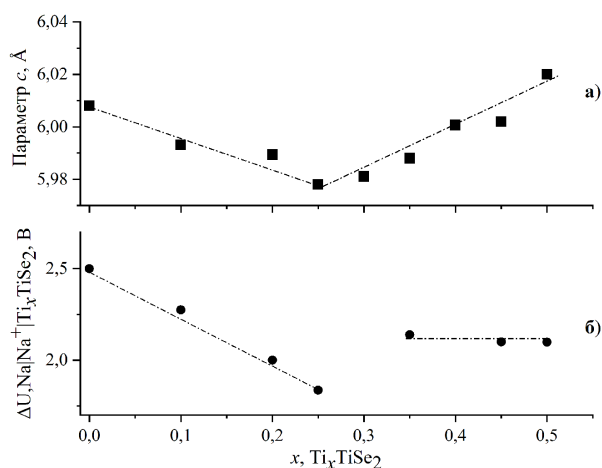


Рис.1. Зависимость параметра элементарной решетки c (а) и значения ΔU электрохимических ячеек (б) от содержания титана в Ti_xTiSe_2 .

Благодаря этому нами было проведено исследование электронной структуры системы Ti_xTiSe_2 ($0 < x < 0,5$) методом ЭДС с помощью электрохимических ячеек $Na|Na^+|Ti_xTiSe_2$. На рисунке 1 (а) показана зависимость параметра решетки c от концентрации металла в Ti_xTiSe_2 . В интервале $0 < x < 0,2$ параметр c линейно уменьшается, что говорит о сжатии кристаллической решетки. При дальнейшем увеличении концентрации титана в системе параметр c монотонно увеличивается, что сопровождается изменением кристаллической решетки с гексагональной до моноклинной.

На рисунке 1 (б) представлена концентрационная зависимость значения ΔU от содержания металла в системе Ti_xTiSe_2 . При увеличении концентрации интеркаланта в интервале $0 < x < 0,25$ наблюдается уменьшение

ЭДС, при этом уровень Ферми увеличивается, что может свидетельствовать об образовании ковалентных центров Ti–Ti вдоль оси z . При составе $Ti_{0,25}TiSe_2$ происходит скачок ЭДС, это связано с тем, что ковалентные центры разрываются и образуются связи интеркалированных атомов Ti–Ti вдоль плоскости xy . Данные подтверждаются спектрами, представленные в работе [1].

Таким образом в системе Ti_xTiSe_2 наблюдается процесс образования локализованных связей при упорядочении ($x=0,25$ и $x=0,5$) между титанами координированными интеркалантами.

[1] A. S. Shkvarin et al. // Inorganic Chemistry. 2020. T 60. № 1. С. 185-194.

[2] E. A. Suslov, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. 2021. T 125. № 9. С. 1981-1986.

ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ W И СПЛАВОВ W-RE

Кузнецова О.Г., Левин А.М.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии Наук, Москва, Россия

olyakolya@mail.ru

Переработка техногенных отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама требует минимизации и упрощения технологических операций с целью повышения степени извлечения ценных компонентов и экологической безопасности производства [1-3].

Электрохимическое растворение сплавов W-Re в аммиачно-карбонатных средах позволяет с высокой скоростью перевести компоненты сплава в электролит, из которого путем упаривания и кристаллизации с одновременным разложением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до $\text{CO}_2\uparrow$ и $\text{NH}_3\uparrow$ возможно отделение вольфрама в виде паравольфрамата аммония (ПВА) от рения. В результате получают ПВА с содержанием рения менее 0,05 масс.%. На рисунке представлено влияние плотности постоянного тока (рассчитанной по геометрической площади анода) на анодный выход по току для сплава ВР-5 (масс. %: W 95, Re 5) (кривая 1), его скорость растворения (кривая 2) и удельный расход электроэнергии (кривая 3) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М. С ростом плотности тока скорость растворения отходов сплава ВР-5 увеличивается и достигает ~ 700 мг/см²ч, при этом наблюдается существенное увеличение расхода электроэнергии. Выход по току составляет ~ 100 % в интервале плотностей тока от 150 до 600 мА/см², при дальнейшем повышении плотности тока до 700 мА/см² наблюдается его снижение до величины ~ 85 %.

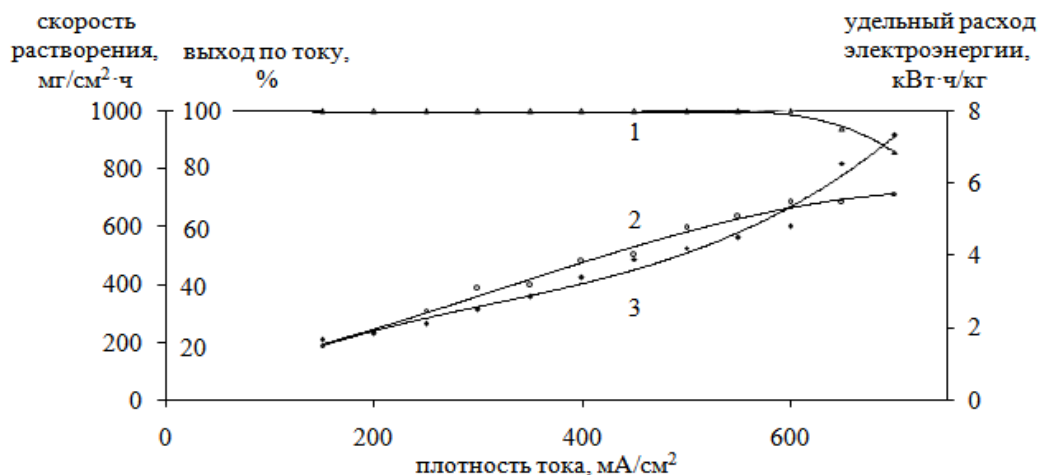


Рисунок. Влияние плотности постоянного тока на выход по току сплава ВР-5 (1), его скорость растворения (2) и удельный расход электроэнергии (3) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М.

Следует также отметить, что отходы металлического вольфрама растворяются в исследуемых средах аналогично сплавам W-Re со скоростью, достигающей величины ~ 2000 мг/см²ч при плотности тока ~ 1600 мА/см² и выходе по току ~ 100 %. Упаривание электролита также сопровождается кристаллизацией ПВА.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00716-23-00.

Список литературы.

1. Zeiler B., Bartl A. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2021. V.98. 105546.
2. Shen L., Tesfaye F. Li X., Lindberg D., Taskinen P. // Minerals Eng., 2021, Vol.161 (8), 106719.
3. Xu D., Zheng S., Chen P., Wei B., Zhang J. // J. Sustainable Metallurgy, 2022, Vol.8, pp.148-155

МИКРОПЛЕНОЧНАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ С ГИДРОГЕЛЕМ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Кулешов В.Н.¹, Кулешов Н.В.¹, Курочкин С.В.¹, Гаврилюк А.А.¹, Григорьева О.Ю.¹

¹ФГБОУ ВО «НИУ Московский энергетический институт», Москва, Российская Федерация, GavriliukAA@mpei.ru

Важнейшее направление исследований в области щелочного электролиза воды – повышение чистоты генерируемых газов. Недостаточная чистота газов связана с использованием пористых диафрагменных материалов. На данный момент наиболее высокотехнологичной является диафрагма Zirfon Perl, аналог которой был разработан на кафедре Химии и электрохимической энергетики НИУ МЭИ. Диафрагмы представляют собой пористую полимерную матрицу (полисульфовую, полифениленсульфидную) с гидрофильным наполнителем - безводным диоксидом циркония или титана. Метод синтез диафрагм – фазовая инверсия. В разное время для щелочного электролиза предлагались анионообменные мембраны, получаемые введением в состав цепи основного полимера ионогенных групп, например. Анионообменные мембраны пока не нашли применения в промышленных щелочных электролизерах из-за недостаточной химической устойчивости. Газопроницаемость пористых диафрагм, синтезируемых методом фазовой инверсии, обычно повышают, снижая размер частиц гидрофильного наполнителя, меняя состав коагуляционной ванны и т.д.

В настоящей работе предложен иной подход к формированию мембран. В среде сушильного шкафа при температуре 50 °С устанавливали вращающуюся подложку из полированной нержавеющей стали. На подложку наливали раствор полисульфона и поливинилпирролидона в смеси диметилацетамида и тетрагидрофурана. Выравнивание слоя раствора и испарение растворителя происходит за счет центробежных сил. Далее на высушенный слой полимера наливали раствор оксихлорида циркония в смеси воды и этилового спирта. Толщина монослоя полимера зависит от концентрации раствора и составляет 0,3-2 мкм. Путем нанесения 10-30 чередующихся слоев были сформированы первые образцы мембран толщиной 20-40 мкм. При диаметре образца 140 мм разнотолщинность по площади составляет доли микрона. Мембрану отделяли от подложки выдерживанием в деионизованной воде. Далее ее кипятили в 6М растворе КОН, при этом происходит растворение поливинилпирролидона, и гидролиз оксихлорида циркония, сопровождающийся образованием гидрогеля гидроксида циркония.

Сравнение многослойных микропленочных мембран с пористыми диафрагмами позволяет сделать следующие выводы. Газопроницаемость (bubble point pressure) мембран на два порядка выше. По удельной электропроводности мембраны значительно уступают диафрагмам. Электролиз в составе электролизной ячейки удалось осуществить только при плотностях тока выше 500 мА/см². При плотности тока 600 мА/см² напряжение составляет 2,28 В, вместо 1,84 В в случае использования диафрагм. Характеристики первых образцов мембран не позволяют обеспечить низкое энергопотребление электролизера, но метод позволит значительно повысить чистоту генерируемых газов и открывает широкие перспективы для дальнейших исследований. В продолжение работ планируется формировать мембраны из гомогенного раствора полисульфона, поливинилпирролидона и алкоксида титана в четыреххлористом углеороде или хлороформе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023-2025 гг.

АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ

Кулешов В.Н.¹, Кулешов Н.В.¹, Курочкин С.В.¹, Гаврилюк А.А.¹, Климова М.А.¹

¹ФГБОУ ВО «НИУ Московский энергетический институт», Москва, Российская Федерация, GavriliukAA@mpei.ru

Энергетические системы с водородным циклом накопления энергии, в том числе на основе возобновляемых источников электрической энергии, являются перспективным направлением развития энергетики. Для успешного использования электролизеров воды со щелочным электролитом в подобных системах необходимо повысить чистоту генерируемых газов, выходное давление (удельный объем запасаемого водорода), расширить номинальный интервал мощностей (как минимальных, так и максимальных), уменьшить время отклика, что позволит повысить энергоэффективность системы в целом.

Недостаточная чистота генерируемых газов в первую очередь связана с использованием пористых диафрагм на полимерной основе, синтезируемых методом фазовой инверсии. Одним из направлений исследований по увеличению чистоты генерируемых газов является создание анионообменных мембран.

В настоящем исследовании были синтезированы и исследованы первые образцы анионообменных мембран для щелочных электролизеров воды. В качестве основы был выбран полисульфон (ПСФ-150), известный высокой устойчивостью в горячих (до 100 °С) концентрированных (6М) растворах электролита (КОН), а также к процессам окислительной и электроокислительной деструкции. Метод введения анионообменных групп – хлорметилирование по Блану с последующей кватернизацией по реакции Меншуткина. Вместо формальдегида использовали параформальдегид, источником безводного хлористого водорода служил триметилхлорсилан. Была использована кислота Льюиса средней силы – безводный тетрахлорид олова. Ионогенной группой является триметиламмоний. Методом полива на наклонную подложку с вакуумной сушкой были сформированы образцы мембран толщиной 20-60 мкм.

Сравнительный анализ физико-химических характеристик полученных мембран и пористых диафрагм показал, что мембраны характеризуются суммарной пористостью и максимальным радиусом пор на два порядка меньшим, чем для диафрагм. В два раза удалось увеличить устойчивость к перепадам давлений в анодной и катодной камерах. При этом, удельная электропроводность мембран ниже, и напряжение в электролизной ячейке выше по сравнению с пористыми мембранами.

В перспективе анионообменные мембраны позволят создать новый тип электролизеров со щелочным электролитом, по чистоте газов и выходному давлению сравнимыми с твердополимерными электролизерами. Основная проблема анионообменных мембран – это ресурс. Основные процессы деградации – элиминирование, нуклеофильное замещение, окислительная и электроокислительная деструкция основной цепи и ионогенных групп. Исследование альтернативных методов синтеза и процессов деградации являются темой дальнейших исследований.

Исследования выполнены в рамках гранта РНФ “Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами”, проект № 22-29- 01429 “Щелочной электролизер воды на основе анионообменных мембран”, 2022–2023 гг.

ЭЛЕКТРОДЫ С КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Кулешов В.Н.¹, Кулешов Н.В.¹, Курочкин С.В.¹, Гаврилюк А.А.¹, Климова М.А.¹

¹ФГБОУ ВО «НИУ Московский энергетический институт», Москва, Российская Федерация, KurochkinSV@mpei.ru

Главное преимущество щелочных электролизеров воды перед электролизерами с твердополимерным электролитом – отсутствие металлов платиновой группы и соединений иридия в составе каталитических слоев. Для нужд атомных или гидроэлектростанций энергопотребление электролизера является важным, но не ключевым фактором, но для использования в составе водородного цикла накопления энергии необходимо дальнейшее снижение стоимости и создание высокоэффективных электрокатализаторов щелочных электролизеров воды.

В современных промышленных электролизерах в качестве основы электрода обычно используют никелевые сетки. Ранее на кафедре Химии и электрохимической энергетики НИУ МЭИ был разработан способ формирования пористого никелевого покрытия на поверхности никелевой просечно-вытяжной сетки с последующей модификацией катализаторами катодных и анодных процессов. Коммерчески доступный никелевый порошок ПНК-ОТ2 наносили из гальванической ванны для никелирования.

В настоящей работе предложен способ формирования электродов заданной конфигурации. Необходимый двухмерный эскиз электрода можно начертить в любом графическом редакторе. Эскиз распечатывали с помощью струйного принтера на прозрачной пленке. Фотополимер наносили на лист полированной нержавеющей стали, накладывали пленку с эскизом и экспонировали УФ светом. Далее теплой водой удаляли незасвеченный фотополимер. Лист нержавеющей стали с засвеченным полимером погружали в гальваническую ванну с сульфатом никеля и наносили слой никеля на свободные участки нержавеющей стали. Этот способ позволяет формировать электроды толщиной до 3 мм. Порошок ПНК-ОТ2 заменили нанопорошком никель-кобальта, который получали термическим разложением смешанного формиата никель-кобальта. Порошок пирофорен и мгновенно окисляется на воздухе, поэтому термическое разложение проводили в среде 1,4-бутандиола. Никелевый электрод отжигали в водородной печи и помещали в гальваническую ванну с сульфатом и хлоридом никеля, в ту же ванну добавляли суспензию нанопорошка никель-кобальта в 1,4 - бутандиоле. При постоянном барботировании производили формирование пористого покрытия. Электрод с пористым покрытием дополнительно модифицировали катализатором катодных процессов NiP_x химическим разложением гипофосфита натрия. Другие электроды модифицировали никель-кобальтовой шпателью термическим разложением нитратов.

Исследование электрохимической активности позволяет сделать вывод о том, что электрод с пористым покрытием на основе нанопорошка никель-кобальта имеет перенапряжение выделения водорода и кислорода на 40-60 мВ ниже, по сравнению с электродами с пористым покрытием на основе коммерческого порошка ПНК-ОТ2. Модифицирование катализатором NiP_x позволяет снизить перенапряжение выделения водорода еще на 80-120 мВ, а катализатором $NiCo_2O_4$ позволяет снизить перенапряжение выделения кислорода на 200-220 мВ, по сравнению с гладким никелевым электродом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023-2025 гг.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНОДНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТАХ ДЛЯ ЭХРО

Ликризон Е.В.

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко

humanth@mail.ru

Влияние анодных оксидных пленок (АОП) в процессах высокоскоростного анодного растворения и электрохимической размерной обработки ЭХРО ранее было детально исследовано в работах ивановской школы электрохимиков-технологов под руководством Е.М. Румянцева. На уровне корреляций природы их проводимости (пленки полупроводниковой природы) и показателей скорости анодного растворения, распределения по обрабатываемой поверхности, ее количественных характеристик была установлена взаимосвязь между природой их и показателями ЭХРО.

В последующие годы была развита применительно к описанию процессов пассивности металлов количественная теория, определяющая закономерности их образования и растворения на основе PDM (point defect model, модели точечных дефектов) [1,2] В [3] на примере исследования высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сталей в условиях ЭХРО (с контролем поверхностной температуры) была показана применимость PDM для описания скорости растворения в импульсных условиях на основе PDM-II (барьерная оксидная пленка на обрабатываемой поверхности). В этом случае имеет место равенство скоростей электрохимического образования АОП и ее химического растворения. Картина существенно изменяется при переходе к постоянному току (при достижении температуры кипения), поскольку меняется структура пленки вследствие образования барьерной пленки на границе с раствором (PDM-III [2]). Достижение условий термокинетической неустойчивости (ТКН) (теплового взрыва) [4] приводит к ее разрушению, вследствие чего скорость растворения может даже превышать фарадеевскую (аномальное анодное растворение).

В докладе на примере исследований высокоскоростного анодного растворения с контролем поверхностной температуры хромоникелевой стали и титановых сплавов в нитратных растворах (сталь), а также титановых сплавов в нитратных и хлоридных растворах показана применимость PDM (в зависимости от условий PDM-II или PDM-III) для описания образования АОП различной структуры и их разрушения вследствие ТКН [5.6]

Список литературы

1. Macdonald, D.D.// The History of the Point Defect Model for Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects. *Electrochim. Acta*. 2011. v.56. 1761.
2. Macdonald D.D., Engelgardt G.R. // The Point Defect Model for Bi-Layer Passive Films. *ECS Trans*. 2010. v.28(24). 123.
3. Dikumar A.I., Silkin, S.A.// Formation and Breakdown of Oxide Films on High-Rate Anodic Dissolution of Chromium-Nickel Steels in Electrolytes for Electrochemical Machining. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2022, v.58 (4), 313.
4. Дикусар А.И., Энгельгардт, Г.Р., Молин, АН. // Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах, Кишинев, Штиинца, 1989, 142с.
5. Дикусар А.И., Ликризон Е.В. // Влияние структуры пассивных оксидных пленок и поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых и титановых сплавов в электролитах для их электрохимической размерной обработки I. Анодное растворение хромоникелевой стали в нитратном растворе. *Электронная обработка материалов*. 2022. т.58 (3). С. 1 – 12.
6. Ликризон Е.В., Дикусар, А.И., Силкин С.А. // Влияние структуры пассивных оксидных пленок и поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых и титановых сплавов в электролитах для их электрохимической размерной обработки II. Анодное растворение титановых сплавов в нитратных и хлоридных растворах. 2022. т.58 (4). С. 1 – 11.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Лясников К.О.¹, Чернышова О.В.¹ Куликова Е.С.² Михеев И.А.³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Жаропрочные никелевые сплавы, легированные тугоплавкими металлами, применяются в качестве материалов лопаток и сопел газотурбинных двигателей.[1] Известно, что биметаллические алкоксиды применяются в качестве предшественников для получения лигатур с высоким содержанием тугоплавких металлов[2-3]. Востребованность таких лигатур при производстве жаропрочных никельсодержащих сплавов обусловлена близостью плотностей и температур плавления лигатур на основе тугоплавких металлов и самого сплава, что позволяет тугоплавким металлом быстрее растворяться и равномерно распределяться в объеме расплава. В данной работе разработана методика получения алкоксидов общей формулы $Ni_nM_mO_x(OR)_y$ ($M = Hf, Re, Ta$; $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_8-$), имеющих потенциальное применение в технологии получения лигатур с высоким содержанием тугоплавких металлов.

Соединения $Ni_nM_mO_x(OR)_y$ получали методом алкоксотехнологии, обладающим рядом преимуществ по сравнению с металлургическим способом.[4-5]. Электрохимический синтез биметаллических алкоксидов $Ni_nM_mO_x(OR)_y$ проводили в гальваностатическом режиме путем последовательного анодного растворения металлов в электролитах на основе обезвоженных спиртов в присутствии электропроводящей добавки - тетраэтиламмоний бромида 1% масс.

Установлено влияние природы спирта на характеристики электрохимического процесса. Растворение металлов в спиртах происходит с различной скоростью – например, в электролите на основе этилового спирта растворение никеля происходит по линейной зависимости ($C_{Ni} = -0,07 + 0,03 t$), тогда как тугоплавкие растворяются по экспоненциальной ($C_{Re} = 3,33 \cdot 10^{-5} \cdot e^{(t/0,69)}$). Схожие зависимости растворения наблюдаются и для других спиртов.

Синтезированы биметаллические алкоксиды $Ni_nM_mO_x(OR)_y$ ($M = Hf, Re, Ta$; $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_8-$) с различным соотношением компонентов. Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, РЭМ, масс-спектрометрии ICP и ЯМР-спектроскопии.

На основе результатов исследования термической устойчивости биметаллических алкоксидов $Ni_nM_mO_x(OR)_y$, их фазовых превращений разработаны режимы восстановления в автоклавном реакторе с получением лигатур заданного состава.

Список литературы

1. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // *Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн.*, 2021. № 3(64). С. 2.
2. Kulikova, E.S., Chernyshova, O.V., Iordan, D.V. et al. Bimetallic Alkoxocomplexes of Rhenium, Cobalt, and Nickel as Precursors for Alloys Production. *Russ J Electrochem* 58, 131–135 (2022).
3. Kulikova E.S., Chernyshova O.V., Nosikova L.A., Svetogorov R.D., Drobot D.V., Mikheev I.A. Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium. *Fine Chemical Technologies*. 2020;15(6):67-76.
4. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2678352 Рос. Федерация; заявл. 15.05.2018; опубл. 28.01.2019 Бюл. № 4
5. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2610188 Рос. Федерация; заявл. 07.10.2015; опубл. 08.02.2017 Бюл. № 4

ФОРМИРОВАНИЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО АНОДИРОВАНИЯ

Мальтанова А.М., Позняк С.К.

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь
annamaltanova@gmail.com

Проблема снижения интенсивности рассеянного электромагнитного излучения в видимом спектральном диапазоне, а также создания эффективных светопоглощающих покрытий для преобразователей солнечной энергии в тепловую, является актуальной на современном этапе развития науки и техники. В настоящее время ведётся активная разработка способов нанесения светопоглощающих покрытий на титан, алюминий и их сплавы [1]. Данные покрытия используются для широкого класса космических приборов. Для получения светопоглощающих покрытий применяются различные методы: химическая обработка в специальных растворах, электрохимическое осаждение чёрных металлических покрытий и электрохимическое оксидирование с последующим окрашиванием в красителях. Метод микродугового анодирования весьма перспективен для получения чёрных покрытий, т.к. не требует предварительной подготовки поверхности металла, процесс можно проводить в неагрессивных электролитах, имеется возможность получения достаточно толстых покрытий.

Целью данной работы является исследование возможности формирования светопоглощающих покрытий на титане с использованием микродугового оксидирования и изучение свойств полученных покрытий.

Получение черных покрытий на титане в режиме микроплазменного анодирования проводили в гальваностатических условиях. В качестве рабочего электрода (анода) применяли пластины из титана марки ВТ1-0. С целью получения черных равномерных покрытий, был опробован ряд электролитов, состав наиболее перспективных приведен в таблице 1.

Таблица 1. Составы электролитов и режимы анодирования титана

№	Состав электролитов, г/л	рН растворов	j_a , А/дм ²	Внешний вид покрытия	Коэффициент диффузного отражения в видимой области, %
1	NaH ₂ PO ₄ – 20 K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O – 34,4 Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O – 7	6	5	Черное, равномерное	6–13
2	NaH ₂ PO ₄ – 20 K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O – 34,4 Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O – 7	6	5	Черное, равномерное	5,5–11
3	KH ₂ PO ₄ – 68 K ₂ CrO ₄ – 19,4 Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O – 69,9 NH ₃ – 44,6	10	4,5	Черное, равномерное	3,2–4,5

Установлено, что однородное покрытие, равномерно поглощающее свет во всем видимом диапазоне длин волн с минимальным коэффициентом отражения формируется в электролите №3. Черные однородные покрытия также получены в электролитах № 1 и 2, однако их коэффициент отражения был заметно выше по сравнению с покрытиями, сформированными в электролите № 3. Замена вольфрамата натрия на молибдат также приводила к снижению коэффициента отражения в видимой области спектра.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Химреагент», зад. 2.1.04.02.

1. Takadoun, J. // Eur. Phys. J. – Appl. Phys. – 2010. Vol. 52. №3. P. 30401.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Sb_2Se_3 ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

Меджидзаде В.А., Джавадова С.П., Джафарова С.Ф., Алиев А.Ш.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева

Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

AZ 1143, проспект Г. Джавида 113, Баку, Азербайджан

yuska_80@mail.ru

Халькогениды сурьмы предметы обширных исследований из-за их низкой токсичности и простоты фаз по сравнению с другими материалами солнечных элементов [1–2]. Селенид сурьмы — перспективный фотогальванический полупроводниковый материал, относящийся к V–VI группе, с шириной запрещенной зоны $\sim 1,1\text{--}1,8$ эВ и высоким коэффициентом поглощения света (до 10^5 см^{-1} в видимой области спектра) [3]. Низкая температура (около 300°C) роста зерен делает этот материал перспективным поглотителем для получения гибких тонкопленочных солнечных элементов на полимерных подложках [4].

Тонкие пленки Sb_2Se_3 были получены электроосаждением на никель подложки. Результаты рентгено-фазового анализа подтверждают получение полупроводникового материала, который соответствует справочной картой (PDF 15-0861) для Sb_2Se_3 . Дифракционные пики (hkl) наблюдаемые на рентгенограмме характерны для орторомбической структуры Sb_2Se_3 . Получение этого материала также наблюдается на Рамановских спектрах.

Пики, данные на рисунке 1 соответствующие 31, 65, 91, 151 и 235 см^{-1} , хорошо согласуются с литературными данными и являются характерными модами комбинационного рассеяния Sb_2Se_3 . Доминирующий пик при 151 см^{-1} (A_{1g}^2) относится к гетерополярному валентному колебанию связи Sb–Se. То есть, эта мода рассеяния указывает на то, что пик принадлежит Sb_2Se_3 , а не Sb_2O_3 , что часто встречается в литературе около 250 см^{-1} [5]. Однако моды при 91 см^{-1} (A_{2u}^2), 235 см^{-1} и 31 см^{-1} соответствуют связям Se–Se и Sb–Sb соответственно [6]. Отсутствие каких-либо пиков, связанных с дополнительными фазами, еще раз подтверждает чистоту электрохимически осажденных тонких пленок Sb_2Se_3 .



Рис. 1. Рамановская спектроскопия электрохимически осажденных тонких пленок Sb_2Se_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Majidzade V.A., Aliyev A.Sh., Qasimoglu I., Quliyev P.H., Tagiyev D.B. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 10. P. 979.
2. Majidzade V.A., Javadova S.P., Aliyev G.S., Aliyev A.Sh., Tagiyev D.B. // Chemistry Africa. 2022. V. 5. P. 2085
3. Majidzade V.A. // Chemical Problems. 2020. V. 18. P. 181
4. Ding-Jiang X., Hang-Jie S., Jiang T. // Acta Phys. Sin. Chin. Ed. 2015. V. 64. 38406
5. Shongalova A., Correia M.R., Vermang B., Cunha J.M.V., Salome P.M.P., Fernandes P.A. // MRS Commun. 2018. V. 8. P. 865
6. Hamrouni R., Segmane N.E.H., Abdelkader D., Amara A., Drici A., Bououdina M., Chaffar Akkari F., Khemiri N., Bechiri L., Kanzari M., Bernède J.C. // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. P. 861

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Новожилова М.В.¹, Положенцева Ю.А.¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, улица Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
marya20154@mail.ru

Топливные элементы (ТЭ) считаются одной из перспективных технологий последних десятилетий. Предполагалось, что с началом их коммерческого использования будут решены многие экономические и экологические проблемы углеводородной энергетики. Однако до сих пор коммерческое применение ТЭ ограничено, и для удовлетворения ежедневных потребностей в энергии используются ископаемые углеводороды. Существует несколько причин сложившейся ситуации, но главной из них является высокая стоимость энергии, производимой топливными элементами. Так, с одной стороны, в качестве катализаторов используются благородные металлы, такие как Pt и Ru, стоимость которых неуклонно растет. С другой стороны, катализатор быстро теряет свою активность в процессе хранения и работы. Большинство методов получения катализаторов имеют такие недостатки как большой размер частиц катализатора, изменение его структуры во времени, и необходимость использования высоких температур или многостадийных методик синтеза. Поэтому важной задачей является разработка новых методик синтеза катализаторов, позволяющих получать равномерные покрытия известного состава непосредственно на подложке, причём желательно, чтобы такие покрытия были наноструктурированными. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов с основания Шиффа являются перспективными благодаря их низкой стоимости, простоте синтеза, высокой активности и устойчивости [1].

В настоящей работе предлагается метод получения каталитических активных композитных материалов для ТЭ путем термического разложения полимерных пленок палладия с основаниями Шиффа селенового типа. Катализатор, полученный таким методом, состоит из наноразмерных частиц, равномерно распределенных по поверхности подложки. Электрохимические свойства этих катализаторов были исследованы методом циклической вольтамперометрии.

Полученные в работе наноразмерные частица катализатора обладают высокой удельной активностью, сопоставимой с представленной в литературе [2]. Полученные экспериментальные результаты показывают, что синтезированные катализаторы могут быть потенциально использованы в РЭВК в топливных элементах.

Список литературы:

1. Y. Nie, L. Li, and Z. Wei. // Chem Soc Rev. 2015. T. 44. P. 2168.
2. Lüsli M., Erikson, H., Merisalu, M., Rähn, M., Sammelselg, V., Tammeveski, K. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. T. 834. C. 223-232.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ НА МОЛИБДЕНЕ, СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ И НИКЕЛЕ

Павленко О.Б.^{1,2}, Парасотченко Ю.А.¹, Суздальцев А.В.^{1,2}, Зайков Ю.П.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: pavlenkoolga1985@gmail.com

Разработка способов получения кремния и материалов на его основе с управляемой морфологией и составом микропримесей является актуальной задачей, поскольку такие материалы широко используются в современной микроэлектронике и энергетике. В данной работе было исследовано влияние материала подложки и параметров электроосаждения кремния из легкоплавкого малофторидного расплава LiCl-KCl-CsCl с добавкой K_2SiF_6 при температуре 545°C на морфологию осадков.

С учетом электрохимических измерений проведено электроосаждение кремния на молибдене и стеклоуглероде и никеле. Параметры электролиза представлены в таблице 1. Для всех подложек с целью удаления адсорбированных примесей проводили дополнительную предварительную обработку поверхности путем наложения кратковременного анодного импульса (5 с).

Таблица 1 – Параметры электролиза полученных кремниевых осадков

№ п/п	Материал катода	Режим электролиза	Полученный результат
1	Мо	$i_{\text{ан}} = 8.7 \text{ мА/см}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{\text{кат}} = 26.2 \text{ мА/см}^2 - 30 \text{ мин}$	Пленка кремния в виде дендритов сферической формы $0,7\text{-}2 \text{ мкм}$
2		$i_{\text{ан}} = 13.2 \text{ мА/см}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{\text{кат}} = 26.3 \text{ мА/см}^2 - 30 \text{ мин}$	Волокна
3		$E = -0.3 \text{ В} - 3 \text{ ч}$	Упорядоченные дендриты
4	СУ	$i_{\text{ан}} = 14.3 \text{ мА/см}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{\text{кат}} = 28.5 \text{ мА/см}^2 - 30 \text{ мин}$	Пленка кремния в виде дендритов сферической формы $0,2\text{-}0,8 \text{ мкм}$
5		$E = -0.4 \text{ В} - 3 \text{ ч}$	Пленка кремния в виде дендритов сферической формы 1 мкм
6		$i_{\text{кат}} = 48.7 \text{ мА/см}^2 - 3 \text{ ч}$	Нити диаметром $0,2\text{-}0,4 \text{ мкм}$
7	Ni	$i_{\text{ан}} = 11 \text{ мА/см}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{\text{кат}} = 21.9 \text{ мА/см}^2 - 30 \text{ мин}$	Дендриты
8		$i_{\text{ан}} = 17.1 \text{ мА/см}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{\text{кат}} = 34.2 \text{ мА/см}^2 - 30 \text{ мин}$	Дендриты
9		$E = -0.25 \text{ В} - 3 \text{ ч}$	Упорядоченные дендриты

Благодарности. Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037). Анализ осадков выполнен на оборудовании ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЗОТИРОВАННОГО СПЛАВА ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКОЙ ФТОРИД-ИОНОВ

Поплавский В.В., Матыс В.Г.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

vasily.poplav@tut.by

Титан и его сплавы вследствие коррозионной стойкости, обусловленной наличием оксидной пленки на поверхности, могут применяться для изготовления токовых коллекторов топливных элементов и электролизеров получения водорода с полимерным мембранным электролитом, в условиях эксплуатации которых коррозионной устойчивости таких слоев зачастую недостаточно. При использовании в качестве электролита перфторированных мембран типа Nafion, материал которых представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий сульфогруппы, в условиях работы рабочие поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвержены электрохимической коррозии вследствие достаточно высокой агрессивности среды, содержащей анионы SO_4^- и F^- . Для достижения оптимального функционирования таких устройств требуется модифицирование поверхности сплавов.

Проведены исследования электрохимического поведения образцов титанового сплава ОТ4-1 в процессе выдержки в растворе $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6} \text{ M HF}$, моделирующем коррозионную среду в топливных элементах с мембранным электролитом. Исследованы образцы сплава с исходной поверхностью и подвергнутого ионно-плазменному азотированию в среде $10 \% \text{ N}_2 + 90 \% \text{ Ar}$ при температуре 850°C . По данным рентгенофазового анализа в состав полученного слоя входят нитрид титана TiN и оксид Ti_6O .

Измерение характеристик образцов проводили по программе: регистрация потенциала разомкнутой цепи в течение 30 мин; снятие спектра электрохимического импеданса при установившемся потенциале разомкнутой цепи в диапазоне частот от 50 кГц до 10 МГц в потенциостатическом режиме с амплитудой потенциала 10 мВ ; регистрация поляризационной кривой в потенциодинамическом (1 мВ/с) режиме. При интерпретации результатов импедансной спектроскопии в качестве эквивалентной электрической схемы границы раздела сплав титана / электролит использовали представления о двухслойном строении пассивной пленки на поверхности: непосредственно к поверхности металла примыкает плотный сплошной барьерный слой толщиной $1 - 2 \text{ нм}$, а далее располагается менее плотный пористый внешний слой, толщина которого много больше толщины барьерного слоя. Для описания спектров импеданса в пассивной области использовали эквивалентную схему с тремя RC -цепями.

По результатам исследования коррозионных свойств поверхности исходного и азотированного образцов сплава титана можно сделать следующие выводы, подчеркивающие различие в свойствах пассивной пленки на образцах. Несмотря на то, что поверхностный слой азотированного сплава состоит преимущественно из нитрида титана TiN и оксида Ti_6O , он в целом сохраняет свойства характерные для поверхности титана, а именно высокую степень пассивности и вентильные свойства. Пассивную пленку на поверхности азотированного сплава титана также как и для исходного титана можно представить состоящей из двух слоев: тонкого и плотного барьерного слоя и более толстого пористого слоя, но сопротивление барьерного слоя и, следовательно, защитные свойства пассивной пленки для азотированного сплава в несколько раз меньше, чем для исходного образца. Электрическое сопротивление пористого слоя на азотированной поверхности более чем на три порядка меньше, чем для исходного образца, что обусловлено наличием на поверхности азотированного сплава нитрида титана, обладающего высокой электропроводностью.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ni-P-(W) и W(C)

Рубан Е.А.^{1,2}, Душик В.В.¹

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

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия
evgeny.ruban991@gmail.com

В современном мире самым распространёнными конструкционными материалами являются сплавы на основе железа (стали, чугуны). Это обусловлено их высокими физико-механическими свойствами, доступностью, возможностью изменения эксплуатационных свойств в широких интервалах. Для придания конструкционным элементам дополнительных свойств применяют различные методы защиты их поверхностей, в частности, нанесение покрытий, обладающих лучшими свойствами по сравнению с основой. Одним из уникальных подходов, позволяющих наносить соединения тугоплавких элементов, является метод химического газофазного осаждения (ХГО). Одновременно его преимуществом и недостатком является отсутствие адгезии ХГО-покрытий к сплавам на основе железа.

В работе представлена методика нанесения многослойных покрытий методами химико-каталитической металлизации (ХКМ) состава Ni-P-(W) и ХГО состава W(C). За счёт применения промежуточного опорного слоя на основе сплавов никеля, осаждённых из водных растворов его соли, получилось добиться удовлетворительной адгезии и когезии между слоями разнородных покрытий и покрытия с основой.

ХКМ-покрытия получали из водных растворов соли никеля (II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, восстановителя $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и лигандов – яблочной кислоты, ацетата натрия. Процесс осаждения проводили в термостатируемом стакане при 90 °С. ХГО-покрытия получали в вакуумной установке на образцах с предварительно осаждённым ХКМ-покрытием при температурах 550 и 600 °С. В качестве прекурсоров использовались WF_6 , C_3H_8 и H_2 [1].

При осаждении ХГО-покрытий в режиме 600 °С были обнаружены поверхностные трещины в покрытии после охлаждения образца, поэтому далее исследовались образцы с ХГО-покрытием, синтезированных при 550 °С. При проведении ХГО происходит термообработка ХКМ-покрытий с фазовым переходом между соединениями, находящимся в покрытии: Ni, свободный P, PO_3 и др. соединения преимущественно переходят в $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{P}$ [2]. Изменение фазового состава опорного слоя отражено в изменении его микротвердости – с 200 до 600 кгс/мм², что соответствует твердости вольфрама, который использовался в качестве опорного слоя ранее. Сравнительные адгезионные тесты показали высокую силу сцепления финишного ХГО слоя с подслоем Ni-P-(W), что позволяет рекомендовать полученные подслои в качестве опорных для ХГО покрытий системы W-C.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 122011300078-1).

Список литературы:

1. Dushik V.V., Rozhanskii N.V. et al. // Materials Letters. 2018. T.228. № 10. С. 164-167.
2. Душик В.В., Рубан Е.А., Шапоренков А.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 12. С. 15-21.

РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНОЙ ВОДОРОДНО-ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ С УГЛЕРОДНЫМ ВОЙЛОКОМ

Рубан Е.А.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
evgeny.ruban991@gmail.com

Для преодоления экологических проблем современности и осуществления энергоперехода на новые возобновляемые источники энергии исследователи и инженеры предлагают для внедрения различные химические источники тока (ХИТ). Одним из перспективных вариантов может стать объединение двух ХИТ: газодиффузионного водородного электрода водородно-воздушного топливного элемента и жидкостного проточного электрода ванадиевой проточной батареи (ВПБ). Такой ХИТ называется водородно-ванадиевой проточной батареей (ВВПБ) [1]. Преимуществами ВВПБ являются применение меньшего количества дорогого ванадиевого электролита [2], отсутствие перекрёстного загрязнения окислителя и восстановителя (они находятся в разных фазах и не взаимодействуют контактно между собой), бо́льшие показатели удельной мощности, получаемой с единичной площади электрода, эффективности (кулоновской, вольтаической и энергетической) и коэффициента использования энергоёмкости электролита за счёт наличия в системе почти малополяризуемого водородного электрода.

В работе исследовалась экспериментальная лабораторная ячейка ВВПБ с электродами, выполненными из углеродного войлока. Использование углеродного войлока обусловлено его широким применением в качестве электродов в родственном ХИТ - ВПБ. В мембранно-электродном блоке (МЭБ) использовались графитовые монополярные пластины, ионообменная мембрана LINGPF GEC-102 толщиной 50 мкм с припрессованным с водородной стороны газодиффузионным электродом Freudenberg H24C3 с нанесённым каталитическим слоем (загрузка Pt/C 0,232 мг/см²) и углеродным войлоком толщиной 4.5 мм и величиной поджата электрода 33% со стороны проточного электрода с площадью 2x2 см²; электролит 4М сернокислый водный раствор 1М сульфата ванадила, скорость прокачки 99 мл/мин. Высокочастотное сопротивление сборки составило 0.81 Ом·см². Максимальная удельная мощность при степени заряжения ванадиевого электролита 50% составила 251 мВт/см² при 415 мА/см².

Проведены заряд-разрядные циклические испытания ВВПБ с войлочным электродом. Кулоновская, вольтаическая и энергетическая эффективности равны 99.5, 54 и 54 % соответственно при 208 мА/см², коэффициент использования энергоёмкости электролита составил 45%. Полученные характеристики для ВВПБ в среднем выше при аналогичной токовой нагрузке, чем для ВПБ.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 23-23-00555.

Список литературы:

1. Barun Kumar Chakrabarti et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. 4.10. - P.10754-10763.
2. C. A. Pino-Muñoz et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. vol.166(15), A3511-3524.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЧАСТИЦ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И SiO_2

Рубцова Е. Д., Корниенко М. А., Ярошенко Ф. А., Ульянов М. Н., Бурмистров В. А.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

fyaroshenko@yandex.ru

Модификация неорганического допанта для протонпроводящих мембран является актуальным, на сегодняшний день, направлением в области улучшения свойств и характеристик, композиционных протонпроводящих мембран [1]. Один из способов модификации является создание сложных сферических структур типа ядро-оболочка [1]. В качестве исходных компонентов для создания таких структур могут быть выбраны полисурьмая кислота и кремниевая кислота. В связи с этим была поставлена цель, синтезировать частицы типа ядро-оболочка.

Синтез частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO_2 проводили путем приливания равных объемов суспензии ПСК и 5% раствора силиката натрия. Суспензию ПСК получали по известной методике, путем гидролиза в избытке воды предварительно окисленной азотной кислотой треххлористой сурьмы. Водородную форму частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO_2 получали путем выдержки полученных ранее частиц в концентрированной соляной кислоте в течение 3 суток. Затем отмывали полученную суспензию от хлорид-ионов до отрицательной реакции на ионы хлора и сушили при температуре 110°C в течение часа. Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance в интервале 2θ от 10 до 80. Электронно-микроскопические изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Исследование внутренней структуры полученных образцов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JEM-2100. Исследования протонной проводимости проводили на импедансметре Elins Z-1500J в стеклянной ячейке с графитовыми электродами в интервале температур 100 – 200°C .

На рентгенограммах исходного образца и отмытого от ионов натрия присутствует набор дифракционных максимумов, удовлетворительно идентифицирующихся в рамках кубической сингонии, а анализ законов погасания рефлексов свидетельствует о том, что данные образцы имеют структуру типа пирохлора (пр. гр. симм. $\text{Fd}3\text{m}$). Результаты энергодисперсионного анализа (табл.) показали, что большая часть ионов натрия вымывается из структуры ПСК, для удаления остаточного количества Na^+ ($\approx 6\%$), по всей видимости, требуется доработка методики отмывки.

Таблица. Элементный состав образцов ПСК+ SiO_2 Н-форма и ПСК+ SiO_2 Na-форма

№ п/п	Образец	Sb	O	Si	Na
1	ПСК+ SiO_2 Н-форма	53.54	35.77	4.51	6.18
2	ПСК+ SiO_2 Na-форма	42.12	37.41	4.17	16.30

Годографы импеданса образцов ПСК+ SiO_2 Н-форма и ПСК+ SiO_2 Na-форма представляют собой дугу полуокружности, выходящей практически из начала координат, в области высоких частот и диффузионной шпоры в области средних и низких частот электрического поля (рис.1).

С увеличением температуры радиус дуги полуокружности уменьшается, что указывает на уменьшение сопротивления. Расчет удельной проводимости проводили по уравнению: $\sigma = 4l/R_e\pi d^2$ (где l -толщина образца; d -диаметр электродов; R_e -сопротивление образца). По полученным значениям были построены зависимости $\ln(\sigma)=f(\lg f)$ (рис.2), по тангенсу угла наклона определили значение энергии активации протонной проводимости, которая составила 50 кДж/моль.

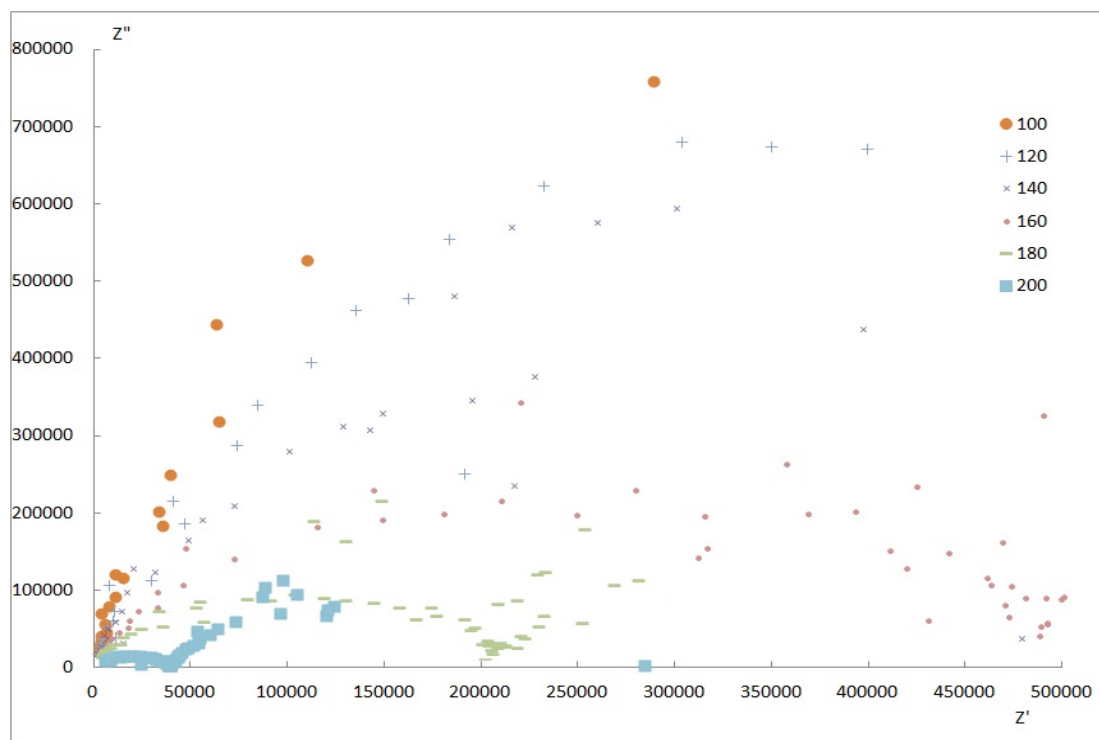


Рис. 1. Годографы импеданса образцов ПСК+SiO₂ Н-форма.

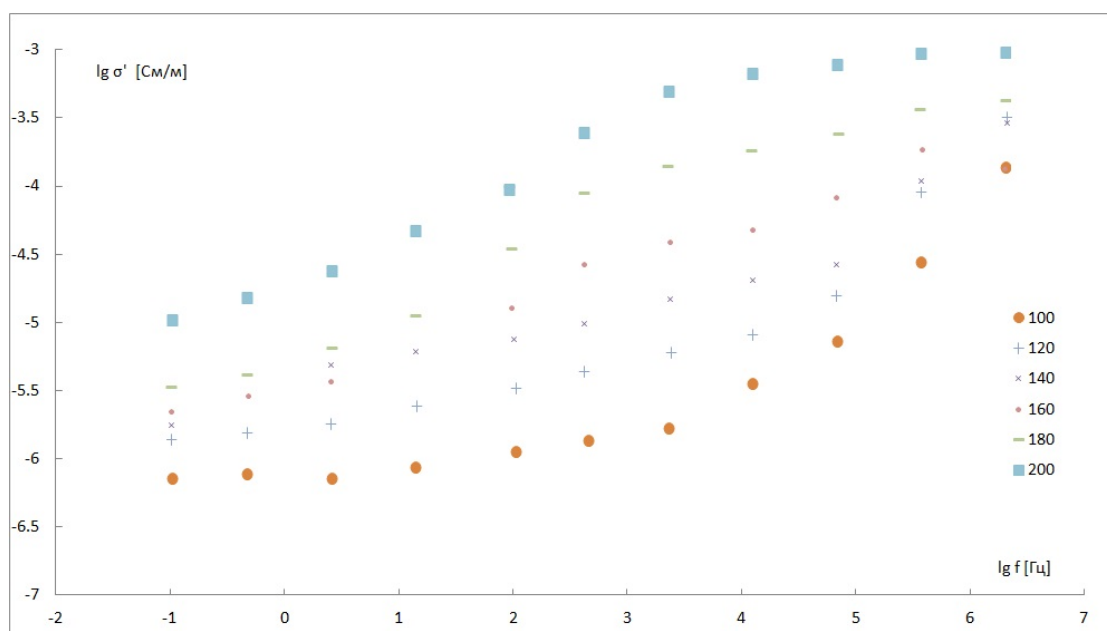


Рис. 2. Логарифм удельной проводимости ПСК+SiO₂ Н-форма от логарифма частоты в интервале температур 100 – 200⁰С.

В докладе дополнительно обсуждаются эквивалентные схемы замещения образцов ПСК+SiO₂ Н-форма и ПСК+SiO₂ Na-форма.

Заключение: получены частицы типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO₂; показано, что оболочка состоит из аморфного SiO₂ толщина 5-20нм; проведен анализ полученных годографов и построены эквивалентные схемы замещения для образцов ПСК+SiO₂ Н-форма и ПСК+SiO₂ Na-форма; рассчитана энергия активации протонной проводимости, составила 50 кДж/моль.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00140).

1. I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev // Membranes, vol. 11, N 3, 198, (2021).

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Саргисян^{1*}, А.С. Саркисян², К.М. Хизанцян¹, И.Г. Агаджанян¹,
Т.С. Саргсян², К.С. Маргарян²

¹Национальный политехнический университет Армении, 0009, Армения, Ереван, Теряна 105

²Ереванский государственный медицинский университет имени Мхитара Гераци, 0025,
Ереван, Корюна 2

*e-mail: artsar86@mail.ru

Проблема изыскания и изучения, новых физиологически активных препаратов на основе синтетических полимеров остается актуальной, несмотря на значительные успехи в этой области. Многие полимеры на основе азолов, в частности 5-винилтетразол (ВТ) и его производные, обладают биологической активностью, но гомополимеры на основе ВТ плохо растворяются в воде и органических растворителях. Повысить растворимость возможно путем сополимеризации ВТ с другими мономерами.

Сополимеры ВТ с акриловой кислотой (АК) могут представлять интерес как потенциальные физиологически активные вещества, поскольку известен ряд препаратов медицинского назначения, содержащих тетразольные циклы или карбоксильные группы.

Одним из важных и практических аспектов использования полимеров в медицине является разработка тромборезистентных, антивирусных, антимикробных и т. п. полимерных покрытий для металлических имплантатов (коронарных стентов, кардиостимуляторов и т.д.).

С этой целью в настоящей работе изучены основные закономерности электрохимической (со)полимеризации ВТ с АК в водных и водно-органических растворителях на чисто железном, стальном и медном электродах. Электрополимеризацию проводили в неразделенной ячейке без продувки инертным газом при плотностях тока 1-15 мА/см², в качестве инициатора полимеризации использовали фенилдиазоний тетрафторбората с заместителями в р-положении.

Электрохимическая сополимеризация происходит на поверхности электрода с образованием равномерной пленки толщиной 5-60 мкм. После сушки полимерное покрытие становится нерастворимым; по-видимому, происходит дополнительная сшивка полимерной сетки.

Образование полимерной пленки практически начинается после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина покрытия, но при $t_{эл} = 4-5$ мин увеличение массы и толщины вследствие блокировки металла полимером замедляется. При увеличении плотности тока ($j > 12-15$ мА/см²) на катоде усиливается процесс выделения водорода, который ухудшает качество покрытий

В ИК-спектрах сополимерных пленок имеются полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям тетразольного кольца (1100, 1250, 1475, 1570 см⁻¹), а также полосы с характерным расщеплением в области 1700-1750 см⁻¹, обусловленные карбонильной группой, участвующей в образовании водородной связи. В сополимерных покрытиях отсутствуют деформационные и валентные (980, 1650 см⁻¹) колебания С=С связи винильной группы.

ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ

Сатараев Д.А., Лестев А.Е., Дресвянников А.Ф.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
dimasataraev@gmail.com

Коррозионные процессы являются одним из главных источников разрушений низколегированных сталей, используемых в нефте- и газодобывающей промышленности. Ингибиторы коррозии активно применяются для снижения скорости разрушения металлических изделий уже несколько десятилетий. В настоящее время известно множество различных соединений, используемых в качестве активной части для ингибирования коррозионного процесса. Широкое применение нашли сложные органические азотсодержащие соединения: производные аминов, азолов, имидазолов и т.д. [1].

В данной работе исследована ингибирующая способность двух ингибиторов А и Б, содержащих в своем составе органические соединения азота в спиртовом растворе. В качестве модельной воды была слабоминерализованная вода, содержащая хлориды Na, K, Ca, Mg, NH_4 в концентрациях от 0,06 до 0,9 г/л. Объектом исследований стала конструкционная сталь 20. Эффективность ингибирования оценивалось гравиметрическим (установка ГРП-СНПХ-05) и электрохимическим методами (потенциостат-гальваностат Р-40Х) по ГОСТ 9.506-87 в бескислородной и кислородсодержащих средах.

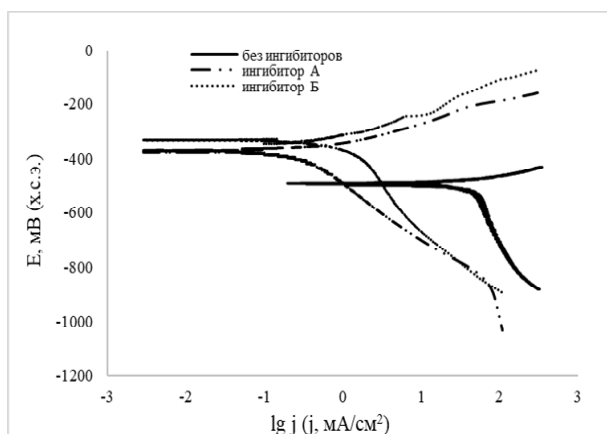


Рис. 1. Поляризационные кривые Ст. 20 в ингибированной и неингибированной бескислородных средах.

В результате проведения электрохимических испытаний было выявлено, что оба ингибитора обладают высокими защитными свойствами ($Z = 95-98\%$) в бескислородной среде. К тому же при добавлении данных ингибиторов в обескислороженную среду потенциал коррозии сместился в более положительную сторону. Гравиметрические испытания показали, что степень защиты варьируется в районе 55 – 60% и что не может являться хорошим показателем. Однако стоит отметить, что при гравиметрических испытаниях скорость коррозии К была меньше 0,1 мм/год (в случае ингибитора Б скорость коррозии равнялась данному значению), что соответствует одному из требований, предъявляемым к ингибиторам

коррозии [2].

Гравиметрические и электрохимические испытания в присутствии кислорода показало, что ингибиторы А и Б не обладают хорошими защитными свойствами в данной модельной среде и потенциалы коррозии ингибированной и неингибированной сред практически имеют равные значения.

Список использованной литературы:

1. Я. В. Ившин, А. Е. Лестев. Защита оборудования ингибиторами коррозии в нефтяной отрасли: учебное пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – 112 с.
2. Р. К. Вагапов, К. О. Стрельникова, К. А. Ибатуллин [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 12. – С. 93-99.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛ-САЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ IN SITU АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЬЕЗОМИКРОГРАВИМЕТРИИ

Смирнова Е.А., Анкудинов А.В., Тимонов А.М.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия,
esmirnova@mail.ioffe.ru

Проводящие полимеры (ПП) на основе металл-саленовых комплексов часто применяются в качестве электродных материалов для электрохимических накопителей энергии. В электрохимических условиях электроды на основе ПП многократно заряжают и разряжают, что сопровождается их допированием и дедопированием сольватированными противоионами. Сольватированные анионы и катионы входят и выходят в/из пленку ПП, чтобы нейтрализовать заряд образующийся в нем при электрохимическом окислении и восстановлении. При этом часто имеет место нежелательное ухудшение электрохимических свойств электродных материалов, вызванное необратимыми изменениями, связанными с легированием противоионами, т.е. захватом заряда. Речь идет об изменении электрохимических свойств, приводящем к ухудшению долговечности электродных материалов, вызванном набуханием, усадкой, уплотнением и разуплотнением полимера. Повидимому, вязкоупругие и наномеханические свойства пленок ПП имеют решающее значение для понимания, а затем улучшения стабильности/долговечности этих пленок, а также для правильного подбора материала электрода для конкретного применения. Понимание изменений электроактивности ПП и изменений в поверхностно-объемной структуре ПП в условиях эксплуатации источника тока имеет решающее значение для успешного изготовления высокоэффективных и стабильных функциональных электродных материалов.

В данном проекте мы исследовали влияние перемещения противоионов внутрь и наружу ПП на вязкоупругость и наномеханику полимерной пленки. Для этой цели, мы объединили электрохимическую пьезоэлектрическую микрогравиметрию (ЭХ-ПМ/ЕС-РМ) и in situ атомно-силовую микроскопию в режиме PeakForce Quantitative nano-mechanical mapping (ЕС-PFQNM AFM). ЕС-РМ позволяет отслеживать как движение противоионов внутрь и наружу пленки ПП, так и сопутствующие изменения вязкоупругих свойств объема пленки ПП в процессе ее заряда и разряда. PFQNM позволяет отслеживать изменения наномеханических свойств по всей поверхности ПП, вызванные протекающими окислительно-восстановительными процессами, сопровождающимися допированием и дедопированием пленки. Эти два метода операндо дополняют друг друга, что позволяет детализировать характеристики тонких пленок ПП в электрохимических условиях и сделать оптимальный выбор ПП для электрохимического устройства.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ Ag/МУНТ

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

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

Наночастицы серебра, нанесённые на различные углеродные носители, являются объектами пристального внимания для изучения возможности их применения в качестве катализаторов в синтезе органических соединений. В данной работе описано получение композитов из наночастиц серебра, нанесённых на многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) серии «Таунит», и изучение их электрокаталитической активности в электрогидрировании нитробензола.

Наноккомпозиты Ag/МУНТ получены химическим восстановлением катионов серебра в водно-спиртовом растворе его соли (AgNO_3) в присутствии МУНТ (в соотношении $\text{Ag:МУНТ} = 1:1$ и $1:2$), предварительно очищенных от остатков катализатора (Ni) и окисленных смесью азотной и серной кислот (3:1), а также с добавлением к УНТ сажи карбонизированного анилиноформальдегидного полимера (АФПС). С помощью метода обратного кислотно-основного титрования определены степень функционализации МУНТ и общее количество функциональных групп, которые составили, соответственно, 144,4 ммоль/г и $29,0 \pm 0,03$ ммоль. Порошки МУНТ и АФП-сажи предварительно подвергали ультразвуковой обработке.

Фазовые составы синтезированных композитов МУНТ + Ag и (МУНТ+АФПС) + Ag были определены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCEECO (Германия). Из данных рентгенофазового анализа (РФА) следует, что в фазовых составах всех синтезированных Ag-углеродных композитов присутствуют кристаллические фазы восстановленного серебра и углеродных нанотрубок. Размеры частиц серебра (фаза 111, $2\theta = 38,0^\circ$) составляют ~39 нм. На микроснимке композита МУНТ (1) + Ag (1), снятого на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (Чехия) видно, что в данном образце имеются и более крупные частицы серебра (~50-200 нм), связанные друг с другом в цепочки и неравномерно распределенные между углеродными нанотрубками. Сами нанотрубки в диаметре также увеличены (~60-120 нм), но подтверждений присутствия на их поверхности частиц серебра из микроскопических исследований не получено. Сделано предположение, что в ходе химического восстановления в щелочной среде УНТ покрываются слоем NaOH, препятствующего их взаимодействию с восстанавливаемым металлом.

Синтезированные композиты Ag/МУНТ и Ag/(МУНТ+АФПС) были применены в качестве катализаторов в электрогидрировании нитробензола (НБ) с предварительным насыщением их водородом в электрохимической диафрагменной ячейке. Эксперименты по электрогидрированию НБ выполнены в водно-щелочной среде на горизонтально расположенном Cu-катоде при силе тока 2,5 А и температуре 30°C , анод – платиновая сетка. Электрохимическое восстановление НБ на неактивированном катоде осуществляется с довольно высокой начальной скоростью (10,2 мл H_2 /мин) и степенью превращения НБ (90,8 %). Однако в продуктах восстановления НБ, согласно хроматографическим анализам, имеются, помимо основного продукта анилина, азобензол и азоксибензол в небольших количествах (4,3 и 1,9%, соответственно). Электрокаталитическое гидрирование НБ с применением Ag-углеродных композитов, наносимых на Cu-катод, проходит с более высокими скоростями (12,7-14,8 мл H_2 /мин) и максимальной конверсией НБ. При этом сделаны выводы, что увеличение содержания МУНТ в композитах снижает их каталитическую активность, введение АФП-сажи в углеродную составляющую композитов оказывает благоприятное влияние на процесс электрокаталитического гидрирования НБ, скорость гидрирования НБ сохраняется на высоком уровне вплоть до достижения степени превращения 75%, что заметно уменьшает продолжительность исследуемого процесса.

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД СПЕКТРО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА БРОМСОДЕРЖАЩЕГО КАТОЛИТА ВОДОРОДО-БРОМАТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Спешилов И.О.¹, Пичугов Р.Д.¹, Конев Д.В.², Антипов А.Е.¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
vanya-speshilov@ya.ru

Проточные редокс-батареи (ПРБ) являются перспективными химическими источниками тока, в которых электроэнергия хранится в жидкой окисленной или восстановленной форме химических веществ. ПРБ, как и другие источники тока, должны удовлетворять следующим требованиям: высокие плотности тока, высокая энергоемкость, низкая стоимость и т.д. Недостатком большинства существующих ПРБ является их малая удельная мощность (менее 0.2 Вт/см²), что приводит к высокой стоимости энергии. С развитием водородо-бромных проточных батарей было показано, что удельная мощность ПРБ может достигать 1 Вт/см² [1]. Однако, при этом сохранялся целый ряд проблем, затрудняющих коммерциализацию таких систем, а именно низкая удельная энергоемкость, а также токсичность и коррозионная активность брома. По этой причине недавно предложенный броматный окислитель привлек значительное внимание исследователей по двум причинам: чрезвычайно большой энергоемкости благодаря высокой растворимости его литиевой соли и большой плотности энергии в результате многоэлектронного процесса электровосстановления бромат-аниона (6 электронов при переходе до бромида). Представленная броматная ПРБ при разряде демонстрирует удельную мощность величиной 1 Вт/см² для одномолярной концентрации электролита H₂SO₄ [2].

Для оптимизации работы этой сложной системы был разработан *in situ* комбинированный спектро-потенциометрический контроль за составом электролитов. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) по значению предельного диффузионного тока регистрировали концентрацию бромида в электролите. Синхронно с измерениями ЦВА эволюцию состава бромсодержащего электролита исследовали с помощью оптической спектроскопии в проточной кювете. С помощью процедуры деконволюции спектров по закону Бугера-Ламберта-Бера определяли концентрацию брома.

Комбинированный метод спектро-потенциометрического контроля позволяет следить за эволюцией состава электролита водородно-броматной батареи, определять концентрации компонентов, образующихся в процессе работы электрохимической ячейки. Экспериментальные данные по составу бромсодержащего электролита при разных состояниях заряда были сопоставлены с термодинамическими расчетами (Рис. 1) и показано, что данный метод может быть эффективно применен для контроля за состоянием заряда водородно-броматной батареи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30029

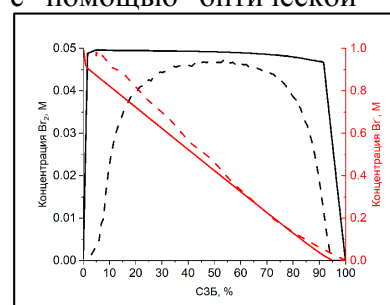


Рис.1. Сравнение экспериментальных (пунктир) и расчетных (сплошная линия) данных об изменении концентрации брома и бромида в процессе разряда батарей.

Список литературы:

1. Cho K.T. et al. Optimization and analysis of high - power hydrogen/bromine - flow batteries for grid - scale energy storage // Energy Technology. 2013. 1(10). P. 596-608.
2. Modestov A.D. et al. A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air - Deficient Environments // Energy Technology. 2018. 6(2). P. 242-245.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ ПО ВРЕМЕНИ ПОЛЕТА БЕСПИЛОТНОГО ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА

Степанов С.В., Волков С.С.

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

radvam62@mail.ru

В настоящее время во всем мире идет интенсивное применение робототехнических комплексов и систем воздушного базирования в частности беспилотных летательных аппаратов (БпЛА) типа квадрокоптер. Успех применения квадрокоптеров зависит от бесперебойной работы всей бортовой системы, к которой в той или иной степени относятся система управления с датчиками слежения и движения, потому что любая из подсистем (наблюдение, связь, электропитание, энергообеспечение) является ее производной и зависит от качества состояния аккумуляторных батарей (АКБ).

Целью данной работы является проведение исследования по анализу, моделированию и синтезу системы управления, на примере БпЛА вертикального взлета и посадки (квадрокоптера). В настоящее время при выполнении специальных задач квадрокоптером, актуальным является доставка различных грузов, с их помощью, в том числе и с боевой частью. Квадрокоптеры в процессе полета используют силу тяги, создаваемую электродвигателями с пропеллерами. Двигатели как правило оснащены безколлекторными моторами. Можно считать, что эти моторы трехфазные, поскольку напряжение подается к обмоткам с определенной частотой. При выборе мотора за основную характеристику, помимо размера и формы, принимают потребляемую силу тока, которая в итоге определяет мощность электродвигателя при постоянном напряжении и задает требования к емкости аккумуляторной батареи. Чем больше потребляемый ток, тем большую емкость должна иметь аккумуляторная батарея. Поэтому при выборе АКБ целесообразно учитывать вышеизложенные свойства.

Одним из перспективных методов осуществления разрешения проблемы доставки различных грузов, предлагает применять БпЛА оборудованный блоком управления энергетической установкой, обеспечивающей питание и подзарядку аккумуляторных батарей с комплексированием с устройством для сброса груза. Возможности, существующих БпЛА типа квадрокоптер, позволяют прогнозировать, что применение их будет планируется в радиусе до 20-30 км от места взлета. В связи с этим разработка методики определения емкости аккумуляторной батареи, обеспечивающей необходимое время полета, является актуальной. Методика предусматривает: определение работы по перемещению БпЛА для сброса с установленным взлетным весом (A , Дж); определение суммарной мощности двигателей БпЛА (N , Вт); определение силы тока, потребляемой двигателями БпЛА (I , А); определение необходимой емкости аккумуляторной батареи для обеспечения заданной продолжительности полета (C , А*ч); расчет времени полета по заданной характеристике аккумуляторной батареи (t , с) [1].

Таким образом, в данной методике предложена математическая модель для определения емкости аккумуляторной батареи по времени полета БпЛА для доставки грузов, оснащенного специальным модулем. Для её успешного использования данная система была дополнена уравнением для расчета коэффициента полезного действия, влияющего на определение требуемой емкости АКБ и времени полета, и зависящего от площади пересечения воздушного потока с элементами конструкции БпЛА типа квадрокоптер.

Список литературы

1.Верба, В.С. Комплексы с беспилотными летательными аппаратами. Монография / В.С. Верба. Кн. 2: Робототехнические комплексы на основе БпЛА: – Москва: Радиотехника, 2016. 820 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОСТИ И МАСС МОЛЕКУЛ НА ПРОВОДИМОСТЬ БИОЖИДКОСТЕЙ И ТКАНЕЙ

Тазина Т.В.¹, Волков С.С.²

¹Рязанский государственный медицинский университет, Россия

²Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

e-mail: tazina@inbox.ru

Целью данной работы являлась оценка методов анализа физико-химических свойств биологических материалов по их проводящим характеристикам, а также исследование возможности разработки метода диагностики физиологического состояния человека по проводимости биожидкостей и тканей. Известно, что биологические жидкости и ткани представляют собой проводящие растворы электролитов. Молекулярные связи таких тканей низкоэнергетические, характеризуются крупными размерами и большим количеством атомов в ионных радикалах. Особенности биотканей и жидкостей живых организмов высокого уровня организации являются цепочечные протяженные молекулы с количеством атомов, достигающим сотни миллионов единиц, электрически нейтральных в целом, но с распределенным зарядом разной концентрации по длине, а соответственно с разной электроотрицательностью по длине. Кроме того, в них содержатся электроактивные молекулы, похожие по электронной и атомной структуре на допированные фуллерены, содержащие ион тяжелого металла, окруженный одной или несколькими координационными молекулярными сферами [1]. Такие допированные молекулы играют определяющую роль по стабилизации жизни органов, каждый из которых имеет свои отличительные допирующие атомы. При малых энергетических воздействиях и сохранении зарядовой и структурной целостности протяженных молекул проводимость обусловлена в основном допированными молекулами. Изменения проводимостей биообъектов в таких режимах несут информацию о жизненно важных процессах исследуемой ткани. С развитием биоинженерии, молекулярной биофизики появляются новые средства исследования биообъектов. Особый интерес вызывают молекулярно-размерное разделение ионов калиброванными по размеру порами специальных мембран [2]. Как показала практика гальванического электричества, основным электрически активным участком в электролите являются двойные электрические слои. Экспериментальные измерения продемонстрировали падение напряжения именно в них, что соответственно вызывает наибольшее сопротивление току. Установлено наличие резонансных явлений при прохождении тока через электролит. Наиболее значимы изменения амплитуды проводимости раствора электролита являются при частотах ниже звуковых. Это позволяет предполагать, что сопротивление раствора электролита формируется из активной составляющей I^2R и из реактивной составляющей. Опытным путем и благодаря анализу теоретических моделей было показано, что раствор электролита имеет также реактивную составляющую, содержащую, в свою очередь, емкостный и индуктивный компоненты. Электрическая емкость электролита состоит из двух составляющих распределенной емкости по всей длине раствора электролита и емкости двойных слоев. Емкостью относительно корпуса можно пренебречь. Индуктивное сопротивление тоже имеет разные составляющие – токовую и масс-инерционную. Таким образом, по разным частотам резонансов тока проводимости можно определять массы ионов в растворе электролита. Измерениями разности фаз между током и напряжением определяется полная реактивная составляющая биологического объекта. В работе исследованы проводимости таких биообъектов, как слюна и цервикальная слизь. Показано, что режимы неразрушающей проводимости для выделения имеют энергетическую границу ниже 0.01 эВ.

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991.
2. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 400 с.

ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА BaLaInO_4 ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Тарасова Н.А.^{1,2*}, Бедарькова А.О.^{1,2}, Белова К.Г.^{1,2}, Егорова А.В.^{1,2}, Анимича И.Е.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

natalia.tarasova@urfu.ru

Экономические и социально-политические вызовы последнего времени превратили водород из вещества, применяющегося в основном в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и металлургии, в продукт с высоким экспортным потенциалом. На сегодняшний день, глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Производство водорода осуществляется непосредственно в местах его потребления, в основном, на металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих объектах. Не развита инфраструктура для его транспортировки. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для России стратегической задачи по его освоению. Очевидно, что для того, чтобы Россия смогла занять ведущее положение на мировом рынке водорода, необходимо формирование собственных технологических компетенций в области водородной энергетики, которые бы включали, в том числе, разработку и создание инновационных твердооксидных топливных элементов и электролизеров.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуется, в том числе, поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают протонные проводники. Мировым научным сообществом ведутся активные исследования протон-проводящей керамики, относящейся к различным структурным классам, и рассматриваются возможности ее практического применения. Классическими материалами, исследованными в качестве протон-проводящих матриц на протяжении последних сорока лет, являются цераты и цирконаты бария, которые имеют структуру перовскита. Однако несколько лет назад была показана принципиальная возможность протонного переноса в слоистых перовскитах $\text{AA}'\text{BO}_4$, таких, как SrLaInO_4 , BaLaInO_4 , BaLaNdO_4 . Было показано, что введение гетеровалентного допанта позволяет увеличить величину проводимости, в том числе, протонной, до ~ 1.5 порядка величины.

В настоящей работе обсуждаются особенности протонного транспорта в изовалентно-допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана BaLaInO_4 . Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость. Показано, что допирование катионных подрешеток слоистого перовскита BaLaInO_4 ионами Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} позволяет увеличить величину протонной проводимости до ~ 2 порядков величины, а полученные таким методом сложные оксиды являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве материала электролита протон-проводящего твердооксидного топливного элемента.

Работа выполнена при поддержке РНФ 22-79-10003

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-Mo ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Cr(VI)

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,
membr_electr@mail.ru.

Существенно замедлить скорость коррозии гальванически осажденных хромовых покрытий в хлорид-содержащих средах при слабо кислых и кислых значениях pH можно за счет легирования хрома металлами, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в данных средах, например, молибденом. Для стандартного электролита хромирования известен метод добавления в электролит малорастворимого MoO_3 с целью получения сплава Cr-Mo. Ограниченная растворимость MoO_3 в электролите хромирования на основе соединений Cr(VI), отсутствие совершенного метода обезвреживания токсичных соединений Cr(VI) и анодных материалов, способных длительно работать в среде, содержащей соединения F(I) привели к постепенному отказу от использования подобных электролитов.

Однако развитие технологий по очистке промывной воды от соединений Cr(VI) [1] и изготовлению электрохимических стойких анодов [2, 3] позволило перевести процесс электроосаждения сплава Cr-Mo из электролита хромирования на основе соединений Cr(VI) на совершенно иной уровень.

В порцию стандартного электролита хромирования добавили раствор молибдата аммония в растворе плавиковой кислоты и вели электролиз с медным катодом сложной формы при катодной плотности тока $0,2-1,8 \text{ А/см}^2$ и анодом PbO_2/Ti , изготовленным по патентам [2 и 3]. В процессе электролиза получили светло серое покрытие, рис. 1 (слева) и выполнили его элементный анализ методом РФЛА, рис. 1 (справа). По результатам элементного анализа светло-серое металлическое покрытие содержит, масс. %: Cr - 96,98, Mo - 3,02.

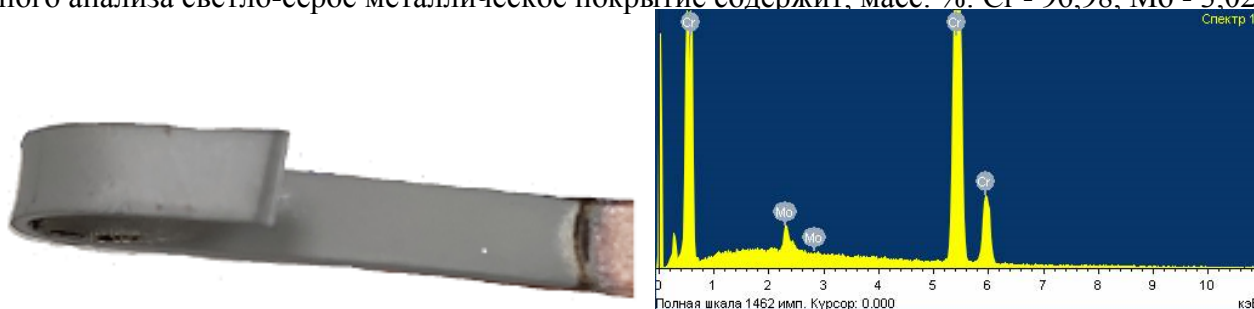


Рис. 1. Осаждение сплава Cr-Mo на медной подложке (слева) и элементный анализ покрытия, выполненный методом РФЛА (справа).

Качественно было обнаружено значительное снижение скорости растворения образца покрытия Cr-Mo в концентрированной соляной кислоте по сравнению с чистым хромовым покрытием.

Определение химического состава образцов методом рентгено-флуоресцентного анализа выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Автор выражает благодарность работникам Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за результаты анализа образцов.

Выводы

1. Предложен способ получения покрытий сплавом Cr-Mo из электролита на основе соединений Cr(VI).

Литература

1. Тураев Д.Ю. Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома. Патент RU 2433961. Заявл. 04.02.10. Оpubл. 20.11.11.
2. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080. Заявл. 12.05.06. Оpubл. 27.02.08.
3. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из армированного диоксида свинца. Патент RU 2691967. Заявл. 18.02.19. Оpubл. 19.06.19.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-Mo-W ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Cr(VI)

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,
membr_electr@mail.ru.

Для замедления скорости коррозии гальванически осажденных хромовых покрытий в хлорид-содержащих средах, имеющих слабо кислые и кислые значения pH, осуществляют легирования хрома коррозионно-стойкими, в данных средах, металлами, например, молибденом и/или вольфрамом. Добавляя соединения молибдена в стандартный электролит хромирования, из него электролизом на катоде из меди, удалось получить хорошего качества светло-серое металлическое покрытие сплавом Cr-Mo, содержащее 3% масс. молибдена. Вольфрам обладает лучшими коррозионно-стойкими свойствами, чем молибден, поэтому было решено добавить вольфрам в сплав Cr-Mo.

В порцию стандартного электролита хромирования добавили раствор молибдата и вольфрамата аммония в растворе плавиковой кислоты и вели электролиз с медным катодом сложной формы при катодной плотности тока 0,2-2,0 А/см² и анодом PbO₂/Ti, изготовленным по патентам [1 и 2]. В процессе электролиза получили тонкое покрытие, которое было исследовано под электронным микроскопом, рис. 1 (слева), и был выполнен его элементный анализ методом РФЛА, рис. 1 (справа). По результатам элементного анализа покрытие богато вольфрамом, т.к. содержит, масс. %: О - 5,01, Са - 0,34, Cr - 27,62, Cu - 22,00, Мо - 6,61, W - 38,43. Присутствие меди указывает на малую толщину получившегося покрытия, а также на заметную химическую агрессивность электролита по отношению к материалу подложки. Наличие кислорода указывает на наличие в покрытии оксидов металлов.

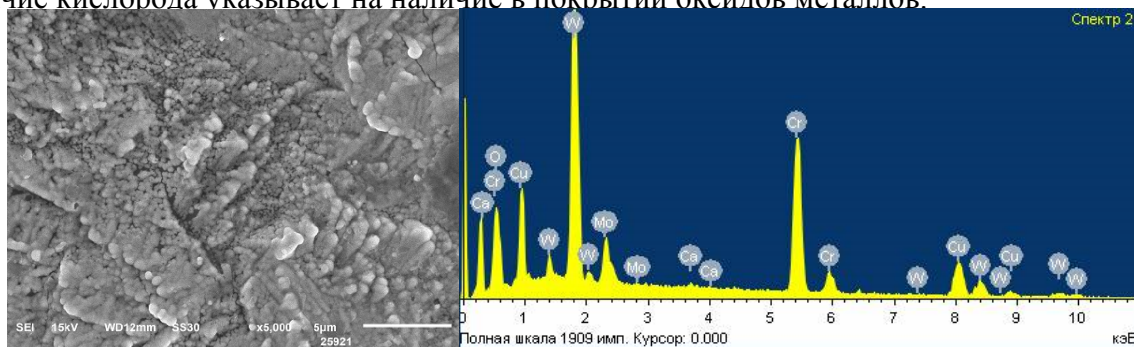


Рис. 1. Осаждение сплава Cr-Mo-W на медной подложке (слева) и элементный анализ покрытия, выполненный методом РФЛА (справа).

Было обнаружено значительное снижение скорости растворения образца покрытия Cr-Mo-W в концентрированной соляной кислоте по сравнению с чистым хромовым покрытием.

Развитие технологий по очистке промывной воды от соединений Cr(VI) [3], которую можно модифицировать введением соединений кальция, позволит сделать данный электролит экологически безопасным.

Исследование структуры поверхности образцов и определение их химического состава методом рентгено-флуоресцентного анализа выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Автор выражает благодарность работникам Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за результаты анализа образцов.

Выводы

1. Предложен способ получения покрытий сплавом Cr-Mo-W из электролита на основе соединений Cr(VI).

Литература

1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080. Заявл. 12.05.06. Оpubл. 27.02.08.
2. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из армированного диоксида свинца. Патент RU 2691967. Заявл. 18.02.19. Оpubл. 19.06.19.
3. Тураев Д.Ю. Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома. Патент RU 2433961. Заявл. 04.02.10. Оpubл. 20.11.11.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ

Чернышова О.В., Цыганкова М.В.

РТУ МИРЭА, Москва, Россия

oxcher@mail.ru

Энергетический сектор переживает переходный период и претерпевает значительные структурные изменения, чтобы обеспечить всеобщий доступ к недорогим, надежным, устойчивым и современным источникам энергии. Разработка и коммерциализация технологий накопления энергии оказывает существенное влияние на энергосистему с точки зрения ее устойчивого развития [1]. Среди различных способов накопления энергии предпочтение сегодня отдается химическим источникам тока. Проточные редокс-батареи являются наиболее перспективными крупномасштабными системами накопления и хранения энергии для использования в развивающейся энергосистеме возобновляемых природных ресурсов. На конструктивном уровне проточные редокс-батареи сочетают принципы топливных элементов и литий-ионных аккумуляторов. Их основными преимуществами является возможность выгодного длительного стационарного хранения электрической энергии за счет преобразования ее в химическую, продолжительность службы и способность работы при пиковых нагрузках, а также гибкость конструкции – возможность масштабирования мощностных и емкостных характеристик (определяемых составом электролита и объемами баков) [2, 3]. Система проточного ванадиевого аккумулятора, в которой в качестве электролитов используются растворы солей ванадия, получила наибольшее распространение.

В работе изложены результаты получения электролита для ванадиевых проточных батарей электрохимическим способом. В качестве соединений ванадия, пригодных для получения электролита были использованы пентаоксид ванадия и метаванадат аммония.

Рассмотрено использование метаванадата аммония, получаемого при переработке различных видов ванадийсодержащего вторичного сырья, и показана необходимость предварительной очистки для получения электролита для ванадиевых проточных батарей.

В результате эксперимента были определены оптимальные условия и параметры электрохимического процесса для получения электролита стабильного качества с соотношением концентраций V(III) к V(IV), равным 1:1, что обеспечивает среднюю степень окисления ионов ванадия в электролите 3,5.

Установлены влияние состава и температуры раствора, скорости перемешивания, плотности тока, соотношение площадей катода и анода, материала электродов на протекание электрохимических процессов, лежащих в основе получения электролита.

Разработана принципиальная конструкция электролизера, позволяющая получать ванадиевый электролит высокой чистоты с приемлемой эффективностью.

Литература:

1. Усачева И.В., Гладкая Е.А., Ландин С.В. // Научные труды вольного экономического общества России. 2022. Т. 236. № 4. С.149.
2. Перспективы развития мировой энергетики с учетом влияния технологического прогресса / под ред. В.А. Кулагина // М.: ИНЭИ РАН, 2020. – 320 с.
3. Петров М.М., Модестов А.Д., Конев Д.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. №6. С. 677.
4. Янг Х., Жу К., Фан Ч., Му В., Лиу Д., Ванг К., Бан К. RU2690012 С1, H01M 8/18. Система и способ получения электролита высокой чистоты для ванадиевого аккумулятора. Оpubл. 30.05.2019. Бюл №16. 16 с.

КИНЕТИКА РОСТА АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА СИЛИЦИДАХ КОБАЛЬТА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Шеин А.Б.¹, Кичигин В.И.¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
ashein@psu.ru

Одной из важнейших характеристик коррозионно-электрохимического поведения металлов и сплавов является склонность к анодной пассивации. Практическое значение явления пассивности состоит в том, что образование пассивирующих оксидных пленок обуславливает высокую коррозионную стойкость многих материалов в средах, в которых оксидные слои трудно растворимы. В связи с этим широко исследуются различные аспекты анодной пассивности, в том числе кинетика зарождения и роста анодных оксидных пленок (АОП).

Целью данной работы являлось изучение кинетики роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной кислоты в потенциостатических условиях при различной предобработке поверхности электродов. Исследование проведено на силицидах с низким и высоким содержанием кремния (Co_2Si и CoSi_2) в 0.05 и 0.5 М H_2SO_4 .

При изучении роста АОП перед наложением ступени потенциала поверхность электрода должна быть неоxygenной. Поэтому использовали различные способы, которые могли бы создать активную поверхность в начале эксперимента за счет удаления оксидов, образующихся при контакте силицида с атмосферой воздуха. При выборе этих способов учитывали возможные химические процессы, протекающие с участием оксидов кобальта и кремния, которые могут присутствовать на поверхности силицидов.

Использовали следующие способы подготовки поверхности электродов:

1) Полировка на абразивных бумагах (финишная обработка – на бумаге марки P4000), очистка этиловым спиртом, промывка в рабочем растворе.

2) Катодная активация (1 мА/см^2 , 20 мин).

3) Выдержка при потенциале разомкнутой цепи E_{oc} в 0.5 М H_2SO_4 в течение 30 мин. Такая обработка практически не влияет на кремниевую составляющую оксида, но может воздействовать на оксиды кобальта.

4) Выдержка 5 мин в 2% HF при E_{oc} , промывка в деионизованной воде и в рабочем растворе. Раствор 2% HF может также удалять кобальтовую составляющую оксида. Возможно, данный вид предобработки дает наиболее чистую от оксидов поверхность электрода.

5) Выдержка в 2 М КОН в течение 40 мин при E_{oc} , промывка (нейтрализация) в рабочем растворе, перенос в электрохимическую ячейку с последующей выдержкой электрода при E_{oc} или без нее. В щелочных растворах и кремний, и оксид кремния растворяются, поверхность силицида обогащается металлической составляющей. Обработка в растворе КОН не затрагивает оксиды кобальта (если они имеются в составе оксидной пленки). Частичное растворение оксида кобальта может происходить после переноса электрода в ячейку с раствором серной кислоты.

Получены хроноамперограммы в интервале времени $t = 0.3\text{--}3000$ с при потенциалах формирования оксида $E_f = 0.2, 0.5$ и 1.0 В (с.в.э.). Установлено, что кинетика роста оксидных слоев на силицидах кобальта в кислых растворах заметно зависит от способа предобработки поверхности силицида. В большинстве случаев, при небольших t (до 30–50 с) рост оксидной пленки происходит по механизму миграции ионов в сильном электрическом поле, создаваемом в пленке при анодной поляризации. В некоторых случаях (силицид Co_2Si с более высоким содержанием кобальта; предобработка Co_2Si в щелочном растворе, еще более обогащающая поверхность силицида кобальтом; область больших t) полученные результаты указывают на выполнение модели точечных дефектов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ: ОТ ИСТОКОВ К ПЕРСПЕКТИВАМ <i>Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Мухаметьярова А.Ф.</i>	5
CORE–SHELL НАНОСТРУКТУРЫ. СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ <i>Кривенко А.Г.</i>	6
ИМПУЛЬСНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРО- И КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Куриганова А.Б.</i>	7
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В СОВРЕМЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ <i>Матвеев В.В., Мухин К.А.</i>	8
АТОМНЫЕ СИЛОВЫЕ МИКРОСКОПЫ ПРОИЗВОДСТВА NANOMAGNETICS INSTRUMENTS ТУРЦИЯ <i>Шачиков Д.В.</i>	9
УСТНАЯ СЕССИЯ	
BIMETALLIC PORPHYRIN ELECTRO POLYMERIZED FILMS FOR OXYGEN ELECTROREDUCTION <i>Kuzmin S. M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Filivonova Yu. A., Parfenyuk V.I.</i>	10
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА <i>Алексеева Е.В.</i>	11
МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ (ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ) АКТИВНОСТИ ПОРИСТЫХ КИСЛОРОДНЫХ (ВОЗДУШНЫХ) КАТОДОВ <i>Базанов М.И., Березина Н.М.</i>	12
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЗАЩИТНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ ТЕПЛОВОМ РАЗГОНЕ <i>Белецкий Е.В., Левин О.В.</i>	13
АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ: ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ <i>Березина Н.М., Базанов М.И.</i>	14
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ <i>Боков А.С., Шеханов Р.Ф.</i>	15
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «СФЕРИЧЕСКИЙ ГРАФИТ – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)» <i>Братков И.В., Иванов А.Д., Савицкий И.А., Колчин А.Д.</i>	16
ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КУЛОНОВСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ <i>Братков И.В., Иванов А.Д., Савицкий И.А., Колчин А.Д.</i>	17
КОМПОЗИТНЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА-СУКЦИНАМИД ХИТОЗАНА С ДОБАВЛЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ <i>Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.</i>	18
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ОКСИДОМ ГРАФЕНА <i>Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.</i>	19
КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ	20

<i>Волков С.С., Парфенюк В.И., Николин С.В., Степанов С.В., Тазина Т.В.</i>	
ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ И ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ <i>Волков С.С., Парфенюк В.И., Степанов С.В., Нечаев А.В., Кочуров А.А., Микерин А.А.</i>	21
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $ZnFe_2O_4$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ДЕФЕКТОВ <i>Волков Ф.С., Каменский М.А., Восканян Л.А., Осмоловская О.М., Бобрышева Н.П., Елисеева С.Н.</i>	22
ПРИМЕНИМОСТЬ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА РАЗНОСТЕЙ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНАНТИОМЕРНЫХ АНАЛИТОВ НА ХИРАЛЬНЫХ СЕНСОРАХ <i>Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.</i>	23
ПРИМЕНИМОСТЬ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ $E_{red/ox}$ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИРАЛЬНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ <i>Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.</i>	24
КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ BMImDCA <i>Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М.</i>	25
ИССЛЕДОВАНИЕ ДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ 3a,6a-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ <i>Гришин М.Д., Золотарева Н. В., Корнев А. Н.</i>	26
АДАПТАЦИЯ КОНДЕНСАТОРОВ С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ К УСЛОВИЯМ АРКТИКИ <i>Гультяев С.В., Фофанов С.А., Волкова Л.П., Никулин Д.С., Кузьмина А.С., Безкревный Г.С.</i>	27
АНТИКОРРОЗИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ОКСИДНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ <i>Духова Ю.С.</i>	28
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОЛОВЯНИРОВАНИЯ <i>Ершова Т.В., Прияткин Г.М., Гусев А.Ю., Рубцов Е.А.</i>	29
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ КАТОДНЫХ ФОЛЫГ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ РАБОЧЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ <i>Жижина М. А., Мехряков А. Я.</i>	30
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРО-БИЯДЕРНОГО ЖЕЛЕЗО-РУТЕНИЕВОГО ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКОГО γ -КАРБИДОДИМЕРНОГО МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА. <i>Зайцев М.В., Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И.</i>	31
ПРЕИМУЩЕСТВА ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРНЫХ ПЛАТФОРМ <i>Зильберг Р.А., Мухаметдинов Ч.Р., Галимов И.И.</i>	32
РАЗРАБОТКА РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ С ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЕЙ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР ДО ПЛЮС 150 С <i>Калабина Н. А., Мехряков А. Я.</i>	33
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА <i>Каменский М.А., Попов А.Ю., Елисеева С.Н., Кондратьев В.В.</i>	34
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ АЗОТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ГРАФЕНЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА <i>Кисленко В.А., Павлов С.В., Кисленко С.А.</i>	35
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЯДА СУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ d-МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ	36

Кованова М.А., Вашурин А.С.	
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В6 НА ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА(II)	37
Кованова М.А., Постнов А.С., Вашурин А.С.	
ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЛАВА Pd-Ni С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА	38
Кочергин В.К., Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кривенко А.Г.	
ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА	39
Кочергин В.К., Манжос Р.А., Комарова Н.С., Приходченко Т.Р., Коткин А.С., Кривенко А.Г.	
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРЕТАНОВ ДО C2-ПРОДУКТОВ	40
Кроткова Е.А., Дмитриева А.П., Кривошапкина Е.Ф.	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИОНОГЕЛЯ BMImDCA-SiO ₂	41
Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Гришина Е.П.	
СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКТА- И ТЕТРАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА	42
Кулев В.А., Березина Н.М., Базанов М.И.	
ЭЛЕКТРОННО-ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	43
Левин О. В.	
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ГЕРМАНИЙ (М-Гр (80))	44
Леонтьев Н.А., Шибяев Б.А., Лихачева И.Е., Курдогло Е.Д., Шеханов Р.Ф.	
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДОПИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДОПАМИНА	45
Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г.	
РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЁРНОГО ФОСФОРА НИЗКОВОЛЬТНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ. ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АТОМАМИ КОБАЛЬТА	46
Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Приходченко Т.Р., Кривенко А.Г.	
ЦИКЛОБИС(ПАРАКВАТ-П-ФЕНИЛЕН) - МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	47
Насретдинова Г. Р. , Фазлеева Р.Р., Янилкин А.В., Губайдуллин А.Т., Сираева Э.Т., Мансурова Э.Э., Зиганишина А.Ю., Янилкин В.В.	
АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХОБСЛУЖИВАНИЯ И КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ	48
Нечаев А.В., Степанов С.В., Микерин А.А., Волков С.С.	
ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛПОРФИРИНОВ С Mn И Fe	49
Парфенюк В.И., Кузьмин С.М., Тесакова М.В., Чуловская С.А.	
ВЗАИМОСВЯЗЬ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И СМАЧИВАЕМОСТИ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА Mg-СПЛАВЕ, ФОРМИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ	50
Полунина А.О., Полунин А.В.	
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ МАГНИЕВОГО СПЛАВА С LPSO-ФАЗОЙ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ	51
Полунина А.О., Шафеев М.Р., Денисова А.Г., Боргардт Е.Д., Полунин А.В., Криштал М.М.	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-3-(3', 4'-	52

МЕТОКСИФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА <i>Рассолова А.Е., Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И.</i>	
ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ХЛОРИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ <i>Серова Д.Н., Донцов М.Г., Братков И.В.</i>	53
СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕР КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ <i>Стаханова С.В., Зырянова З.Е., Крынина А.И., Шафигуллина К.Э., Лепкова Т.Л., Кречетов И.С.</i>	54
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМЕ CrSe ₂ -CuCrSe ₂ <i>Суслов Е.А., Постников М.С., Онищенко А.О., Титов А.Н.</i>	55
ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ Na _x Me _{0.1} TiSe ₂ (Me = Fe, Co, Ni) <i>Суслов Е.А., Постников М.С., Сумников С.В.</i>	56
СИНТЕЗ И РЕДОКС СВОЙСТВА ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ?-НИТРИДОДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ФТАЛОЦИАНИНОВЫМ ЛИГАНДОМ <i>Сухарев В. С., Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И.</i>	57
ЦИМАНТРЕНИЛАЛКИЛФТАЛИМИДЫ – МОЛЕКУЛЫ С НАСТРАИВАЕМЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ <i>Телегина Л. Н., Келбышева Е. С.</i>	58
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА MFI-И ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА <i>Терес Ю.Б., Ионина А.М., Зильберг Р.А.</i>	59
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) <i>Терес Ю.Б., Сычева М.А., Зильберг Р.А.</i>	60
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИПОРФИРИНЫ НА ОСНОВЕ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АМИНО-ФЕНИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ <i>Тесакова М.В., Балдина А.А., Киселев А.Н., Парфенюк В.И.</i>	61
ПОДБОР ПОРФИРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>Тесакова М.В., Киселев А.Н., Матвиенко Г.И., Сырбу С. А., Парфенюк В.И.</i>	62
ВЛИЯНИЕ АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ НА ПРОЦЕСС ИЗНОСОСТОЙКОГО ХРОМИРОВАНИЯ <i>Тяпкина И.Ю., Донцов М.Г., Братков И.В.</i>	63
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И ОКСИДО-ГИДРОКСИДАМИ Fe(II), Al(III), Zn(II), Cu(I) И Ti(IV) <i>Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Евтюгин В.Г., Губайдуллин А.Т., Янилкин В.В.</i>	64
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА <i>Филимонова Ю.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.</i>	65
ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ЗАДЕРЖКИ РОСТА ПЛОДА <i>Филимонова Ю.А., Парфенюк В.И., Назаров С.Б.</i>	66
СИНТЕЗ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe - Co - P <i>Фишигойт Л.А., Галикберова М.Р.</i>	67
РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОТОТИПА АНАЛИЗАТОРА - АММОНИМЕТРА С ЦЕЛЬЮ ДИАГНОСТИКИ НЕОНАТАЛЬНОЙ	68

ГИПЕРАММОНИИЕМИИ <i>Фишгойт Л.А., Касьянов Ф.В., Перковский Е.А., Князев А.В., Кокорекин А.А., Лошкарев Б.С.</i>	
ВЛИЯНИЕ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В СОСТАВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ТРАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ АНОДНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ ФОЛЬГИ. <i>Чащина Е.А., Безкресная Е.Н., Гаврильчик А.А., Ляпунова Е.Л.</i>	69
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ <i>Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю.</i>	70
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <i>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.</i>	71
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МАРКИРОВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ <i>Шеханов Р.Ф., Донцов М.Г., Братков И.В.</i>	72
СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ	
CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL METHODS OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF ALKALINE ALKYL XANTHOGENS <i>Mitar Lutovac, Goran Milentijevic, Milutin Milosavljevic</i>	73
ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ГЕКСАФТОРТИТАНОВОЙ И ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТ <i>Абрашов А.А., Сухорукова В.А., Сундукова А.В., Григорян Н.С.</i>	74
СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ <i>Абрашов А.А., Хафизова А.И., Григорян Н.С., Парфенова В.Д.</i>	75
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН <i>Акберова Э.М., Васильева В.И., Добрыдень С.В.</i>	76
РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <i>Артекина Ю.М., Карпунчикова И.А., Щербаков В.В.</i>	77
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ НА СПЛАВАХ Cu-Zn <i>Белянская И.А., Якушкина Е.Ю., Грушевская С.Н., Введенский А.В.</i>	78
ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ПОЛУЧЕННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ОТ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ И ЧАСТИЧНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ <i>Бикяшев Э.А., Кубрин С.П.</i>	79
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДА SnO ₂ ИОНАМИ МАРГАНЦА И СВИНЦА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ РОДАМИНА В УФ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ <i>Бикяшев Э.А.</i>	80
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛОВАСТАТИНА ПРИ РЕЛИЗЕ ЕГО ИЗ ИМПЛАНТА <i>Богословский В., Юленков Н.П.</i>	81
ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОДАХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙ- УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК <i>Богущ И.Ю., Плуготаренко Н.К.</i>	82
РЕАКЦИЯ ПРОМОТИРОВАННОГО ТИОЛ-ДИСУЛЬФИДНОГО ОБМЕНА В ПРИСУТСТВИИ РЕДОКС-МЕДИАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ <i>Бурмистрова Д.А., Галустян А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.</i>	83
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ <i>Васильев В.П., Манжос Р.А., Кочергин В.К., Кривенко А.Г., Куликов А.В., Шульга</i>	84

Ю.М.	
АММИАКАТЫ БОРГИДРИДА МАГНИЯ КАК ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА <i>Васильев В.П., Шиховцев А.В., Кравченко О.В., Соловьев М.В., Зайцев А.А., Добровольский Ю.А.</i>	85
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИНДУЦИРОВАННЫМ СООСАЖДЕНИЕМ <i>Готеляк А.В.</i>	86
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТАВ И КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ <i>Денисова А.Г., Данилов В.А.</i>	87
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Денисова А.Г.</i>	88
ВЛИЯНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41 <i>Добрыдень С.В., Васильева В.И., Акберова Э.М., Костылев Д.В., Беспалова Я.Р.</i>	89
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ <i>Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н., Денисов А.Е.</i>	90
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСКЛЮЧЕНИЯ ОПЕРАЦИИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ МЕДНЕНИИ АВС-ПЛАСТИКОВ <i>Ершова Т.В., Логинова Т.С., Казанцева М.С.</i>	91
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОСТРЕЖНЯМИ ДИОКСИДА МАРГАНЦА <i>Зиятдинова Г.К., Гимадуддинова Л.Т.</i>	92
ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ) И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ <i>Зиятдинова Г.К.</i>	93
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Ni/Cu И Ni/Ag ЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ АМИНОФЕНОЛОВ <i>Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Бейсенбекова М.Е.</i>	94
КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МАГНЕТИТЕ В КИСЛЫХ СРЕДАХ <i>Иванова О.В., Хоришко Б.А., Немов В.А.</i>	95
ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАКЕТНЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ <i>Као Н.Л., Шевцов Д.С., Зарцын И.Д., Нгуен В.Ч., Нгуен В.Х.</i>	96
УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ <i>Карпунчикова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.</i>	97
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ <i>Ким К.Б., Нифталиев С.И., Леньшин А.С.</i>	98
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПЕНОАЛЮМИНИЯ <i>Кокатев А.Н., Малеревич М.И., Яковлева Н.М.</i>	99
ПОЛУЧЕНИЕ БИНАРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Ni-Ti В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Ермолаева Е.А.</i>	100
ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ СПЛАВОВ Fe-Ni-Co-Cu-Al В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ЗАМЕЩЕНИЕМ	101

Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Ермолаева Е.А.	
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА УЛЬТРАЛЁГКИХ СПЛАВАХ Крит Б.Л., Медвецова В.М., Wu R., Бецофен С.Я., Морозова Н.В., Гордеева М.И.	102
Pt/MO _x -C В КАЧЕСТВЕ АНОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ С ПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА Кубанова М.С., Куриганова А.Б., Чернышева Д.В., Смирнова Н.В.	104
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ Ti _x TiSe ₂ Кузнецова А.Ю., Суслов Е.А., Титов А.Н.	105
ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ W И СПЛАВОВ W-RE Кузнецова О.Г., Левин А.М.	106
МИКРОПЛЕНОЧНАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ С ГИДРОГЕЛЕМ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ Кулешов В.Н., Кулешов Н.В., Курочкин С.В., Гаврилюк А.А., Григорьева О.Ю.	107
АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ Кулешов В.Н., Кулешов Н.В., Курочкин С.В., Гаврилюк А.А., Климова М.А.	108
ЭЛЕКТРОДЫ С КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ Кулешов В.Н., Кулешов Н.В., Курочкин С.В., Гаврилюк А.А., Климова М.А.	109
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНОДНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ЭЛЕКТРОДАХ ДЛЯ ЭХРО Ликризон Е.В.	110
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ Лясников К.О., Чернышова О.В. Куликова Е.С. Михеев И.А.	111
ФОРМИРОВАНИЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО АНОДИРОВАНИЯ Мальтанова А.М., Позняк С.К.	112
РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Sb ₂ Se ₃ ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ Меджидзаде В.А., Джавадова С.П., Джафарова С.Ф., Алиев А.Ш.	113
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА Новожилова М.В., Положенцева Ю.А.	114
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-CsCl-K ₂ SiF ₆ НА МОЛИБДЕНЕ, СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ И НИКЕЛЕ Павленко О.Б. , Парасотченко Ю.А. , Суздальцев А.В. , Зайков Ю.П.	115
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЗОТИРОВАННОГО СПЛАВА ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКОЙ ФТОРИД-ИОНОВ Поплавский В.В., Матыс В.Г.	116
МНОГОСЛОЙНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ni-P(W) и W(C) Рубан Е.А., Душик В.В.	117
РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНОЙ ВОДОРОДНО-ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ С УГЛЕРОДНЫМ ВОЙЛОКОМ Рубан Е.А., Конев Д.В.	118
ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЧАСТИЦ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И SiO ₂ Рубцова Е. Д., Корниенко М. А., Ярошенко Ф. А., Ульянов М. Н., Бурмистров В. А.	119
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ Саргисян С.А. , Саркисян А.С., Хизанян К.М., Агаджанян И.Г., Саргсян Т.С.,	121

<i>Маргарян К.С.</i>	
ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В СЛАБОМИНИРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ <i>Сатараев Д.А., Лестев А.Е., Дресвянников А.Ф.</i>	122
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛ-САЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ IN SITU АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЬЕЗОМИКРОГРАВИМЕТРИИ <i>Смирнова Е.А., Анкудинов А.В., Тимонов А.М.</i>	123
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ Ag/МУНТ <i>Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Бейсенбекова М.Е.</i>	124
КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД СПЕКТРО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА БРОМСОДЕРЖАЩЕГО КАТОЛИТА ВОДОРОДО-БРОМАТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА <i>Спешилов И.О., Пичугов Р.Д., Конев Д.В., Антипов А.Е.</i>	125
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ ПО ВРЕМЕНИ ПОЛЕТА БЕСПИЛОТНОГО ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА <i>Степанов С.В., Волков С.С.</i>	126
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОСТИ И МАСС МОЛЕКУЛ НА ПРОВОДИМОСТЬ БИОЖИДКОСТЕЙ И ТКАНЕЙ <i>Тазина Т.В., Волков С.С.</i>	127
ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА BaLaInO ₄ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ <i>Тарасова Н.А., Бедарькова А.О., Белова К.Г., Егорова А.В., Анимица И.Е.</i>	128
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-Mo ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Cr(VI) <i>Тураев Д.Ю.</i>	129
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-Mo-W ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Cr(VI) <i>Тураев Д.Ю.</i>	130
ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ <i>Чернышова О.В., Цыганкова М.В.</i>	131
КИНЕТИКА РОСТА АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА СИЛИЦИДАХ КОБАЛЬТА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ <i>Шеин А.Б., Кичигин В.И.</i>	132

Спонсоры конференции:



ООО "АКА-ЛОДЖИК"

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

тел. +7-969-077-7272

e-mail: akalodgic.ru@gmail.com

www.ilpa-tech.ru



ОАО «Электонд»

427968, Удмуртская Республика,

г. Сарапул, ул. Калинина, д.3,

тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48

e-mail: elecond@elcudm.ru

Сайт: www.elecond.ru



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/



Исследовательские потенциостаты-гальваностаты
с опциями измерения импеданса;
Внешние усилители тока и напряжения;
Измерители импеданса;
Тестирование материалов;
Промышленные и исследовательские станции
тестирования батарей;
Станции тестирования топливных элементов;
Сканирующие системы;
Устройства вращающегося электрода;
Устройства кварцевого микробаланса;
Аксессуары для тестирования батарей и ХИТ;
Широкий спектр ячеек, электродов и т.д.
Спектрометры кругового дихроизма.



Официальный представитель в РФ
ООО "АКА-ЛОДЖИК"

г. Красногорск, Ильинское ш, дом № 1А, пом 14.2

+7 (969) 077-72-72;

www.ilpa-tech.ru, www.aka-logic.ru



**NANOMAGNETICS
INSTRUMENTS**

Атомные силовые микроскопы и оборудование для изучения эффекта Холла.

NanoMagnetics Instruments Ltd. была организована в мае 1998 года и на данный момент является одним из лидеров в разработке атомных силовых микроскопов и оборудования для изучения эффекта Холла.

ezAFM & ezAFM+

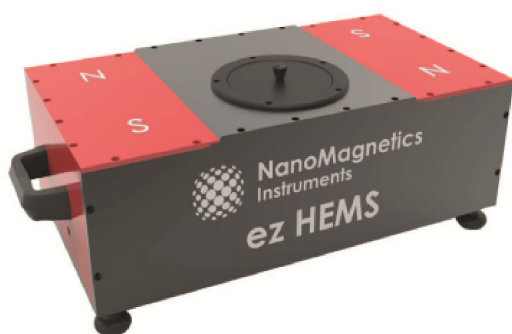


Простой и надежный;
Большая область сканирования (120x120x40мкм или 40x40x4 мкм);
Установка за 1 час;
Бесплатное ПО с регулярными обновлениями;
Встроенный оптический микроскоп 2мкм разрешения;
Встроенная камера FHD;
Использование универсальных кантилеверов;
Гарантийный и послегарантийный сервис.



АСМ высокой производительности hrAFM

Диапазон сканирования: 100x100x12 мкм;
Разрешение: 0,01 нм;
Методики: 8 стандартных методик;
Камера: 0,7 мкм оптическое разрешение;
Акустический, тепловой и виброизоляционный шкаф;
Опциональное охлаждение и нагрев;
Работа в воздушной среде и в жидкости;
Использование универсальных кантилеверов;
Опциональный генератор магнитного поля;
Послепродажный и послегарантийный сервис высокого уровня.



NanoMagnetics Instruments Ltd. предлагает широкий выбор оборудования для исследований эффекта Холла. Измерения эффекта Холла и магнитостойкость идеально подходят для исследования материалов, разработки продукции и контроля качества. Компания производит 2 модификации оборудования - с постоянными магнитами до 1Т и электромагнитами до 2,5Т. Возможно применение высокотемпературных и низкотемпературных ячеек.

Официальный дистрибьютор **NanoMagnetics Instruments Ltd.** в РФ

ООО «АКА-ЛОДЖИК»

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

Тел: +7969-077-72-72, e-mail: info@nanoafm.ru

<https://nanoafm.ru>

Оборудование **Bio-Logic** для электрохимических исследований и тестирования батарей.

<https://ilpa-tech.ru>



**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 милливатт до мегаватт.

Приборы и аппаратура предприятия используются во многих отраслях науки и техники: радиолокации, средств радиоэлектронной борьбы, наземной и космической связи, ускорителях заряженных частиц, спектроскопии, 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

E-mail: info@istokmw.ru

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



Предприятие разрабатывает и производит конденсаторы, которые применяются в авиационной и космической технике, средствах связи и радиолокации, преобразователях, медицинской аппаратуре, приборостроении, транспорте, системах обеспечения качества электроснабжения, бытовой электронике и других областях.





Разработка и производство конденсаторов

оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы

K50-15, K50-17, K50-27, K50-37, K50-68, K50-77, K50-80, K50-81, K50-83, K50-84, K50-85, K50-86, K50-87, K50-88, K50-89, K50-90, K50-91, K50-92, K50-93, K50-94, K50-95(чип), K50-96, K50-97(чип), K50-98, K50-99, K50-100, K50-101(чип), K50-102, K50-103, K50-104

объемно-пористые танталовые конденсаторы

K52-1, K52-1М, K52-1БМ, K52-1Б, K52-9, K52-11, K52-17, K52-18, K52-19, K52-20, K52-21, K52-24, K52-26(чип), K52-27(чип), K52-28, K52-29, K52-30

оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы

K53-1А, K53-7, K53-65(чип), K53-66, K53-68(чип), K53-69(чип), K53-71(чип), K53-72(чип), K53-74(чип), K53-77(чип), K53-78(чип), K53-82

суперконденсаторы (ионисторы)

K58-26, K58-27, K58-28, K58-29, K58-30, K58-31, K58-32, K58-33

накопители электрической энергии на основе модульной сборки суперконденсаторов НЭЭ, МИК, МИЧ, ИТИ

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ISO 9001

Россия, 427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул, ул. Калинина, 3
Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53
e-mail: elecond-market@elcudm.ru, <http://www.elecond.ru>



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

XIV ПЛЁССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-20-4

