

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки 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

XV ПЛЁССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

09 – 13 сентября 2024 г.

ПЛЁС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8:544.6 (043.2)

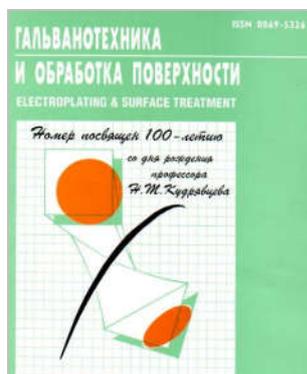
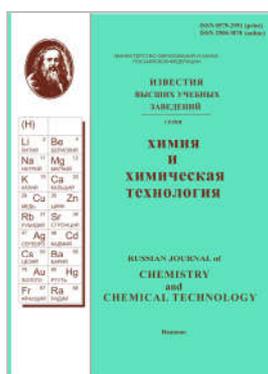
«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»,
XV Плесская Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл.,
09-13 сентября 2024 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2024. - 108 с. ISBN 978-5-905364-21-1

Редактор: Парфенюк В.И.

Компьютерная верстка: Долинина Е.С.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Информационные партнеры:



Спонсоры конференции



ООО "АКА-ЛОДЖИК"

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

тел. +7969-077-7272

e-mail: akalodgic.ru@gmail.com

www.ilpa-tech.ru



ОАО «Элеконд»

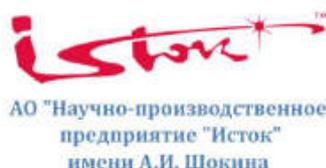
427968, Удмуртская Республика,

г. Сарапул, ул. Калинина, д.3,

тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48

e-mail: elecond@elcudm.ru

Сайт: www.elecond.ru



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 978-5-905364-21-1

© Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2024

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:

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

Сопредседатель

проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)

Ученые секретари:

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

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

Члены оргкомитета:

проф. Андреев В.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)

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

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)

проф. Ившин Я.В. (КНИТУ, Казань)

проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

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

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)

Шеханов Р.Ф. (ИГХТУ, Иваново)

Филимонова Ю.А. (ФГБУ «Ив НИИ МиД им. В.Н. Городкова», Иваново)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета:

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

Члены программного комитета:

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

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)

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

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

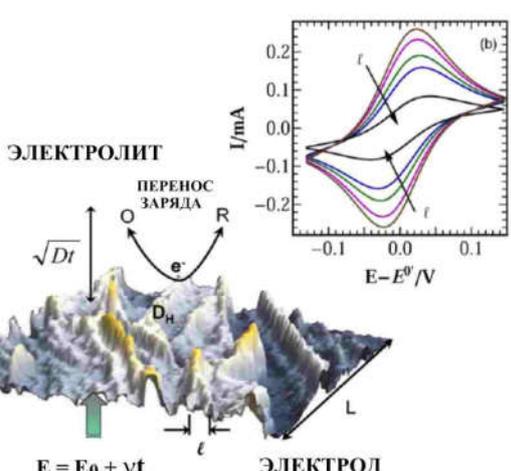
ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ПРОБЛЕМЫ КОРРЕКТНОЙ ТРАКТОВКИ ДАННЫХ ЦВА, ПОЛУЧЕННЫХ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Кривенко А.Г.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, проспект Семёнова 1, Россия
krivenko@icp.ac.ru

Анализ публикаций показывает, что в настоящее время метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) является наиболее распространённым способом исследования электродных реакций. К сожалению, как правило, авторы при трактовке экспериментальных данных используют математический аппарат ЦВА, разработанный для идеально гладкой поверхности электродов, и не учитывают, что в большинстве случаев предметом исследования служат электроды, получаемые нанесением различных наноструктурированных субстанций на проводящую подложку. По этой причине либо не в полной мере используют возможности метода ЦВА, либо в интерпретации полученных данных далеко выходят за допустимые рамки, не учитывая при трактовке результатов ни электрохимическую неоднородность таких электродов, ни их эффективную пористость и шероховатость. В то же время в литературе имеются расчетные работы, посвященные использованию данного метода на сложноустроенной электродной поверхности, зачастую соотнесённые с



ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА ШЕРОХОВАТОСТИ / НА РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ПИКОВ ЦВА [2]

соответствующими экспериментами [1,2]. Важно отметить, что результаты, полученные методом ЦВА, кроме классификации механизма электродных процессов являются основой для определения ряда значимых параметров электрохимической характеристики наноструктурированных электродов, таких как электрохимически активная поверхность (ЭХАП) и «двойнослойная» ёмкость электрода (C), величины констант скоростей электродных реакций (k) и т.д. По этой причине корректность измерений ЦВА имеет ключевое значение для получения достоверной информации об этих величинах [3]. На основании сравнения форм расчетных и экспериментальных вольтамперограмм и рассмотрения литературных данных установлены основные причины, затрудняющие трактовку данных ЦВА. К таковым можно отнести неадекватный выбор диапазона сканирования, недостаточный диапазон используемых скоростей развертки потенциала, фактически повсеместное игнорирование экспериментальных ошибок, отсутствие измерений при различных концентрациях деполяризатора и использование идеализированных критериев для определения механизма исследуемого процесса. Сделан вывод, что даже в наиболее простом случае корректный анализ данных ЦВА позволяет полуколичественно определять k , достоверно оценивать характерные времена химических стадий только для SE- или ЕС-процессов, оценивать абсолютную величину ЭХАП, получать относительно достоверные данные по значению C и количественные для величин формальных потенциалов редокс-реакций.

Список литературы:

1. Trasatti S.; Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry // Pure and Applied Chemistry, 199, 163(5), DOI: 10.1351/pac199163050711.
2. Parveen and Rama Kant Theory for Anomalous Response in Cyclic Staircase Voltammetry: Electrode Roughness and Unequal Diffusivities // J. Phys. Chem. C 2014, 118, (46), 26427-27182. DOI: 10.1021/jp510469b.
3. Morales D.M., Risch M. Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance // J. Phys. Energy 2021, 3 034013. DOI 10.1088/2515-7655/abee33.

Работа выполнена по теме Государственного задания 124013000692-4.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ

¹Волков С.С., ²Николин С.В., ¹Степанов С.В., ³Парфенюк В.И.,
¹Нечаев А.В., ¹Меркушов Ю.Н.

¹Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия. 390007

²АО «Плазма», 390023, г. Рязань, Россия, volkovstst@mail.ru

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, г. Иваново, Россия

Целью данной работы являлось совершенствование представлений о природе гальванического электричества. В работе приведены результаты исследований по явлению контактной разности потенциалов на основе современной электронной теории металлов, по экспериментальным исследованиям электрохимических процессов на поверхности электродов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей с применением средств диагностики поверхности на уровне монокристаллических слоев, по процессам передачи электрической энергии в электрических цепях и взаимосвязи результатов с общей теорией классической электродинамики. Уровень решения проблемы гальванического электричества согласно Скорчеллетти [1] носит конвенциональный характер по вкладу химической и контактной теорий. В обеих теориях нет ответа на вопросы: на каком участке гальванической цепи и как возникает электродвижущая сила, какая сила движет ионы в электролите и в каком направлении, какая взаимосвязь между электродными и электрическими потенциалами, как выделяется и преобразуется энергия, какие эксперименты подтверждают электрохимические реакции? Ретроспективный анализ основной литературы по электрохимии [2-4], по физическим основам электротехники [5], по классической и квантовой электронной теории [6], по физике и диагностике поверхности твердых тел показал, что при определении природы гальванического электричества проявляются неопределенности и противоречия общей теории классической электростатики и электродинамики, а также электронной теории металлов. Проблема гальванического электричества выходит далеко за пределы электрохимии и физхимии и сводится к согласованию основных положений и противоречий в физической электротехнике, радиофизике, электронике твердого тела. Так, согласно ГОСТ'у эдс есть напряжение на разомкнутых клеммах источника тока, напряжение есть энергетическая характеристика системы, напряжение на единицу длины есть напряженность, а напряженность есть силовая характеристика электрической цепи. При этом сила тока в проводнике создается электростатическим полем избыточных зарядов, а электрическое поле в проводник не проникает и накопление зарядов происходит только по емкостному закону на поверхностях. Согласно электротехнике и радиофизике передача энергии от источника эдс к нагрузке происходит в пространстве между проводниками. При совершенствовании теории гальванического электричества можно избежать ряд противоречий, если использовать дополнительные начальные условия и положения аксиоматического характера. В частности, в нейтральных металлах свободные электроны связаны с металлами разной энергией связи. При соединении двух металлов проводником между металлами образуется ток под действием энергетической эдс, образуемой силами сродства на границах раздела металлов. Эта эдс создает гальванический ток. Взаимодействие свободных электронов в металле осуществляется при неизменной концентрации по объему через орбитальные связи с атомами. В работе изложены четыре состояния электрической цепи при образовании контактной разности потенциалов и эдс сродства.

Список литературы

1. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – М.-Л-д.: Химия, 1974. 568 с.
2. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1982. 260 с.
3. Леблан М. Руководство по электрохимии. – М.-Л-д.: Госизд., 1930. 411 с.
4. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М.: Мир, 1967. 351 с.
5. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Наука, 1989. 504 с.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПОРФИРИНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Кузьмин С.М.

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

Проанализированы предпосылки и тенденции интереса научного сообщества к пленочным материалам на основе соединений порфиринового ряда. Обсуждены особенности наиболее активно развивающихся подходов к формированию таких материалов. На примере серии гидроксифенил порфиринов установлено, что их взаимодействие с супероксид анион-радикалом, с одной стороны, может рассматриваться как проявление антиоксидантной активности порфиринов, с другой – может являться причиной формирования их радикальных форм. При этом, формирования радикальных форм порфирина при взаимодействии супероксида и порфирина оказывается эффективным шагом к радикальной полимеризации порфириновых фрагментов и формированию порфиринов – содержащих пленок на поверхности рабочего электрода. Инициирование осаждения пленки электрохимически синтезируемым супероксидом позволило включить диметилсульфоксид (ДМСО) в список растворителей, пригодных для электрохимического формирования полипорфириновых пленок. Значимость добавления нового растворителя в список сред для электрохимического формирования полипорфириновых покрытий обусловлена как влиянием природы растворителя и механизма полимеризации на характеристики полученного материала, так и низкой летучестью и токсичностью этого растворителя.

Изучены процессы формирования различных гидрокси- и аминофенилпорфиринов из растворов ДМСО, продемонстрированы взаимосвязи между условиями эксперимента и кинетикой осаждения пленки, что позволяет управлять процессом формирования пленок. Выполнены физико-химические исследования, позволяющие предложить наиболее вероятные механизмы полимеризации и охарактеризовать физико-химические свойства полученных материалов.

Показаны перспективы применения тонкопленочных материалов на основе порфиринов и их металлокомплексов в качестве:

- гетерогенных катализаторов для электрохимического разложения воды и электровосстановления кислорода или углекислого газа;
- активного слоя фотовольтаических элементов;
- редокс-активных электрохромных покрытий.

Обсуждены границы применимости разрабатываемых материалов в электрохимических условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00010.

МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ И «ЗЕЛЕНЫЙ» МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАСТВОРЕ

Насретдинова Г.Р., Фазлеева Р.Р., Янилкин В.В.

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

В последние десятилетия пристальное внимание научного сообщества устремлено на объекты, обладающие наномасштабными размерами. На сегодняшний день исследователями уже получено большое количество нанообъектов различной природы, состава, структуры, формы и т.д., а также изучены потенциальные возможности их применения в различных областях. Для более быстрого и успешного внедрения нанообъектов в экономику необходимо также разрабатывать новые эффективные, экономически и экологически привлекательные способы их получения.

В нашей научной группе был разработан метод медиаторного электрохимического синтеза наночастиц металлов (НЧ-М) и их нанокомпозитов в растворе (рис. 1). Использование медиатора позволяет перевести электрохимическую реакцию восстановления иона металла с поверхности электрода в объем раствора, тем самым минимизируя, а в некоторых случаях недопуская адсорбцию металла на поверхности электрода. Использование электрического тока в качестве восстановителя исключает загрязнение НЧ продуктами окисления восстанавливающего агента, а также необходимость их утилизации. Электросинтез в условиях бездиафрагменного электролиза (рис. 1б) полностью соответствует принципам «зеленой химии», поскольку единственным его результатом является переход металла из анода в раствор в виде НЧ.

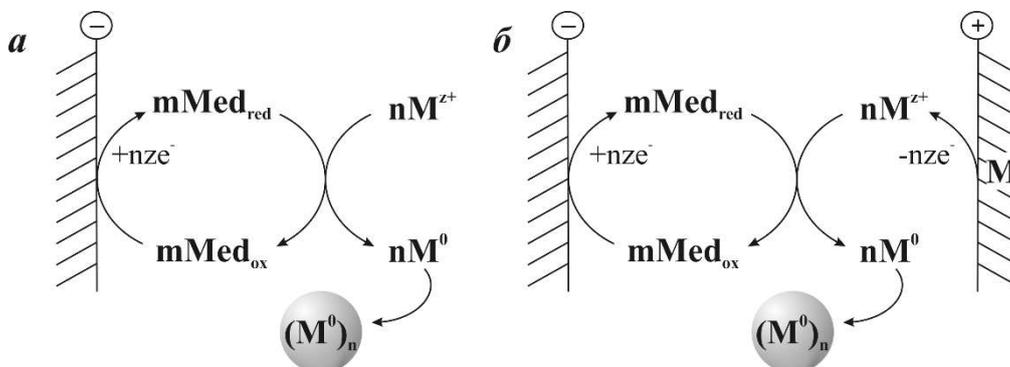


Рисунок 1. Схема медиаторного электросинтеза НЧ-М $(M^0)_n$ в объеме раствора, в условиях: (а) диафрагменного и (б) бездиафрагменного (с использованием растворимого анода) электролизом.

Метод медиаторного электросинтеза продемонстрировал свою эффективность в получении НЧ таких металлов как Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, а также биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd-Au) НЧ, в водных, водно-органических и органических средах. Были получены нанокомпозиты НЧ-М с силикатными и полимерными НЧ, наноцеллюлозой, фуллеренами, оксидами и оксид-гидроксидами металлов (Cu, Fe, Co, Zn, Ti, Al), макроциклическими соединениями (тетравиологеновые каликс[4]резорцины, циклобис(паракват-*n*-фенилен). Была протестирована каталитическая активность полученных НЧ в реакции восстановления *n*-нитрофенола и в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИИ И НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Филиппов Л.А

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

dddyyyaq@gmail.com

Повышение коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей в нейтральных водных средах путём оптимизации химического состава и технологических режимов производства является важной задачей при создании различных видов конструкций и оборудования. Особую актуальность представляет решение этой проблемы для нефтепромысловых трубопроводов, транспортирующих, кроме нефти, высокоминерализованную пластовую воду, контакт с которой приводит к ускоренному развитию коррозионных процессов и повышенной аварийности таких трубопроводных систем из-за образования сквозных коррозионных повреждений. Разработка устойчивых к окислению материалов на основе кобальта, используемых при конструировании турбин в авиационной и космической промышленности, является также актуальной задачей. Добавление ниобия или тантала способствует повышению прочности сплавов за счёт как твердорастворного, так и дисперсионного упрочнения. Целью настоящей работы было исследование коррозионной стойкости трёх серий конструкционных материалов: углеродистых и низколегированных сталей, предназначенных для изготовления труб нефтепромыслового назначения, а также сплавов систем Co-Nb-Re и Co-Ni-Ta, используемых при конструировании турбин в авиационной и космической промышленности.

В случае низколегированных сталей показано, что коррозионные свойства аддитивно зависят от содержания хрома в их составе. С повышением содержания хрома коррозионная стойкость повышается. Показано, что применимы для эксплуатации стали с минимальным содержанием хрома от 0.3 %.

Коррозионные исследования сплавов системы Co-Nb-Re показали, что сопротивляемость коррозионным разрушениям обусловлена наличием в составе сплава ниобия, относящегося к вентильным элементам и способным образовывать на поверхности фазовую оксидную плёнку Nb_2O_5 , обладающую кроющим эффектом. При равном количестве ниобия в двух образцах слегка уступает по коррозионным свойствам сплав с 4.8 % Re сплаву, содержащему рений 10.2 %. Это объясняется тем, что рений - классическая упрочняющая легирующая добавка, которая, к тому же повышает твёрдость. В нашем случае рений повышает адгезию защитной плёнки к поверхности сплава, тем самым повышая общую коррозионную устойчивость.

При рассмотрении сплавов системы Co-Ni-Ta, против наших ожиданий, аддитивности коррозионных свойств содержанию тантала в сплаве не наблюдалось. Следует выделить сплавы, по характеристикам импеданса, имеющие наибольшие сопротивления переносу заряда на межфазной границе. Эти сплавы имеют разное содержание тантала в матрице, но все имеют двухфазную структуру $\gamma+\alpha''$, а в фазе α'' содержание тантала примерно одинаковое порядка 25 %. С большой долей вероятности, можно утверждать, что именно повышенное содержание тантала в фазе α'' и обеспечивает пониженную коррозионную активность вышеупомянутых образцов.

УСТНАЯ СЕССИЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОРФИРИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

Базанов М.И., Березина Н.М.

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

Представленные материалы касаются изучения электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов и их структурных аналогов. Этот доклад посвящен академику РАН Койфману Оскару Иосифовичу – доктору химических наук, профессору ИГХТУ, учёному международного уровня. Нужно отметить, что в круг его научных интересов входили исследования в области органической химии (синтез различных классов макрогетероциклических соединений и комплексов), физической химии (кинетика и механизмы процессов с участием органических реагентов), химии полимерных материалов (создание структур с важными свойствами для практического применения) и других сферах. Особый интерес был проявлен О.И. Койфманом к изучению проблем электрохимии и электрокатализа с участием большого количества соединений порфиринового (фталоцианинового) ряда и их структурных аналогов, которые были синтезированы за последние пятьдесят лет в лабораториях Ивановского государственного химико-технологического университета [1-2].

Следует отметить, что интерес к исследованиям в области катализа и электрокатализа процесса восстановления молекулярного кислорода с использованием новых соединений и материалов продолжает сохраняться и будет расти вследствие необходимости разработки критически важных технологий в электрохимической энергетике, создании современных высокоэффективных и энергоёмких химических источников тока. Важно отметить, что каталитическая активность изучаемых нами порфириновых соединений и их структурных аналогов обусловлена ароматическим характером сопряженной π -системы макроцикла, возможным влиянием координированного иона металла на эту π -систему, электронными и стерическими эффектами периферических заместителей, т.е. особенностями их химического строения. И задача исследователей, в конечном счёте, заключается в установлении взаимосвязи в системе «структура соединений – и их свойства». В ходе проведенных исследований установлены структурные факторы, которые оказывают наиболее значительный вклад в изменение кинетики и механизма для процесса электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Изменяя структуру, мы шаг за шагом устанавливали те структурные факторы, которые давали либо положительный, либо отрицательный результат на параметры исследуемого процесса. Так, электроноакцепторные и электронодонорные заместители могут быть включены в структуру макроцикла, что приводит к регулированию плотности заряда центральных ионов металлов, как активных центров, и может иметь значение для эффективного моделирования каталитических свойств порфиринов. Это делает их отличными «кандидатами в катализаторы» для многих окислительно-восстановительных процессов, в том числе для реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Список литературы:

1. Березина Н.М., Базанов М.И., Койфман О.И. Москва: ЛЕНАНД. 2019. с. 619-656.
2. Базанов М.И., Филимонов Д.А., Волков А.В., Койфман О.И. Макрогетероциклические соединения. Электрохимия. Электрокатализ. Термохимия // под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2016. 320 с.
3. Базанов М.И., Березина Н.М. и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98.

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

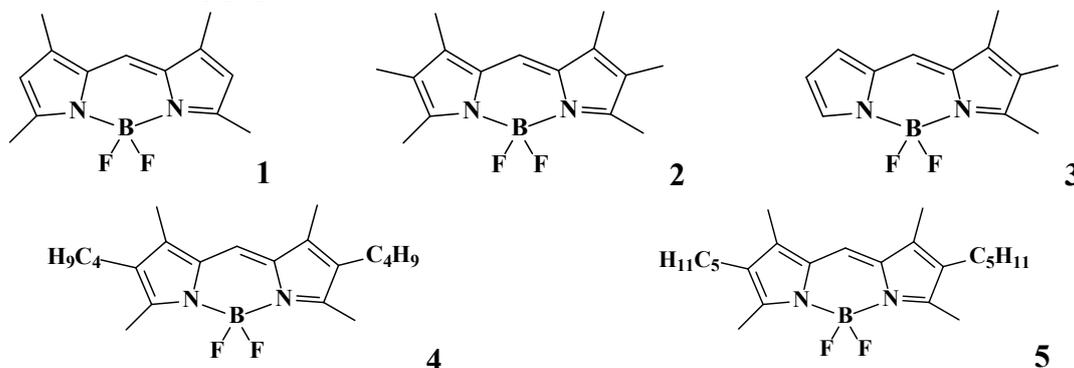
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ BF_2 -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ

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

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

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: sky_berezina@rambler.ru

Преимущества координационных соединений дипирролилметенов с бором(III) – высокая чувствительность квантового выхода флуоресценции, длин волн поглощения и испускания к структурно- сольватационным эффектам, которые позволяют подстраивать их характеристики под конкретные практические задачи. Одним из наиболее эффективных способов воздействия на свойства люминофоров – модификация дипиррометенового молекулярного остова за счет индивидуальных типов замещения, которая приводит к перераспределению электронной плотности в сопряженной системе хромофора за счет электронных эффектов. Такая модификация должна проявляться в электрохимических величинах редокс потенциалов комплексов. Методом циклической вольтамперометрии в водно-щелочном растворе впервые изучены электрохимические превращения дипиррольных предшественников порфиринов (1-5).



Для 3,3',5,5'-тетраметил- (1), 3,3',4,4',5,5'-гексаметил- (2) и 3,3',5,5'-тетраметил- (5) - 4,4'-диамил-2,2'-дипирролилметенов дифторборатов в диапазоне потенциалов +0.7...-1.7 В протекает один процесс электроокисления и три процесса электровосстановления. Для 3,4,5-триметил- (3) и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутил-2,2'-дипирролилметенов (4) дифторбораты наблюдается три процесса электровосстановления. Увеличение числа электронодонорных заместителей комплексов дипирролилметена приводит к некоторому уменьшению восстановительной способности по всем стадиям восстановления, что согласуется результатами электрохимических исследований для неводных сред. Увеличение длины алкильных заместителей наоборот приводит к ее росту. Каталитическая активность соед. 1-5 возрастает, согласно снижению потенциала электровосстановления O_2 и потенциала в пике E_p : (2) $\{\Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 70 \text{ мВ}\} < (1) \{50 \text{ мВ}\} < (3) \{40 \text{ мВ}\} = (4) \{40 \text{ мВ}\} < (5) \{30 \text{ мВ}\}$, что показывает положительное влияние введения электронодонорных заместителей в комплексах на процесс электровосстановления O_2 . Однако при увеличении длины алкильных заместителей (соед. 2, 4, 5) активность комплексов понижается, поскольку индуктивный эффект (+I-эффект) заместителей снижается с увеличением длины цепи. Такая же зависимость прослеживается для ранее изученных тетрапиррольных макроциклических соединений – порфиринов [1].

Список литературы:

1. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. // *Macroheterocycles*. 2017. Т. 10. № 3. С. 308.

МЕТАЛЛОГИДРОКОРРИНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

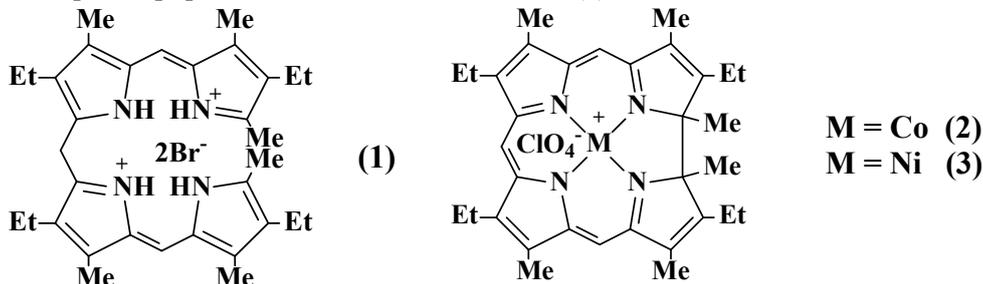
*Березина Н.М.¹, Березина Г.Р.¹, Любимова Т.В.^{1,2},
Семейкин А.С.¹, Кузнецов В.В.¹, Базанов М.И.¹*

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

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

Сложность и многообразие структур органических соединений определяет специфику их поведения в химических реакциях и физико-химических процессах в растворах и твердой фазе. Коррины – тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, производные порфирина. Макроцикл коррина является основой структуры витамина В₁₂, который, как, известно участвует в различных биохимических процессах в организме. Литературные источники по исследованию этого класса соединений весьма ограничены.

В продолжение наших исследований электрохимических свойств ароматических π -сопряженных металлокомплексов порфиринов [1-2] и корролов [3] методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилбиладиена-*a,c* дигидробромида (**1**) и циклических π -сопряженных тетрадегидрокорринов - комплексов кобальта(II) и никеля(II), синтезированных по модифицированным методикам. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение **1-3** в водно-щелочном электролите в инертной среде. Проанализировано влияние строения корринов и их ближайших аналогов - корролов на характер циклических *I,E*-кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода. В атмосфере аргона для соед. **1** наблюдается три стадии электровосстановления биладиена-*a,c*; для соед. **2** – процесс $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ и один стадии электровосстановления лиганда; для соед. **3** – три стадии электровосстановления. Максимальный электрокаталитический эффект среди изученных порфириноидов зарегистрирован для комплекса кобальта (**2**).



Методом изотермического насыщения определена равновесная растворимость ($\Delta G=0$) соед. **1-3**, а также рассчитаны их термодинамические характеристики в хлороформе при 298-318 К. Методом РСА проведен анализ взаимосвязи структурных свойств корринов **1-3** с их химическими свойствами и электрокаталитической активностью. Проанализированы различные аспекты влияния структуры металлокорринов и металлокорролов на устойчивость этих молекул в политермических условиях в инертной среде.

Список литературы:

1. Березина Н.М., Базанов М.И., Койфман О.И. Пиридилзамещенные порфирины: электрохимия и катализ процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В кн.: Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 619.
2. Базанов М.И., Березина Н.М. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98.
3. Петрова Д.В., Семейкин А.С., Березина Н.М., Березин М.Б., Базанов М.И. // *Macroheterocycles* 2019. Т. 12. № 2. С. 119.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «СФЕРИЧЕСКИЙ ГРАФИТ – SnO₂»

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

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

artkeylock@mail.ru

В последние годы расширяющееся крупномасштабное применение литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для электротранспорта и хранения энергии требует значительного увеличения их емкости. На сегодняшний день наиболее широко используемым анодным материалом в литий-ионных аккумуляторах является графит. Преобладание графита обусловлено доступностью сырья, устойчивостью к химическим воздействиям и низкому объемному расширению при заряде. Основной проблемой использования графита в современных перспективных ЛИА является его недостаточная электрохимическая емкость, которая достигает 372 мА ч/г. Многие исследования направлены на увеличение этой емкости, в том числе через создание композитов с диоксидом олова, который имеет теоретическую емкость 1494 мА ч/г.

Технологическая схема получения композита состоит из нескольких стадий: пропитка сферического графита водно-спиртовым раствором SnCl₄, сушка, термическая обработка.

Методами рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофазовым анализом установлено присутствие фазы SnO₂ в исследуемых образцах. Размер первичных частиц оксида олова составляет 6,9 нм, и зависит от удельного расхода хлорида олова, увеличиваясь в размерах с 6,9 до 9,5 нм. Методом рентгеноспектрального микроанализа построены электронные карты распределения элементов по поверхности образца. По полученным изображениям можно говорить о равномерном распределении Sn, O по поверхности сферического графита. С увеличением содержания SnO₂ плотность распределения данных элементов возрастает, концентрационных аномалий не обнаружено. Отдельных не закрепленных на поверхности частиц олова не обнаружено.

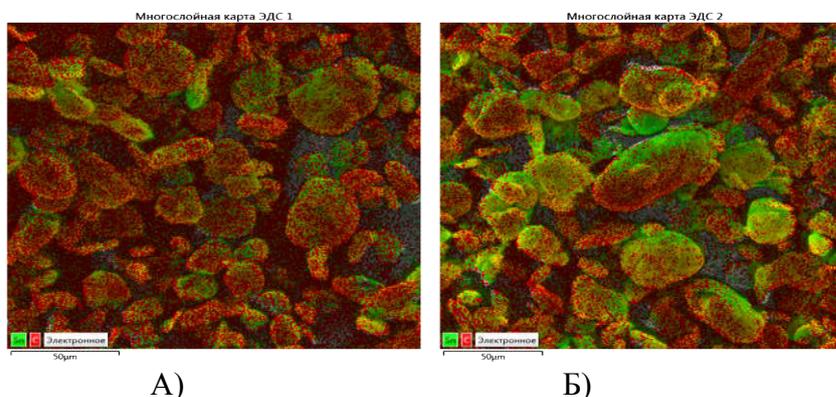


Рисунок 1. Элементное картирование поверхности полученных композитов «сферический графит – диоксид олова» с содержанием SnO₂: А) 3,3%; Б) 6,9%.

Согласно данным термогравиметрического анализа, увеличение удельного расхода SnCl₄ при синтезе композита приводит к увеличению содержания SnO₂ с 2,6 до 6,9%, однако степень превращения хлорида олова в оксид при этом значительно снижается. Удельная поверхность сферического графита при нанесении оболочки из наночастиц SnO₂ возрастает с 8,4 м²/г до 13,6 м²/г.

Проведенные электрохимические испытания макета литий-ионного аккумулятора показали, что при содержании в композите SnO₂ 6,9%, наблюдается рост удельной емкости анодного материала на 111 мА ч/г по сравнению с не модифицированным графитом.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРАТА ГРАФИТА

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

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

Углеродные материалы широко используются в электрохимических процессах как на этапе научных исследований, так и в промышленных технологиях для создания широкого спектра материалов, изделий и устройств. Особый интерес среди них представляют соединения внедрения графита (СВГ), которые используются для получения терморасширенного графита (ТРГ). В отличие от остальных углеграфитовых материалов ТРГ способен формироваться в углеродные изделия без использования связующего. Он обладает высокой термостабильностью, регулируемой электро- и теплопроводностью, пористостью, что даёт возможность для создания из него материалов многофункционального назначения. Востребованность в ТРГ стимулирует развитие технологии производства СВГ. В отличие от химического, электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита легко контролируется и управляется, что позволяет получать соединения заданного состава и с высокой однородностью свойств, а также он экологически безопаснее и требует меньших расходов на кислоту и промывные воды. В связи с этим, актуальной задачей является изучение закономерностей данного процесса.

В работе исследовалось влияние степени подпрессовки суспензионного анода на его потенциал, напряжение электролизёра и равномерность окисления в его объёме. Электрохимическое окисление проводили в электролизере, представляющем собой неподвижный катод из титана и подвижную анодную корзину из полипропилена, на дне которой расположен охлаждаемый анод из платинированного титана. С помощью подъемного механизма осуществляли подпрессовку анода с заданным усилием в диапазоне от 0,5 до 1,5 Н·м с шагом 0,5 Н·м. Синтез проводили в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 100 мА/г до достижения сообщенной емкости 100 мА·ч/г с целью получения нитрата графита I ступени внедрения. Последний подвергали гидролизу и получали окисленный графит (ОГ). Для получения ТРГ навеску ОГ подвергали термоудару в муфельной печи при 900°C.

Установлено, что степень подпрессовки не оказывает значительного влияния на напряжение ячейки. В то же время, при увеличении степени подпрессовки на каждые 0,5 Н·м потенциал анода снижался на 0,2 – 0,3 В, а насыпная плотность увеличивалась от 3,6 г/л до 6,8 г/л, что является негативной тенденцией. Методами рентгенофазового анализа и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии изучен фазовый и элементный состав ОГ в различных участках суспензионного анода. Установлено, что ОГ представляет собой смесь фаз оксида графена, дефектного графита и графита. Определено, что разница в значениях содержания углерода в прикатодном и прианодном пространстве изменяется от 4 до 6%, а в значениях выхода по углероду от 10 до 18%, что говорит о неоднородности фазового состава продукта. Установлено, что средняя насыпная плотность в объёме составляет 2,5 г/л, а наилучшими свойствами обладает проба, отобранная со дна в середине электролизёра с насыпной плотностью 6,6 г/л.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА

Бүшүев А.Н.¹, Елькин О.В.¹, Саева Н.С.^{1,2}, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹ФБГОУ ВО «Вятский государственный университет, Киров, Россия

²ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

an_bushuev@vyatsu.ru

В настоящее время перед исследователями и разработчиками встает задача подбора материала для изготовления деталей батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих при высоких температурах. Большинство жаростойких сталей не подходит для данной цели, так как их значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) не совпадают со значениями ТКЛР других элементов батареи, что может приводить к разрушению установки. Кроме того, испарение различных соединений хрома из сплавов является основным негативным фактором, влияющим на долговременную стабильность батареи ТОТЭ. В процессе работы топливного элемента летучие соединения хрома имеют тенденцию к осаждению у трехфазной границы катод-электролит-воздух, блокируя активные центры для восстановления кислорода. Кроме того, удаление хрома из материала матрицы не только способствует окислению поверхности детали, но и вызывает изменение внутренней структуры материала: образование пор и пустот, агломерацию легирующих элементов, внутреннее окисление, вызванное диффузией кислорода в материал матрицы, сквозную коррозию и, как результат – выход из строя всей батареи элементов. На мировом рынке представлен ряд сплавов, разработанных специально для изготовления батарей ТОТЭ, таких как Crofer 22 APU и Sandvik Sanergy HT. Однако, данные сплавы обладают высокой стоимостью, что делает их коммерчески непривлекательными.

Одним из решений проблемы может быть использование стали 08X17T с защитным покрытием на основе марганца. Данная сталь выбрана на основании измерения значения ТКЛР, которое составило $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20-870 °С, что близко значениям ТКЛР остальных частей батареи. Испытания на жаростойкость стали Crofer 22 APU показали, что в ходе окисления в поверхностных слоях образцов образуется плотная пленка состава MnCr_2O_4 , препятствующая испарению соединений хрома. Таки образом, при покрытии слоем марганца стали 08X17T с последующим окислением позволит создать плотную пленку, защищающую поверхность детали от высокотемпературной коррозии и испарения соединений хрома.

В настоящей работе предложен метод формирования защитных покрытий на стали 08X17T, основанный на гальваностатическом осаждении марганца с последующей термообработкой в вакууме и окислительной атмосфере. Полученные покрытия были испытаны на жаростойкость в режиме термоциклирования в соответствии с рекомендациями ГОСТ 6130-71. Был проведен рентгенофазовый анализ и элементный состав по толщине покрытия до, во время и после испытаний.

Проведенные испытания на жаростойкость показали, что скорость окисления образцов с защитными покрытиями ниже, чем у непокрытых образцов. При этом после 20 часов испытаний окисление покрытых образцов полностью прекращается, в то время как образцы из непокрытой стали продолжают окисляться. Продолжительность испытаний составила 200 часов. Микрофотографии образцов с покрытием, сделанные во время испытаний, показали, что полученное покрытие плотное, не имеет трещин и отслоений.

Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие состоит в основном из смеси оксидов хрома Cr_2O_3 и фазы со структурой шпинели MnCr_2O_4 .

Элементный состав по толщине покрытия так же показывает наличие фазы с повышенным содержанием хрома, марганца и кислорода, что подтверждает данные рентгенофазового анализа.

НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ

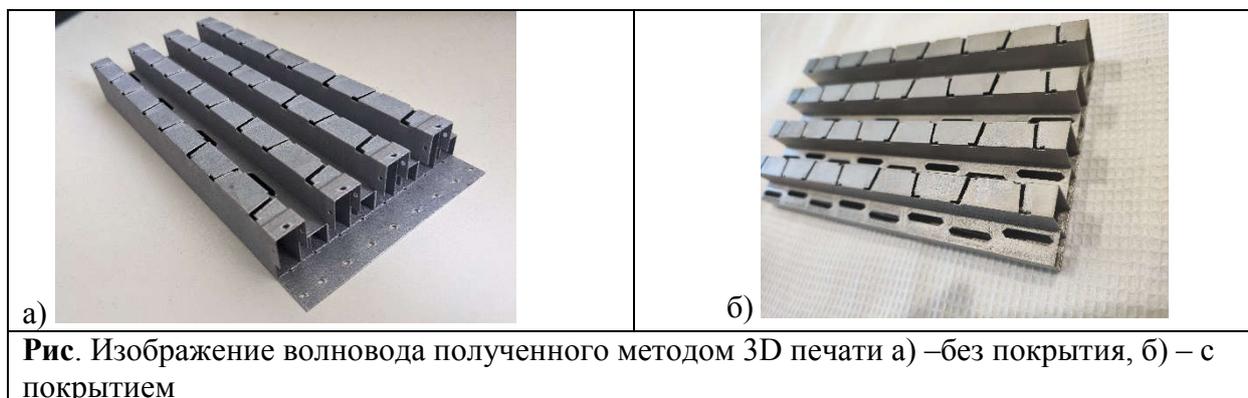
Воронцов Е.Н., Коровкин А.В., Трошин И.Ю.
АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино, Россия

Разработка деталей со сложными геометрическими формами и снижение стоимости оборудования для 3D печати вызвало повышенный интерес и спрос на производство деталей методом 3D печати. Для придания изделиям определённых функциональных свойств потребовалась разработка технологии нанесения, паяемого и защитного гальванического покрытия на деталь.

3D печать или «аддитивное производство» процесс создания цельных трехмерных объектов сложной формы путём послойного наплавления исходного материала на плиту-основание. Детали, изготовленные аддитивным методом, могут применяться как на опытном производстве, так и в массовом изготовлении продукции.

Для построения детали, предварительно, в специализированном программном обеспечении формируется файл управляющей программы (УП), который представляет собой набор параллельных сечений тела детали и, если необходимо, поддерживающих структур. После загрузки УП в станок на рабочую поверхность плиты наносится тонкий слой порошка, с последующей обработкой лазером до полного расплавления тех участков рабочей плоскости, которые соответствуют телу детали. И так, слой за слоем, наплавляется металл, формируя конечный объём.

В данной работе использовался порошок ТЕКМАТ AlSi10Mg-63/20 следующего состава: 10% силиката, 0.3% магния, остальное алюминий. В качестве покрытия было выбрано покрытие химическим никелем.



В ходе работы был проведен поиск, подбор и разработка способов подготовки поверхности перед покрытием. Раствор травления, в состав которого входит азотная и фтористоводородная кислоты, показал наилучший результат при травлении в течении 30 секунд. А применение ультразвука при предварительной очистке в воде, позволило уменьшить быстрое загрязнение растворов травления.

Покрытие наносили в кислом растворе химического никелирования на основе никеля серноникового и натрия фосфатоватистокислого.

Контроль прочности сцепления покрытия был проведён методом нагрева и методом изгиба согласно ГОСТ9.302-88. Все образцы испытание выдержали. Разработанная технология нанесения защитного покрытия на детали, выполненные методом 3D печати, внедряется в серийное производство

КОМБИНИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ ВАНАДИЕВЫХ БАТАРЕЙ

Воропай А.Н.^{1,2}, Владимир Е.Д.¹, Осетров Е.С.², Дерябина Е.О.¹, Зуева В.В.¹

¹Государственный университет “Дубна”, г. Дубна, Россия

²АО “МПОТК “ТЕХНОКОМПЛЕКТ”, г. Дубна, Россия

voropay@uni-dubna.ru

Ванадиевые проточные батареи активно развиваются в приложении альтернативной энергетики [1], однако их энергоэффективность, до сих пор, остается на достаточно низком уровне (около 65 %). Повышение этого параметра возможно за счет модификации электродов [2]. В данной работе модификация электродов проводится за счет формирования на поверхности электрода вблизи мембраны активного слоя на основе технического углерода. Углерод перед этим функционализировался, чтобы повысить его гидрофильные свойства и увеличить количество активных центров на поверхности.

На рисунке 1а представлены диаграммы Найквиста для ячеек с классическими войлочными электродами на основе GFD 4.6 EA (FBE-0) и электродами на основе GFD 4.6 EA/CH210. Видно, что сопротивление композитных электродов значительно ниже, чем классических. Это же подтверждает и кривыми заряда-разряда, где видно, что снижение сопротивления связано со снижением поляризационного сопротивления (сопротивления связанного с переносом заряда), что демонстрируют кривые на рисунке 1б. Все это приводит к повышению КПД ячейки (рисунок 1в).

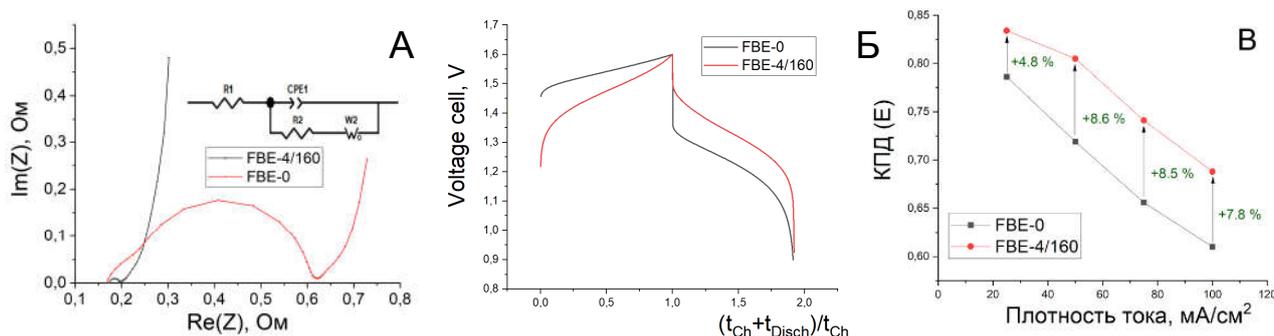


Рисунок 1 - а) Диаграммы Найквиста образцов FBE-4/160 и FBE-0; б) Кривые заряда-разряда нормированные на время заряда при токе $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$; в) КПД ячейки по энергии.

Список литературы:

1. Piergiorgio Alotto, Massimo Guarnieri, Federico Moro. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 29, P. 325-335.
2. Bourke, A., Oboroceanu, D., Quill, N., Lenihan, C., Alhaji Safi, M., Miller, M.A., Savinelli, R.F., Wainright, J.S., Sasikumar, V., Rybalchenko, M. // The Electrochemical Society, 2023, Vol. 170, P. 030504.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СПЛАВА $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ, СФОРМИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ГЕРМАНИЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Гаврилин И.М.,^{1,2} Гревцов Н.Л.³, Чубенко Е.Б.³, Бондаренко В.П.³,
Дронов А.А.¹, Гаврилов С.А.¹

¹Национальный исследовательский университет «Московский институт
электронной техники», Зеленоград, Россия

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

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск,
Республика Беларусь
gavrilin.ilya@gmail.com

Пленочные структуры на основе $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ широко используются в высокотемпературных термоэлектрических преобразователях, которые обладают высокой стабильностью и высоким КПД в диапазоне температур 800-1100 °С, что обеспечивает широкий спектр их применения. Например, такие материалы используют для утилизации тепла, отводимого при различных высокотемпературных процессах. Также пленки $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ используются в оптоэлектронных устройствах. В отличие от традиционных «объемных» методов, технологии получения пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ менее развиты и представлены преимущественно жидкофазной и молекулярно-лучевой эпитаксией, а также химическим осаждением из газовой фазы. Кроме того, ввиду высокой стоимости кристаллического Ge и его газообразных предшественников для получения сплавов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ обычно используют соединения с низкой концентрацией Ge, не обладающие оптимальным для термоэлектрического преобразования сочетанием электрофизических и физико-химических параметров.

Настоящая работа развивает исследования принципиально нового подхода к формированию пленок $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, подразумевающего электрохимическое осаждение германия из водных растворов в матрицы анодного пористого кремния (ПК) с последующей термической обработкой [1]. В частности, демонстрируется возможность формирования пленок сплава различного типа проводимости, а также модификации получаемых структур силицидами хрома и кобальта. Этот аспект важен при создании n- и p-плеч термоэлектрического преобразователя, что с учетом простоты и масштабируемости предлагаемого метода получения сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ делает его перспективным для приборного применения.

Список литературы:

1. Gavrilin I. M., Grevtsov N. L., Pavlikov A. V., Dronov A. A., Chubenko E. B., Bondarenko V. P., Gavrilov S. A. // Materials Letters. 2022. Vol. 313. № 131802.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00720, <https://rscf.ru/project/20-19-00720>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ

Ильин В.А., Лопухова Е.В., Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: vilgelm.ilin.2017@mail.ru

Несмотря на высокую стоимость, уникальные физико-химические свойства делают золото незаменимым во многих отраслях промышленности: от часового и ювелирного дела до защиты от коррозии деталей точных приборов. Особый интерес представляет применение золота в микроэлектронике в качестве электропроводящего материала, защищающего токоведущие участки от окисления и обеспечивающего надежность электрических контактов.

В случае необходимости нанесения покрытия на изделия из комбинированных материалов или при нанесении на отдельные электрические и электронные компоненты применяются бестоковые методы золочения: химическое (автокаталитическое) и иммерсионное (контактное) золочение.

Химическое осаждение обладает рядом существенных недостатков - низкая скорость нанесения покрытия и короткий срок службы растворов. Несмотря на это, растворы химического золочения находят применение во многих отраслях, что обуславливает необходимость их дальнейшего исследования.

Целью данной работы является поиск достаточно стабильного раствора, позволяющего осаждать толстые покрытия с высокой скоростью.

На основании литературных данных было выявлено, что раствор химического золочения должен содержать растворимую соль золота, восстановитель, буферизирующую добавку, стабилизатор. Отличительной особенностью раствора химического золочения от иммерсионного является наличие восстановителя и ускорителя, причем ускоритель с одной стороны действительно ускоряет процесс осаждения, но с другой значительно снижает стабильность раствора [1, 2].

Основным направлением при создании раствора химического золочения было исследование влияния катионов некоторых металлов, способных образовывать прочные цианидные комплексы. Так, при введении ионов кобальта в раствор, содержащий в качестве источника золота $\text{KAu}(\text{CN})_2$ и восстановитель NaPO_2H_2 , на химически осажденном никеле скорость осаждения составила более 1 мкм/ч. Однако, формировалось матовое покрытие с плохой адгезией к подложке. Раствор малостабилен, это одна из особенностей гипофосфитных ванн химической металлизации. В дальнейших экспериментах стабильность раствора удалось несколько улучшить за счет замены NaPO_2H_2 на другие восстановители.

Исследуемыми добавками были соединения органического происхождения, в частности производное фенотиазина, которое облегчает восстановление золота из $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Из данного раствора удалось получить плотные качественные осадки с удовлетворительной скоростью 0,5 мкм/ч. Раствор показал высокую стабильность, а при многократном осаждении скорость составила 0,3 мкм/ч, что говорит о перспективности данного направления исследования.

Список литературы:

1. Hassan O. Ali, Christie Ian R.A. A Review of Electroless Gold Deposition Processes // J. Gold Bull. V.17 (4). 1984. P. 118-127.
2. Лопухова Е.В., Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Разработка процесса иммерсионного золочения для финишной обработки в производстве печатных плат // Цветные металлы. №3 (975). 2024. С.21-25.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Исаев А.Б.^{1,2}

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

²Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ИПГВЭ - филиал ОИВТ РАН), Махачкала, Россия
abdul-77@yandex.ru

Одним из классов органических соединений, наиболее широко используемых в различных отраслях промышленности, таких как текстильная, фармацевтическая, пищевая и косметическая, являются синтетические красители. Красители являются органическими соединениями придающие цвет различным изделиям и имеют сложную структуру. Красители и продукты их распада оказывают непосредственное токсическое воздействие на различные живые организмы и человека. В настоящее время в мире насчитывается большое количество наименований красителей производство которых достигает более 900 000 тонн в год [1]. Наиболее используемыми красителями в различных отраслях промышленности являются азокрасители. Из всего наименования красителей более 60 % являются азокрасителями [2], а более 70%, используемых в промышленности, также относятся к азокрасителям [3]. По разным данным, около 4–12% производимых азокрасителей выбрасывается в окружающую среду вместе с промышленными сточными водами, образующимися в процессе производства красителей и окраски различных материалов [4].

Азокрасители — наиболее широко используемый класс синтетических красителей. Некоторые азокрасители обладают канцерогенным и мутагенным действием. Сточные воды, содержащие азокрасители, оказывают существенное воздействие на окружающую среду и должны быть удалены из сточных вод. Для удаления азокрасителей используются процессы электрохимического усовершенствованного окисления. К числу наиболее исследованных процессов электрохимического окисления для удаления азокрасителей из водных растворов можно отнести анодное окисление, электрофентон, фотоэлектрофентон, фотоэлектрофентон при облучении солнечным светом и другие [5].

Нами исследованы процессы электрохимического удаления азокрасителей с использованием различных подходов в том числе анодное окисление на платине, окиснорутениево-титановом аноде и допированном бором алмазе. Исследовано влияния различных параметров на электрохимическое удаление азокрасителей с использованием электрофентон процесса и фотоэлектрохимического окисления. Низкомолекулярные карбоновые кислоты образуются в основном как побочные продукты при электрохимическом окислении азокрасителей. Электрохимические технологии представляются наиболее перспективным методом эффективного удаления азокрасителей и продуктов их переработки из сточных вод.

Список литературы:

1. Copaciu F., Oprea O., Coman V., Ristoiu D., Niinemets Ü., Copolovici L. // Water, Air, & Soil Pollution. 2013. V. 224. P. 1-11.
2. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Ramesh S.T. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V.20. P. 2099.
3. Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., El Bachiri A., El Harfi A. // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02711.
4. Srivastava A., Rani R.M., Patle D.S., Kumar S. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2022. V. 97. P. 26.
5. Isaev A.B., Shabanov N.S., Magomedova A.G., Nidheesh P.V., Oturan M.A. // Environ. Chem. Lett. 2023. V. 21. P. 2863.

ПОДБОР СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОГО КОНДЕНСАТОРА НОМИНАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ 100 В, РАБОТАЮЩЕГО В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ОТ МИНУС 40 ДО 150 °С

Калабина Н.А., Макарова А.С., Мехряков А.Я.

АО «Элеконд», Сарапул, Россия

kuznetsova.alex.91@gmail.com

Растущий спрос на электронные компоненты с более длительным сроком службы, подходящие для автомобильной промышленности, приводит к острой необходимости разработки алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК), работающих при повышенных температурах [1]. Общие характеристики АОЭК, пригодных для использования при высоких температурах, зависят главным образом от свойств и характеристик используемого неводного электролита, а также от параметров анодной и катодной фольг. Электролит должен сохранять гомогенность состава во всем температурном диапазоне, а также обладать достаточно высокой температурой кипения, превышающей верхний предел рабочей температуры конденсатора. Хорошо известно, что на температуру кипения электролита оказывает влияние содержание низкокипящих компонентов, таких как алкилзамещенные амины и вода. Примерами алкилзамещенных аминов, применяемых в изготовлении высокотемпературных электролитов и обладающих достаточно высокой температурой кипения, являются N-этилдиизопропиламин ($t_{\text{кип}} = 127$ °С) и трибутиламин ($t_{\text{кип}} = 216$ °С). Таким образом в данной работе представлена разработка электролита для алюминиевого конденсатора номинальным напряжением 100 В, пригодного для автомобильного и других промышленных применений при высоких температурах до 150 °С.

На первом этапе был подобран состав электролита для конденсатора номинальным напряжением 100 В. Электропараметры предложенного электролита, а также нормы по ТД для серийного электролита, представлены в таблице.

Таблица. Электропараметры разработанного рабочего и серийного электролитов.

Параметры		Серийный электролит [2]	Для конденсаторов $U_{\text{ном}}=100\text{В}$
Электропроводность, не менее, См/см	20°С	$\geq 1,82$	1,05
	-60°С	$\geq 0,05$	0,025
Напряжение искрения, В		≥ 200	271
Напряжение формовки, В		180	250
Остоточный ток, мА		≤ 5	2
Температура начала кипения, °С		129	167

Стоит отметить, что увеличение температуры кипения электролита сопровождается значительным снижением электропроводности, что может привести к значительному росту эквивалентного последовательного сопротивления конденсаторов, изготовленных с применением данного электролита. В связи с этим работа в данном направлении будет продолжена поиском путей увеличения электропроводности представленного электролита.

Список литературы:

1. Dou Z., Xu R., Berduque A. // CARTS Europe 2008 Conference Proceedings, Helsinki, Finland, 2008. 11 p.
2. Степанов А.В., Ковин С.А., Суханова Л.А., Волков С.В., Юшков Н.В., Мехряков А.Я., Кузнецова А.С., Бубнов Е.В. // Патент № RU2713639C1. 2020. 12 с.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В TiSe_2 МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Кобелев М.А.¹, Суслов Е.А.²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

m.kobelev@ihte.ru

Халькогениды титана активно изучаются в последние десятилетия в качестве перспективных электродов для литий-ионных источников тока. Количество лития, которое может принимать участие в процессах интеркаляции в этих соединениях может достигать до 3 атомов лития на одну формульную единицу халькогенида титана. Представляет интерес изучить транспортные свойства, а именно, коэффициенты диффузии лития внутри кристаллической решетки TiSe_2 . Это поможет как в понимании микроскопического механизма диффузии, так и в определении максимальной емкости селенида титана в отношении лития.

В данной работе будут представлены результаты расчета коэффициентов диффузии лития в TiSe_2 , полученные в рамках компьютерного моделирования в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными. Для описания межатомных взаимодействий будет использован многочастичный потенциал в виде искусственной нейронной сети, который предполагается обучить на точных квантово-химических данных. Важным преимуществом такого потенциала является (при должном обучающем наборе данных) принципиальная возможность описывать процессы переноса заряда, которые происходят при интеркаляции катиона лития в кристаллическую решетку селенида титана.

ПОСЛЕДУЮЩАЯ ОБРАБОТКА ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Козлов Ф.С., Мазурова Д.В., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А.

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

Фосфатирование – процесс, широко распространённый в современном производстве. Фосфатные покрытия обладают антифрикционными, противокоррозионными, а также адгезионными свойствами. В качестве самостоятельных фосфатных покрытий чаще всего применяют растворы кристаллического фосфатирования, поскольку растворы аморфного фосфатирования характеризуются более низкими значениями защитной способности, предназначены под окраску и имеют высокую пористость.

Пропитка фосфатных покрытий широко распространена для улучшения защитной способности, а также для повышения антифрикционных свойств, например, применяется промасливание в веретенном и других маслах при температуре 90-110°. В последнее время за рубежом исследуются различные составы для улучшения защитной способности фосфатных слоев, в том числе в различных органических жидкостях. Однако, выбор для практического применения затрудняется отсутствием открытых данных по разрабатываемым составам [1].

Настоящая работа посвящена разработке технологии пропитки фосфатного слоя масляной композицией, содержащей ингибитор коррозии для повышения защитной способности фосфатных покрытий.

Разработан состав, который подходит для пропитки кристаллических цинк- и марганецфосфатных покрытий на стали и значительно увеличивает коррозионные характеристики фосфатированных изделий [2]. В качестве базового принят отечественный состав базового масла III группы с антиоксидантом фенольного типа с концентрацией 0,2 % (мас.). Наилучшие результаты получены при использовании ингибитора коррозии RC4203 при его содержании в масле 10 % (мас.). Хорошие показатели защитной способности обеспечиваются при применении консервационного состава с ингибитором RC4203 при добавлении 1,0 % (мас.) АЛКАПАВа 1816.C050 или 0,5 % (мас.) лауретсульфата натрия. Добавление эмульгатора Eumulgin SML 20 в концентрации 0,5 % (мас.) позволило получить стабильный состав пропитки, способный храниться течение 6 месяцев без ухудшения защитных свойств покрытий.

Цинк- и марганецсодержащие фосфатные покрытия осаждали на пластины холоднокатаной стали марки 08пс из широко используемых в отечественном производстве растворов на основе концентратов КФ-7 и КПФ-1. Подготовленные обезжиренные, активированные образцы погружали в рабочий раствор при температуре 75 ° и 95 ° соответственно. После нанесения фосфатных покрытий поверхность образцов подвергалась промывке с последующей сушкой при температуре 80°C. Было установлено, что хорошие результаты получались при продолжительности выдержки фосфатных покрытий в масляной композиции в течение 10 минут при 40 °.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана по ASTM B117 показали, что фосфатные покрытия, пропитанные указанным составом способны выдержать 3 часа без повреждений, и 4 часа с минимальным процентом коррозионного поражения, в отличие от пропитки в веретенном масле марки И-20А, степень коррозионного поражения которых в 4 раза больше, чем при использовании разработанной композиции.

Список литературы:

1. Способ антикоррозионной пропитки фосфатных покрытий: пат. 2190039 Рос. Федерация N 2000120691/02; заявл. 01.08.2000; опублик. 27.09.2002, Бюл. N 23, 5 с.
2. В. Х. Алешина, А. А. Белевич, Н. А. Аснис, Т. А. Ваграмян. Изучение временной защиты углеродистой стали методом нанесения консервационных смазочных композиций // Черные металлы. 2023. № 8. С. 36-40.

НАНОКОМПОЗИТ ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР С ФОСФИДОМ КОБАЛЬТА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

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

Экологические проблемы и растущие потребности в энергии придают особое значение разработке устойчивых и экологически нейтральных технологий преобразования и хранения энергии. Переход к водородной энергетике рассматривается одним из вариантов решения этой задачи. 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 реакции выделения водорода (РВВ). Несмотря на то, что материалы на основе металлов Pt группы являются эталонными катализаторами для РВВ, 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 простой и эффективный метод синтеза наноконпозита малослойных графеновых и фосфореновых структур, декорированных наночастицами фосфида кобальта CoP. Исследована его электрокаталитическая активность и стабильность в реакции выделения водорода в кислой среде.

Расщепление ЧФ проводили в деаэрированном электролите при напряжении -7 В в течение 10 мин относительно графитового противоэлектрода. Электролитом служил раствор 0.025M Bu_4NPF_6 + 0.005M CoCl_2 в диметилформамиде с добавлением различных количеств малослойных графеновых структур (МГС), допированных атомами азота, которые были синтезированы методом плазмоэлектрохимического 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 Co на поверхности графен-фосфореновых структур составило ~ 1 ат. %. Активность синтезированных катализаторов в РВВ исследовали методом вращающегося дискового электрода в растворе 0.5M H_2SO_4 . Показано, что наилучшими электрокаталитическими характеристиками обладает образец с массовой концентрацией МГС (10%). Установлено, что полученные катализаторы демонстрируют повышенную стабильность по сравнению с индивидуальными фосфореновыми структурами.

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

Работа выполнена по теме Государственного задания 124013000692-4 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

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

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

Наночастицы металлов и оксидов металлов представляют значительный интерес в аэрокосмической, автомобильной, биомедицинской области промышленности, в качестве пористых электродов, носителей катализаторов, строительных материалов, селективных мембранных пленок, в гетерогенном катализе, в пористых мембранных реакторах, каталитическом выделении водорода, теплообменных аппаратах и твердоотопливных элементах [1, 2].

Существует множество способов получения активного оксида алюминия, такие как метод переосаждения, золь-гель метод, вакуумное распыление, лазерное испарение, электровзрывной метод и т. д. [3], которые являются энергозатратными и дорогостоящими. Электрохимические способы получения оксида алюминия в основном предполагают получение оксидов на подложке. Предлагаемый метод электрохимического диспергирования переменным импульсным током приводит к образованию дисперсной фазы и при определенных условиях протекает с высокой скоростью.

В настоящей работе, методом электрохимического диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока [4] получены нанодисперсные гидроксиды и оксиды алюминия в хлоридных электролитах следующего катионного состава: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Сочетанием рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов установлено, что в результате электрохимического диспергирования алюминия переменным импульсным током во всех электролитах образуется гидратированный продукт гидроксида алюминия. Для удаления избыточной влаги и образования фаз оксида алюминия образцы подвергали термической обработке при 550 °С в течение 4 часов.

Исследование влияния концентрации электролита и средней плотности переменного импульсного тока на скорость диспергирования алюминия показало, что максимальная скорость образования продуктов диспергирования алюминия наблюдается во всех рассматриваемых электролитах с концентрацией 2 моль/л при плотности тока 1 А/см² и составляет 180 мг/см²·ч. При увеличении плотности тока с 0,5 А/см² до 3 А/см² скорость диспергирования имеет линейную зависимость.

Таким образом, электрохимическое диспергирование алюминия под действием переменного импульсного тока представляет значительный интерес, как наиболее доступный и простой способ получения дисперсного оксида алюминия.

Список литературы:

1. Мошников В.А., Максимова А.И. // Наночастицы, наносистемы и их применение. Каталитические наносистемы. 2022. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 220 с.
2. Исупова Л.А., Коваленко О.Н., Андреева А.В., Ведерников О.С., Ламберов А.А., Пимерзин А.А., Резниченко И.Д., Тыщенко В.А., Клейменов А.В., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2021. т. 21, № 6. С. 368-381.
3. Князев А.В., Лавров Б.А. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2021. №59(84).
4. Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Леонтьева Д.В., Новикова К.С., Ерошенко В.Д., Кубанова М.С., Бринк И.Ю. // Современные проблемы науки и образования: электрон. Научн. Журн. – 2012 № 6.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение 23-73-10108).

ИЗУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Кузнецова А.Ю.¹, Онищенко А.О.¹, Михайлов М.А.², Суслов Е.А.^{1,3},
Постников М.С.^{1,4}, Сумников С.В.⁵*

¹Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

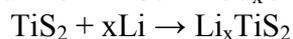
⁴Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

⁵Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

suslov-ea@mail.ru

Халькогениды 3d-металлов (TiX_2 , $X=S, Se, Te$) имеют слоистую структуру, что позволяет интеркалировать различные посторонние атомы, ионы и даже органические молекулы в межслоевое пространство. Внедрение различных объектов позволяет изменить и задать необходимые свойства, чем определяется область применения новых материалов.

Для получения интеркалатных ($LiTiS_2$, Fe_xTiSe_2 , Cu_xCrSe_2), соинтеркалатных ($Na_xCu_yCrSe_2$, $Na_xFe_yTiSe_2$) и замещенных ($Na_xTiS_ySe_{2-y}$, $Li_xTi_yZr_{1-y}S_2$) материалов используются различные схемы и методики синтеза, в том числе растворные и твердофазные [1]. Интеркалант может быть внедрен на этапе синтеза из элементов или же внесен после получения базового состава. К тому же известны методики, где интеркалант извлекается после получения устойчивого соединения:



Важной особенностью таких материалов является то, что при разном содержании интеркалированного материала образуются разные фазы и структуры (1T – $LiZrS_2$ и 3R – $LiZrS_2$), которые вызваны изменением упорядочения атомов. Также могут быть образованы фазы с близкими структурами, которые трудно различимы структурными методами ($Li_{0.1}TiS_2$, Li_1TiS_2 и Li_3TiS_2). Изучение фазовых переходов таких изоструктурных материалов сопряжены с ограниченными возможностями структурных методов. В связи с этим подключаются более чувствительные методы, в частности метод ЭДС, где каждая фаза обладает своими энергетическими характеристиками (электрохимический потенциал, положение уровня Ферми).

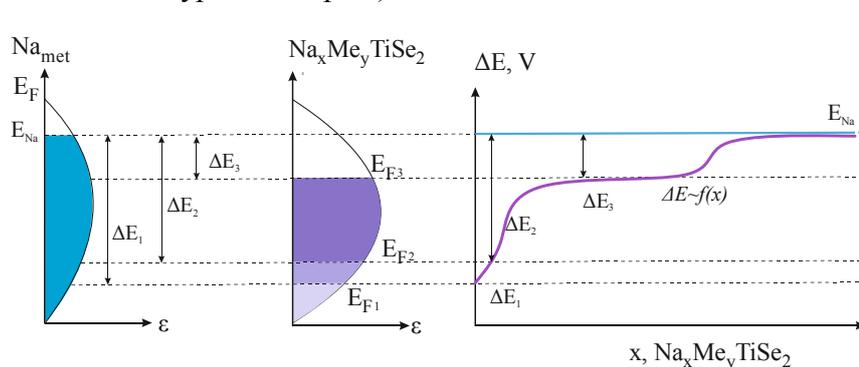


Рис.1. Связь разности потенциалов $\Delta E \sim f(x)$ и разности положений уровней энергии Ферми.

Измерение разности потенциалов в электрохимических ячейках ($Me|Me^{z+}|Me_xTiSe_2$) в равновесных условиях позволяют получить зависимости $\Delta E \sim f(x)$, на которых все критические точки будут отвечать фазовым или структурным изменениям [2]. Связь разности потенциалов и разности положений уровней энергии

Ферми приведена на рисунке 1.

Кулонометрическое титрования в электрохимических ячейках ($Me|Me^{z+}|Me_xTiSe_2$) также позволяет получить информацию о фазовых изменениях, однако такой подход имеет свои особенности и ограничения и зачастую сопряжен с дифференциальным представлением

зависимостей: $\Delta E \sim f(x)$, $\frac{\Delta E}{\Delta x} \sim f(x)$ и $\frac{\Delta x}{\Delta E} \sim f(x)$. Дифференцирование позволяет более точно определить критические точки зависимостей.

Для наблюдения структурных изменений *in-situ* используют специальные электрохимические ячейки с окном, пропускающим рентгеновское излучение. Такие ячейки

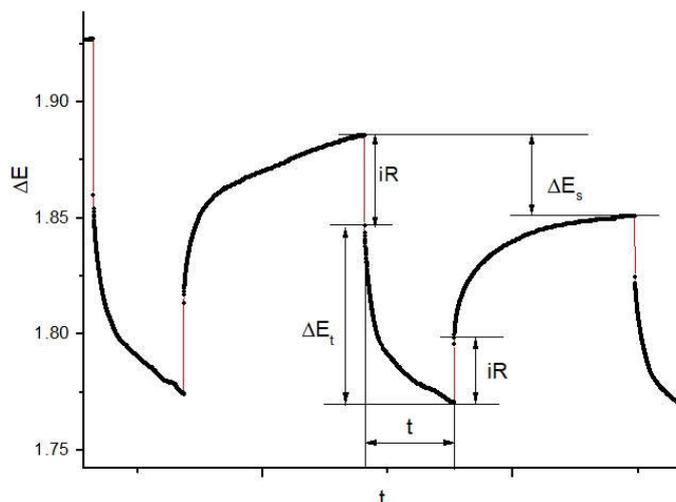


Рис.2. Схема зависимости ЭДС $\Delta E \sim f(t)$ электрохимической ячейки при импульсе кулонометрического титрования

позволяют получить дифракционную картину во время непосредственной интеркаляции, а также соотнести моменты образования или разрушения фаз с зависимостью $\Delta E \sim f(x)$ [3].

Методы потенциостатического (ПИТ) и гальваностатического прерывистого титрования (ГИТ) позволяют определить коэффициенты диффузии D (порядок коэффициента диффузии $\lg D$), исходя из параметров электрода [4]. Для расчета используется конечное выражение, полученное выводом из второго закона Фика:

$$D = \frac{4}{\pi t} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

Для определения коэффициентов диффузии используют также данные полученные из метода импедансной спектроскопии (EIS) [5].

Список литературы:

1. Friend R.H., Yoffe A.D. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // *Adv. Phys.* 1987. Vol. 36, № 1. P. 1–94.
2. Matlak M., Pietruszka M., Rówiński E. Experimental method to detect phase transitions via the chemical potential // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 5. P. 052101.
3. Suslov E.A. et al. Effect of Cobalt on Structural and Electrochemical Properties of the TiSe 2 System and Its Sodiation // *J. Phys. Chem. C.* 2023.
4. Kang S.D., Chueh W.C. Galvanostatic Intermittent Titration Technique Reinvented: Part I. A Critical Review // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168, № 12. P. 120504.
5. Backholm J., Georén P., Niklasson G.A. Determination of solid phase chemical diffusion coefficient and density of states by electrochemical methods: Application to iridium oxide-based thin films // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, № 2.

Работа выполнена за счёт средств гранта РНФ № 22-13-00361.

REDOX ПОВЕДЕНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(*p*-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА В РАСТВОРЕ И В ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОЙ ПЛЕНКЕ

Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Филимонова Ю.А., Парфенюк В.И.

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

smk@isc-ras.ru

Исследования RedOx поведения порфиринов и материалов на их основе имеют практическую и научную ценность как с точки зрения разработки RedOx материалов, так и для анализа их электрофизических, в частности полупроводниковых характеристик. В настоящей работе изучено RedOx поведение 5,10,15,20-тетраakis(*p*-аминофенил)порфирина (ТАРР) в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) и электрополимеризованной из растворов ДМСО (поли-ТАРР) пленки. Характеристики пленки исследованы в ацетонитриле (АЦН).

RedOx поведение ТАРР (рис. 1а) демонстрирует наличие двух обратимых пиков восстановления порфирина (максимумы тока при потенциалах -1.19 В и -1.59 В) и процесса электроокисления порфирина (максимум тока около +0.54 В). Пик в положительной области связан с электроокислением боковых аминогрупп порфирина (рис 1а, вставка), на что указывает появление пика электровосстановления при потенциале около 0 В. Необратимость пика объясняется внутримолекулярным переносом электронной плотности, приводящей к образованию π -диканион-радикалов.

Полимер поли-ТАРР получен по методике [1]. Циклирование поли-ТАРР в АЦН приводит к изменению вида ЦВА кривой от цикла к циклу. Это явление мы связываем с тем, что получение поли-ТАРР происходит в условиях протекания электровосстановительной реакции. Вероятно, полученная при этом пленка находится в частично электровосстановленном состоянии. При циклировании поли-ТАРР в симметричной области потенциалов (рис. 1б) преобладают процессы электроокисления, переводящие пленку в нейтральное состояние, что проявляется в появлении процесса электроокисления, симметричного электровосстановлению.

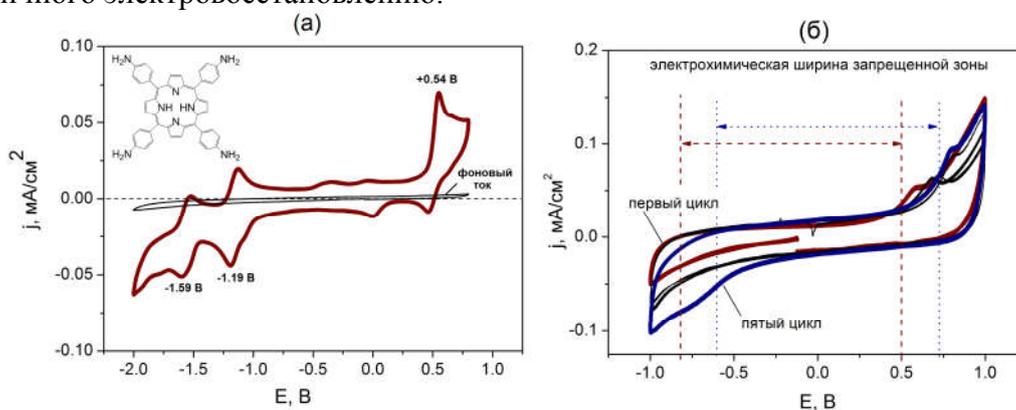


Рис. 1. ЦВА-кривые: (а): ТАРР в ДМСО, дегазированного аргонном; (б) электрохимические отклики при циклировании потенциала для поли-*p*-ТАРР. Представлены циклы 1-5.

Область потенциалов между RedOx процессами рассматривается нами, как электрохимическая ширина запрещенной зоны полупроводникового материала. Наблюдаемое в эксперименте смещение RedOx процессов поли-ТАРР имеет важное значение для дальнейшего исследования характеристик материала методом Мотта-Шоттки.

Список литературы:

1. Парфенюк В.И., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Койфман О.И. // Изв. АН. Серия химическая. 2022. № 9. С. 1921-1929.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00010.

Pt-СОДЕРЖАЩИЕ (ЭЛЕКТРО)КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА «СВЕРХУ-ВНИЗ»: МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА И ЭФФЕКТ НОСИТЕЛЯ

Куриганова А.Б.

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

Каталитические материалы на основе наночастиц Pt широко используются в гетерогенном катализе, в том числе в процессах, применяемых в технологии топливных элементов и процессах нейтрализации газовых выбросов [1]. Количество, дисперсность и структурные характеристики частицы платины определяют ее каталитическую активность в том или ином процессе. Зависимость каталитической активности металла от размера частиц для нанесенных катализаторов, так называемый «размерный эффект», широко обсуждаются и в общем случае проявляется в интервале 1-10 нм [2] снижением каталитической активности с уменьшением размера частиц [3]. С другой стороны, (электро)каталитическая активность наноструктур на основе Pt существенно зависит от типа кристаллографических плоскостей, на которых происходит этот процесс.

Электрохимические приемы синтеза материалов на основе наночастиц металлов [4] как правило, основаны на подходе «снизу-вверх» за счет электрохимического восстановления ионов металлов до металлических кластеров, с последующим образованием из них наноразмерных частиц. Применение же электрохимических приемов в подходах «сверху-вниз», в частности импульсного электролиза, обычно не рассматривается с точки зрения получения дисперсных каталитически активных материалов. Однако, такой подход, при установлении факторов, оказывающих определяющее влияние на процесс электрохимического диспергирования платиновых электродов и свойства получаемых дисперсных продуктов, может стать относительно простым и экологичным способом получения платиносодержащих каталитических материалов.

В настоящем докладе будут обобщены и представлены результаты исследований по влиянию некоторых параметров синтеза (продолжительность, количество и состав носителя) Pt/C [5, 6], Pt/Al₂O₃ [7], Pt/TiO₂-C [8], Pt/SnO₂-C [9] каталитических систем в условиях импульсного электролиза на их микроструктурные характеристики и функциональные свойства.

1. Ren X., Lv Q., Liu L., Liu B., Wang Y., Liu A., Wu G. // Sustainable Energy Fuels. 2020. V. 4. P. 15.
2. Mukerjee S. // Journal of Applied Electrochemistry. 1990. V. 20. P.537.
3. Kinoshita K. // Journal of The Electrochemical Society. 1990. V. 137. P. 845.
4. Petrii O.A. // Russian Chemical Reviews. 2015. V. 84. 159.
5. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B., Smirnova N. // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 431. P. 120.
6. Kuriganova A., Faddeev N., Gorshenkov M., Kuznetsov D., Leontyev I., Smirnova N. // Processes. 2020. V. 8. P. 947.
7. Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V., Grunwaldt J.-D.// Catalysis letters. 2016. V. 146. 452.
8. Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Alexandrin A.S., Maslova O.A., Rakhmatullin A.I., Smirnova N.V. // Mendeleev Communications. 2017. V. 1. P. 67.
9. Kuriganova A., Leontyeva D., Ivanov S., Bund A., Smirnova N. // Journal of Applied Electrochemistry. 2016. V. 46. P. 1245.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание FENN-2024-0002.

СОЗДАНИЕ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОГО КОНДЕНСАТОРА НОМИНАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ 63 В С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ДИАПАЗОНОМ ОТ МИНУС 40 ДО 150 °С

Макарова А.С., Калабина Н.А., Мехряков А.Я.

АО «Элеконд», Сарапул, Россия

kuznetsova.alex.91@gmail.com

Одной из наиболее актуальных задач разработки нового поколения алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) является расширение температурного диапазона. Известно, что для обеспечения надежной работы АОЭК во всем диапазоне рабочих температур необходимы минимальные значения сопротивления рабочего электролита как при нормальных условиях, так и при пониженных температурах. При этом для обеспечения высокотемпературных характеристик и длительного срока службы АОЭК, электролит должен сохранять гомогенность состава во всем температурном диапазоне, а также обладать достаточно высокой температурой кипения, превышающей верхний предел рабочей температуры конденсатора. На температуру кипения электролита оказывает влияние содержание низкокипящих компонентов, в первую очередь воды, образующейся в ходе реакции карбоновой кислоты и амина. Для уменьшения объема воды вместо смеси органических кислот с аминами применяют готовые аммонийные соли карбоновых кислот, например, тетраэтиламмония гидромалеат [1,2]. На основе всего вышесказанного был подобран состав электролита для конденсаторов номинальным напряжением 63 В. Электропараметры предложенного электролита, по сравнению с серийно-применяемым электролитом для алюминиевых конденсаторов номинальным напряжением 40 В, представлены в таблице.

Таблица – Электропараметры разработанного рабочего электролита, по сравнению с параметрами серийно-применяемого электролита

Параметры	Серийный электролит для конденсаторов $U_{ном}=40$ В [1]	Разработанный электролит для конденсаторов $U_{ном}=63$ В
Напряжение искрения, В	≥ 80	163
Напряжение формовки, В	80	110
Остаточный ток, мА	≤ 5	1
Электропроводность, не менее, См/см	20°C	5,1
	-60°C	0,4
Температура начала кипения, °С	201	186

Как видно из данных, представленных в таблице, характеристики полученного электролита практически соответствуют параметрам серийно-применяемого электролита, при этом наблюдается значительное увеличение значений напряжений искрения и формовки.

С применением данного электролита были изготовлены макеты алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов, успешно прошедшие операцию «Термотренировка конденсаторов» при температуре 150°C в течение 4 часов. Работа в данном направлении будет дополнена проведением испытаний макетов конденсаторов наработку при повышенных температурах.

Список литературы:

1. Степанов А.В., Ковин С.А., Суханова Л.А., Волков С.В., Юшков Н.В., Мехряков А.Я., Кузнецова А.С., Косолапова О.В. // Патент № RU2716491C1. 2020. 11 с.
2. Ue M. // Electrochemistry, Vol. 75, N 8, 2007, P. 565-572.

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ PdNi-ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

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

Исследование и разработка прямых метанольных топливных элементов представляют большой интерес в связи с развитием «зелёной» энергетики. В качестве катализаторов реакции окисления метанола (РОМ) в основном используют платину или её сплавы. Помимо высокой стоимости и ограниченных ресурсов в природе платина обладает такими существенными недостатками, как отравление катализатора монооксидом углерода, который является одним из промежуточных продуктов РОМ. В качестве альтернативного компонента катализатора может быть использован палладий в виду меньших проблем отравления, а ряд авторов продемонстрировал, что добавление Ni к Pd приводит к увеличению каталитической активности, что было объяснено адсорбцией ионов OH^- на поверхности оксидов Ni, что способствует окислению и удалению CO с поверхности. Для синтеза металлических наночастиц в последние годы всё чаще применяют электрохимическое диспергирование, интерес к исследованию которого обусловлен его относительной простотой и технологичностью, а также возможностью одностадийного получения наночастиц сплавов любого состава.

Наноконпозиты наночастиц сплава PdNi с малослойными графеновыми структурами (МГС) получали в результате совмещения процессов электролизного распыления металла и электрохимического расщепления графита, инициируемых подачей импульсов напряжения амплитудой до 75 В, продолжительностью 2 мс, высокой скоростью нарастания (~ 0.5 мкс) и частотой повторения 98 Гц на металлический $\text{Pd}_{0.37}\text{Ni}_{0.63}$ (твёрдый раствор с весовым соотношением компонентов 1:1) и графитовый электроды. В результате образовывались малослойные графеновые структуры, которые служили подложкой для осаждения частиц наносплава, что препятствовало их агломерации и позволило в одну стадию получить композитный катализатор PdNi/МГС. Часть суспензии PdNi/МГС обрабатывали серной кислотой и получали модифицированный катализатор PdNi_{мод}/МГС. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии содержание Pd и Ni в поверхностном слое образца PdNi/МГС составило 2.8 и 5.5 ат. %, а на поверхности оставшихся после модификации металлических частиц в образце PdNi_{мод}/МГС детектировался только палладий. После обработки кислотой содержание кислорода в катализаторе уменьшилось на ~ 8 %, что может быть обусловлено присутствием в образце PdNi/МГС оксидов/гидроксидов никеля, которые удаляются после обработки в кислоте. В результате исследования каталитической активности композитов в РОМ на установке с вращающимся дисковым электродом в растворе 0.1 М КОН + 1 М CH_3OH показано, что обработка PdNi/МГС в кислоте позволяет получить катализатор реакции окисления метанола, не уступающий по активности коммерческому Pt/C-катализатору.

Таким образом, совмещение процессов электрохимического диспергирования сплава и расщепления графита позволяет получить катализатор, демонстрирующий высокую активность в реакции окисления метанола.

Работа выполнена по теме Государственного задания 124013000692-4 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ В Li⁺- СОДЕРЖАЮЩЕМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Панченко Н.В., Кузов А.В., Трипачёв О.В., Радина М.В., Андреев В.Н.

Институт физической химии и электрохимии Российской академии наук, Москва, Россия
nadv.09@yandex.ru

Энергетические возможности электрохимической системы Li–O₂ с использованием апротонного электролита вызывают значительный интерес к созданию Li–O₂ аккумулятора (ЛКА) [1]. Одним из необходимых условий реализации ЛКА является высокая бифункциональная активность положительного электрода в кислородной реакции, лежащей в основе работы ЛКА. Кислородная реакция в ЛКА включает электровосстановление кислорода с образованием пероксида лития (Li₂O₂) при разряде и анодное выделение кислорода через окисление Li₂O₂ при заряде на том же электроде.

В настоящей работе в качестве активного слоя для бифункционального положительного электрода исследован никель, гальванически осаждённый на пирографит (Ni/ПГ). Для оценки электрохимически доступной поверхности ПГ и Ni/ПГ (Q_{Ar}) регистрировали ЦВА в атмосфере Ar (рис.1а'). Как показано, суммарная величина тока на ЦВА (рис.1а') и соответствующая Q_{Ar} (табл.1) для ПГ связана с зарядением поверхности электрода. В то время как, для Ni/ПГ наблюдается также существенный вклад псевдоёмкостной составляющей, о чём свидетельствуют характерные перегибы на ЦВА. Электрохимическое поведение ПГ и Ni/ПГ в кислородной реакции оценивали на основании параметров, полученных из ЦВА, измеренных в атмосфере кислорода (рис.1а, табл.1).

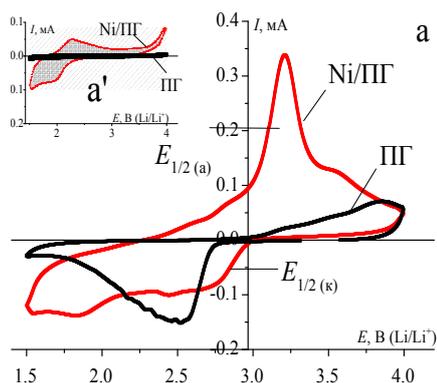


Рис.1 ЦВА, записанные для ПГ и Ni/ПГ в 0.25 М LiClO₄/ДМСО в атмосфере O₂ (а) и Ar (а'). 10 мВ/с, стационарный дисковый электрод ($S_{\text{диска}} = 0.196 \text{ см}^2$)

выражающее обратимость кислородной реакции, для Ni/ПГ достигает практически 100 %, и на 50 % выше таковой для пирографита в отсутствие никеля. Наблюдаемое повышение эффективности электрода в кислородной реакции в результате модифицирования его никелем, вероятно, обусловлено формированием оксидов никеля в составе электрода при его изготовлении.

Данные, полученные в настоящей работе в модельных условиях, свидетельствуют о перспективности исследования никеля в качестве положительного электрода в ЛКА.

Литература:

1. T. Liu, et. All. Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries // Chemical Reviews. 2020. Vol .120. №14. Pp. 6558–6625.

Таблица 1. Величины электрохимически доступной поверхности (Q_{Ar}) и характеристики кислородной реакции (Q_k , $E_{1/2(k)}$, Q_a , $E_{1/2(a)}$)

Материал	Q_{Ar}	Q_k	Q_a	$E_{1/2(k)}$	$E_{1/2(a)}$
	мКл			В (Li/Li ⁺)	
ПГ	0.7	11	5	2.64	3.14
Ni/ПГ	5	12	13	2.85	3.11

Установлено (табл.1), что в результате нанесения Ni на ПГ повышается эффективность электрода в снижении перенапряжения как в анодной (а), так и в катодной (к) составляющих кислородной реакции. На это указывает смещение потенциала полувольты на 210 ($E_{1/2(k)}$) и 30 мВ ($E_{1/2(a)}$) относительно наблюдаемых для ПГ (табл.1) и смещение потенциалов ближе к расчётному значению потенциала образования/окисления Li₂O₂ (2.96 В, (Li/Li⁺)[1]). Кроме того, отношение величин Q_a/Q_k ,

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ГИДРОГЕЛЕЙ

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

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

evp@isc-ras.ru

В настоящее время электропроводящие гидрогели широко предлагаются и уже используются в различных областях жизнедеятельности человека: для создания гибких электронных устройств, в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, для защиты окружающей среды и т.д. Вследствие уникального сочетания пористой структуры, вязкоупругих свойств и способности удерживать огромное количество водной фазы, особый интерес представляют гидрогели для создания новых материалов биомедицинского назначения, в частности, систем для трансдермальной доставки биоактивных веществ. Основной проблемой при использовании топических средств является их низкая способность к проникновению через кожу. Для увеличения скорости проникновения лекарственных веществ используют различные методы, в том числе воздействие электрического поля. Стимуляция микротоками приводит к более глубокому проникновению лекарственных веществ вглубь кожи, способствует эффективному контролю интенсивности и длительности процесса. Для этого необходимо, чтобы гидрогель обладал высокой проводимостью. В настоящее время подавляющее число гидрогелей, применяемых на практике или предлагаемых в качестве средств доставки биоактивных веществ, имеют полимерную основу. Очень часто сами полимерные гидрогели обладают низкой проводимостью, которая может быть улучшена различными способами, в том числе, путем добавления в них проводящих неорганических частиц. Кроме того, нередко полимерные гидрогели имеют низкую механическую и фотоустойчивость, подвержены энзиматической и микробной деградации в биологической среде, что значительно сокращает сроки их функционирования. Альтернативой могут стать неорганические гидрогели, которые лишены указанных недостатков. Исследования, проведенные в данной работе, направлены на разработку электропроводящих гидрогелей на основе коллоидного диоксида кремния, который известен своими привлекательными для данной области применения биологическими и физико-химическими свойствами.

Гидрогели диоксида кремния были синтезированы золь-гель методом. Были получены гидрогели как чистого (немодифицированного) диоксида кремния, так и гидрогели диоксида кремния, модифицированного органическими группами (аминопропил- и меркаптопропилмодифицированные гидрогели). Все синтезированные гидрогели имели pH 6-7, что очень важно для гидрогелей с потенциальным биомедицинским применением. Величины сопротивления гидрогелей и их электрической проводимости, а также коэффициентов Варбурга были получены на основе данных электрической импедансной спектроскопии. Показано, что синтезированные гидрогели обладают высокой проводимостью, которая определяется ионным диффузионным механизмом. Наличие пористого каркаса гидрогелей приводит к небольшим отклонениям изучаемых систем от классической диффузии Варбурга. В более ранней нашей работе [1] мы показали, что свойства гидрогелей диоксида кремния зависят от порядка смешения компонентов при золь-гель синтезе: добавления золя диоксида кремния в буферный раствор с pH 7.4 и наоборот, буферного раствора в золь. Установлено, что этот фактор оказывает влияние и на сопротивление гидрогелей, в то время как модифицирование матрицы диоксида кремния органическими группами практически не влияет на это свойство.

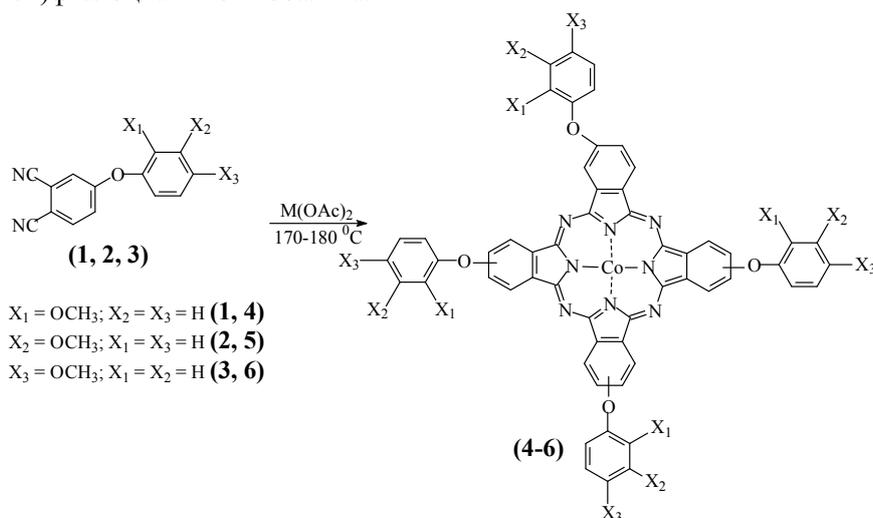
1. E.S. Dolinina, A.S. Kraev, E.V. Parfenyuk//Mendeleev. Commun. 2020. N30. P. 812-814.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-4-(2',-3',-4'-МЕТОКСИФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

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

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия,
nastyna_25.05@mail.ru

Фталоцианины макрогетероциклические соединения, которые привлекают внимание ученых и практиков уже более ста лет и находят широкое применение в качестве красителей, солнечных элементов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, материалов для нелинейной оптики, фотоинициаторов для различных процессов полимеризации и т.д. [1-2]. Особое место в исследовании фталоцианинов занимает изучение их электрохимических и электрокаталитических свойств. Данная работа посвящена синтезу и изучению электрохимических свойств тетра-4-(2',-3',-4'-метоксифенокси)фталоцианинов кобальта.



Синтез осуществляли нитрильным методом путем взаимодействия соответствующего метоксифеноксифталоцианина (1-3) с ацетатом кобальта при температуре 170-180 °С. Очистку целевых фталоцианинов проводили колоночной хроматографией на силикагеле. Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений (4-6) осуществляли с привлечением масс-спектрометрии, ИК- и электронной спектроскопии, элементного анализа. Синтезированные фталоцианины обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, таких как хлороформ, ацетон, ДМФА, хлористый метилен, бензол и др.

Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние положения метоксигруппы в соед. 4-6 на электрохимическое поведение в водно-щелочном растворе. Установлено, что соед. 1-6 имеют схожее электрохимическое поведение в данных экспериментальных условиях. Зафиксированы один процесс электроокисления(электровосстановления) иона кобальта, а также две стадии электровосстановления фталоцианина. Установлено, что значения потенциалов наблюдаемых электрохимических процессов очень слабо зависят от изомерии функционального заместителя в молекуле фталоцианина. По электрокаталитической активности соединения 4-6 несколько уступают, ранее изученным тетразамещенным фталоцианинам кобальта, содержащих фрагменты бензойных кислот ($\text{CoPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_4$ и $\text{CoPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_4$), а также $\text{CoPc}(4\text{-COOH})_4$.

Список литературы:

1. Hamad O. A., Kareem R. O., Omer P. K. //Journal of Chemical Reviews. 2024. V. 6. N1. P. 39-75.
2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ВИСКЕРОВ НА ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЯХ

Рубцов Е.А.¹, Ершова Т.В.², Симунова С.С.³, Курдогло Е.Д.¹, Лихачева И.Е., Афонин А.Ю.¹

¹АО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина», Фрязино, Московская обл., Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³АО «НИИП им.В.В. Тихомирова», Жуковский, Московская обл., Россия

Evgen48region@gmail.com

Современная промышленность нуждается в применении оловянных покрытий для осуществления огромного количества задач. Оловянные покрытия имеют хорошую паяемость, электропроводность, изделия возможно подвергать штамповке, вальцовке и протяжке.

Однако у оловянных покрытий имеются значительные недостатки, такие как явление «оловянной чумы» и образование вискероов. Рост вискероов является частой причиной отказа электроники вследствие замыкания оловянных контактов.

Теория роста «вискероов» основана на эмпирических данных о том, что микронапряжения внутри покрытия создают условия для роста усов. Предполагаемые микронапряжения возникают с течением времени в результате реакции на плотный интерметаллический слой, который образуется между оловосодержащим слоем и медной подложкой.

Цель работы - выбор многослойного коррозионностойкого покрытия с оловосодержащим верхним слоем, на котором процесс образования вискероов наименее вероятен. Получены сравнительные характеристики многослойных покрытий ХимН12.М6.Об; ХимН12.М6.О-Цб; ХимН12.М6.О-ВиБ на устойчивость к процессу образования вискероов при эксплуатации в жестких климатических условиях; проведены металлографические исследования поверхности образцов до и после ускоренных коррозионных испытаний, имитирующих жесткие условия эксплуатации; оценено влияние промежуточного слоя никеля между медью и оловосодержащим слоем на процесс образования вискероов и влияние состава электролита для нанесения слоя меди на качество покрытий.

Климатические испытания проводились в камере повышенной влажности и камере солевого тумана. Металлографические исследования проводились на микроскопе ММР-2Р.

Установлено, что примерно на 30% образцов с финишным покрытием сплавом олово-цинк после климатических испытаний наблюдаются оловянные «усы». В случае покрытия сплавом олово-висмут рост «вискероов» обнаружен на поверхности 1% исследуемых образцов.

В ходе металлографических исследований подтверждено положительное влияние промежуточного слоя никеля между медным подслоем и оловосодержащим покрытием. На покрытиях с промежуточным слоем никеля вискерообразования после коррозионных испытаний не наблюдалось. Было также установлено, что толщина разделительного никелевого слоя не влияет на рост оловянных усов.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ AISI 316L

Силкин С.А., Перков А.С., Лев Д.Е.

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

При изготовлении детали методами аддитивных технологий, вне зависимости от вида и типа технологии, на поверхности детали всегда присутствуют ступеньки, обусловленные особенностями технологии послойного наращивания. Высота ступенек сильно зависит от технологии печать и от ее совершенства и составляет от 5 микрон, до единиц миллиметров. Так как обычные материалы для печати не простые стали, а обычно коррозионностойкие, износостойкие и/или тугоплавкие, то удаление ступенек является сложной технической задачей.

Одним из методов подходящим для решения этой задачи является электролитно-плазменная полировка. Данный вид полировки позволяет обрабатывать в водных растворах солей низкой концентрации изделия из большого перечня металлов и сплавов [1,2]. За счет образования парогазовой оболочки на поверхности детали, полировка может быть проведена для деталей сложной формы, какими и являются детали, полученные аддитивными технологиями.

В работе использовались образцы из нержавеющей стали марки AISI316L (как наиболее часто используемой в 3Д печати нержавеющей стали) диаметром 8 мм и высотой 15 мм со скругленными краями для снижения эффекта повышения плотности тока на краю образца. Обработка велась в цилиндрической ячейке в условиях принудительной конвекции. Эффективность полировки рассчитывалась как процент уменьшения шероховатости по параметру Ra (выраженной в мкм.) после обработки по сравнению с начальной шероховатостью, отнесенный к изменению массы при обработке в миллиграммах. Именно с учетом эффективности и проводилась оптимизация параметров обработки.

В исследовании показана зависимость эффективности полировки от таких параметров как глубина погружения образца, напряжение обработки и концентрация электролита, а также температура обработки. Также можно сделать выводы о влиянии величины начальной шероховатости на эффективность обработки (при увеличении начальной шероховатости эффективность увеличивается), и следствием этого уменьшающуюся эффективность обработки от времени полировки.

Список литературы:

1. Куликов И.С. // Современные проблемы железнодорожного транспорта : сборник трудов по результатам международной интернет-конференции. Т. 2. / ред. К.А. Сергеев. 2019. С. 8–14.
2. Новиков В.И., Попов А.И., Тюхтяев М.И., Зейдан М.Н. // Металлообработка. 2011. № 1(61). С. 13–15.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 24-29-00716.

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД СПЕКТРО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ АНТРАХИНОН-БРОМАТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Спешиллов И.О., Чикин Д.В., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
vanya-speshilov@ya.ru

Проточные редокс-батареи (ПРБ) запасают электроэнергию, используя электрохимические реакции в жидких электролитах. Ярким представителем технологии является полностью ванадиевая ПРБ, распространению которой препятствуют растущие цены на ванадий. Альтернативой могут стать широко исследуемые органические электролиты. Среди них особенно выделяются антрахинон дисульфокислоты благодаря их сравнительно хорошей растворимости и быстрой кинетике реакций [1]. В паре с бромным катодитом ПРБ на их основе демонстрируют максимальную мощность 1 Вт см² и эффективность по энергии 88 % [2].

В данной работе представлен новый накопитель энергии на основе броматного католита и анолита из смеси разных сульфопроизводных антрахинона, полученной в результате химической реакции антрахинона с олеумом. Использование такой смеси позволяет снизить стоимость электролита при сохранении ключевых показателей энергоёмкости и мощности [3]. Кроме того, замена католита на кислый броматный раствор позволяет контролировать содержание коррозионно-активного брома путем подбора оптимального состава. Для мониторинга работы антрахинон-броматной батареи был разработан комбинированный метод спектро-потенциометрического *in situ* контроля за составами электролитов. С помощью УФ-видимой спектроскопии определяли концентрации образующегося Br₂ в катодите и хингидронных комплексов в анолите. Методом циклической вольтамперометрии по значению предельного диффузионного тока регистрировали концентрацию бромид-ионов. Концентрацию бромат-ионов определяли по разнице исходной концентрации и установленных концентраций других компонентов.

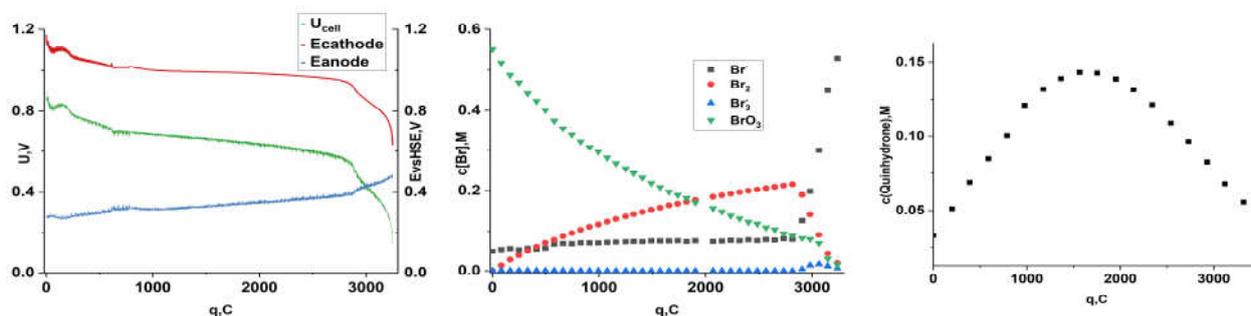


Рис.1. Изменение напряжения ячейки, потенциалов электродов, а также концентраций компонентов электролита в процессе разряда антрахинон-броматной батареи током 250 мА см⁻².

С помощью комбинированного спектро-потенциометрического метода удаётся установить профили концентраций бром-содержащих соединений и хингидронных комплексов в зависимости от состояния заряда батареи, а также установить полуэлемент, лимитирующий разряд антрахинон-броматной батареи.

Список литературы:

1. Huskinson B. et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // Nature. 2014. Vol. 505, № 7482. P. 195–198.
2. Chen Q. et al. A quinone-bromide flow battery with 1 W/cm² power density // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163, № 1. P. A5010–A5013.
3. Petrov M. et al. Mixture of anthraquinone sulfo-derivatives as an inexpensive organic flow battery negolyte: optimization of battery cell // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12, № 10. P. 912.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30029 (Ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/en/project/21-73-30029/>).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РЕСУРС СИСТЕМЫ ПИТАНИЯ БПЛА БЛИЖНЕГО ДЕЙСТВИЯ В УСЛОВИЯХ СВО

Степанов С.В., Нечаев А.В., Волков С.С., Меркушов Ю.Н.

Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

volkovstst@mail.ru

Целью данной работы являлось определение условий экономичного расходования и повышение энергетического ресурса работы беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) ближнего действия. По комплексу военно-технических требований в качестве силовой установки для БПЛА ближнего действия оказался наиболее соответствующим бесколлекторный электрический двигатель постоянного тока с аккумуляторной батареей. Бесшумная в сравнении с двигателем внутреннего сгорания силовая установка предопределяет новые функциональные возможности, что в целом выделяет электрические бпла в отдельный вид летательных аппаратов и по техническим характеристикам, и по назначению. Это подтверждается практикой применения их в условиях специальной военной операции. Непрерывность линий противостояния на больших расстояниях и близость противодействующих сторон по всей длине обуславливают большое число разнообразных задач на малом радиусе действия.

Основными особенностями электрических БПЛА являются широкий диапазон по масс-габаритным параметрам вплоть до уровня микроэлектромеханических систем, бесшумность, маневренность, управляемость. Ограниченность энергетического ресурса электрических летательных аппаратов зарядовой емкостью аккумуляторной батареи детерминирует в качестве главного направления развития повышение удельной зарядоотдачи аккумуляторов, а также адаптацию конструкций разновидностей аппаратов к функциональным задачам. Эксперименты, анализ литературы и практика эксплуатации электрических БПЛА показали, что наиболее перспективными для питания двигателей постоянного тока являются литий-ионные аккумуляторные батареи. В настоящее время на большинстве электрических бпла применяются литий-ионные батареи «Lilon» или литий-полимерные типы аккумуляторных батарей «LiPO» [1]. Необычный импульсный режим эксплуатации и непрерывные изменения ориентации аппарата отрицательно сказывается и на двигателе и на аккумуляторной батарее [2]. Для повышения устойчивости в различных слоях атмосферы (на высотах до 4000 м) и надежности пуска электрического двигателя БПЛА целесообразно использовать батареи на основе состава соединений лития: литий/дисульфат железа (LiFeS_2), литий-диоксид марганца (LiMnO_2), тионилхлорид лития (LiSOCl_2) и металлический оксид лития. Они позволяют обеспечить более лучшие надежность и эксплуатационные характеристики. Такие батареи обладают наиболее высокими емкостями и удельными энергиями среди всех литиевых батарей, что позволяет улучшить масс-габаритные характеристики летательных аппаратов. Эти батареи также имеют низкую годовую скорость саморазряда (для некоторых типов элементов она составляет менее 1% в год), что обеспечивает бесшумную работу при высоких нагрузках. Они обладают улучшенными характеристиками при низких температурах и после хранения хранения до 15 лет. Таким образом, использование АКБ на базе первичного химического состава лития позволит улучшить характеристики летательного аппарата на 10-15% и содержать летательный аппарат в постоянной готовности.

Список литературы

1. Аппарат беспилотный летательный Т5МЭ. Руководство по эксплуатации Т5МЭ. 000000 РЭ. – Казань: АО «Эникс», 2014. С. 157.
2. Павлович А.В., Щекунских В.О., Свищо В.С. // Сборник докладов и статей по материалам II научно-практической конференции «Перспективы развития и применения комплексов с беспилотными летательными аппаратами» / Коломна: 924 ГЦ БпА МО РФ, 2017. – 337 с.

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

Сумников С. В.¹, Васин Р. Н.¹, Пономарева О. Ю.¹, Донец М. Е.¹,
Бобриков И. А.², Самойлова Н. Ю.¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Российская Федерация

² CIC Energigune - Centre for Cooperative Research on Alternative Energies, 01510 Vitoria-Gasteiz, Spain

sumnikov@nf.jinr.ru

Дифракционные эксперименты, проводимые в реальном времени, позволяют исследовать не только фазовые состояния материала, но и фазовые переходы и их динамику при внешних воздействиях. Такой подход стал популярным в исследованиях металл-ионных аккумуляторов, так как позволяет проследить изменение кристаллической структуры и микроструктуры катодных и анодных материалов в процессе их работы. Для исследований применяются различные типы коротковолнового излучения: рентгеновское, синхротронное и тепловые нейтроны. В виду особенностей каждого типа излучения, применяются различные модельные ячейки. В настоящем докладе будут представлены результаты исследований катодных материалов для натриевых [1] и литиевых [2] аккумуляторов и разработанные модельные ячейки. Эксперименты были выполнены на лабораторном рентгеновском дифрактометре и нейтронном Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), расположенном на реакторе ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна). Дифрактометр ФДВР – уникальный прибор, специально ориентированный на исследования, проводимые в реальном времени, и может работать в двух режимах - в режиме высокой светосилы и в режиме высокого разрешения. Первый режим применяется для *in situ* исследований фазовых переходов в электродных материалах в процессе заряда-разряда аккумулятора и дает хорошее временное разрешение на уровне нескольких минут. Режим высокого разрешения позволяет расшифровать сложную кристаллическую структуру в многофазном состоянии. В докладе будет рассказано о возможностях представленных установок и особенностях постановки экспериментов.

Список литературы:

1. N. Yu. Samoylova, I. A. Bobrikov, I. Razanau, S. V. Sumnikov, R. N. Vasin, E. A. Korneeva, O. Yu. Ponomareva, U. Novikau, “Peculiarities of charge-discharge processes in Prussian white electrodes with different level of dehydration” *Journal of Alloys and Compounds* 983 (2024) 173849
2. I. A. Bobrikov, N. Yu. Samoylova, O. Yu. Ivanshina, R. N. Vasin, S.V. Sumnikov, K. A. Kornieieva, A. M. Balagurov, “Abnormal phase-separated state of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ in the first charge: effect of electrode compaction” *Electrochimica Acta* 265 (2018) P726.

ЗАРЯДООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Тазина Т.В.¹, Волков С.С.²

¹Рязанский государственный медицинский университет, Рязань, Россия

²Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Рязань, Россия
tazina@inbox.ru

Целью данной работы являлось изучение физико-химических процессов на межфазных границах металлов и растворов электролитов в различных сочетаниях: металл-металл, металл-электролит, электролит-электролит. Работа направлена на изучение зарядообменных процессов на границах автономных жидких сред в биологических жидких средах и мягких тканях. Технологические жидкие среды, как правило, изотропные по составу, бесструктурные до молекулярного уровня состава раствора электролита и гомогенные по свойствам в целом. Заметно усложняют изучение растворов процессы сольватации, гидратации, существенно изменяющие подвижность сольватированных ионов [1]. Это явление критично проявляется в гальванических источниках энергии уменьшением токоотдачи при понижении температуры. Повышение токоотдачи осуществляется методом подбора состава добавок в раствор электролита без выяснения причин уменьшения плотности тока. Таким методом расширен диапазон работоспособности свинцово-кислотных аккумуляторных батарей с -18°C до -40°C . На токоотдачу в гальванических элементах влияет еще и зарядообменные процессы на границах электрод-электролит [2]. Наряду с предполагаемыми электрохимическими реакциями на поверхности электрода особенно в контакте с жидкой средой происходят еще большее число процессов, влияющих на токопрохождение через границу раздела: адсорбция по меньшей мере в пяти видах, десорбция, миграция, нейтрализация, ионизация, гибридные химические реакции [3]. С точки зрения энергетического состояния в целом наиболее существенными являются как результат всех процессов изменение зарядового состояния атомов и их движение. Биологические ткани, жидкости, тела, среды, растворы (обобщенно - объекты) принципиально отличаются от технологических жидких сред негомогенностью. В структурном смысле, по строению они состоят из микро (меза, макро) объектов, физические процессы по движению масс и зарядов в которых принципиально отличаются друг от друга в каждый момент времени, а взаимодействие между ними протекают детерминированно. Наиболее выразительной и энергетически устойчивой биоструктурной единицей является клетка, оболочка которой служит регулятором обменных процессов по составу и зарядовому состоянию [4]. С увеличением размерности имеются, особенно в тканях, различные фракталы и на меза- и на макро уровне, представляющие по различию свойств разные фазы, разделенные мембранными биорегуляторами движений атомов и зарядов, а также распространения электрических сигналов в виде токов смещения. Для наглядности можно отметить, что клетки и составные фракталы тканей и жидкостей разных органов допированы разного типа микроэлементами, разных концентраций, разной заряженности [4]. Они являются регуляторами движения зарядов, играют большую роль межклеточном и межфрактальном обмене. По автономности и энергетической устойчивости выделяются отдельные виды тканей, способных существовать даже вне общего организма. Макроаналогом разделительных биоинтерфейсов являются межфазные границы металлов и электролитов, на примере которых изучаются биопроцессы в данной работе. Состояние биожидкостей, проходящих через мембраны и контактирующие с ними несут информацию о внутриклеточных и внутрифрактальных процессах.

Список литературы

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. 527с.
2. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1982. 260 с.
3. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. 488 с.
4. Ченцов Ю. С. Введение в клеточную биологию. – М.: Академкнига, 2004. 495 с.

ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ: ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА

Тесакова М.В., Долинина Е.С., Боков А.С., Павлова Н.С., Парфенюк В.И.

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

mvt@isc-ras.ru

Благодаря уникальности физико-химических свойств порфирины используются в различных областях, начиная от искусственного фотосинтеза, фотовольтаических устройств, окислительного катализа, сенсоров, до нелинейной оптики и наноматериалов для фотодинамической терапии рака и фотоинактивации микроорганизмов. Физико-химические свойства порфиринов, главным образом, определяются наличием функциональных заместителей на периферии макрогетероцикла. Для использования порфиринов во многих выше перечисленных областях применения необходимо нанести тонкую пленку вещества на проводящую подложку. Модификация электродных поверхностей проводящими полипорфиринами, нанесенными электрохимическим методом, позволяет получить более устойчивые покрытия, чем слои, осажденные адсорбционными методами.

В настоящей работе представлены результаты исследования проводящих свойств полипорфириновых пленок, полученных электрохимическим методом. В качестве мономеров использовали замещенные тетрафенилпорфирины с различными заместителями в фенильном кольце: 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин и 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирин. Электрополимеризацию проводили из растворов порфиринов в этаноле. Для полученных полипорфириновых пленок проведено комплексное исследование их свойств, особое внимание уделено исследованию полупроводниковых свойств материалов. Полупроводниковые свойства определяли по значению оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанной на основании электронных спектров поглощения пленок. Определение оптической ширины запрещенной зоны проводилось на основе анализа спектра поглощения пленок вблизи длинноволнового края поглощения в координатах Таука.

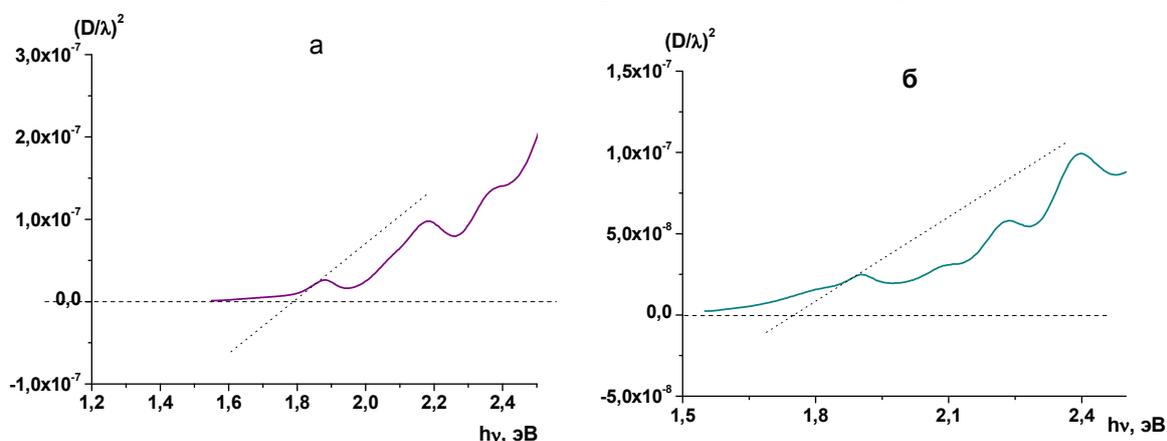


Рис. 1. Спектральные зависимости поглощения полипорфириновой пленки вблизи края поглощения в координатах Таука: а – поли- $H_2T(4-NH_2Ph)P$, б - поли- $H_2T(4-OHPh)P$.

Чем меньше полученное значение ширины запрещенной зоны, тем выше проводимость пленки. Для пленки поли- $H_2T(4-NH_2Ph)P$ получено значение оптической ширины запрещенной зоны $1,79 \pm 0,05$ эВ, для поли- $H_2T(4-OHPh)P$ – $1,71 \pm 0,05$ эВ. Установлено, что наибольшей проводимостью обладает электрохимически осажденная пленка поли- $H_2T(4-OHPh)P$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00010.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ МЕТАНСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

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

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

Износостойкое хромирование широко применяют при упрочнении и ремонте деталей, изготовлении компонентов двигателей внутреннего сгорания, с целью восстановления изношенных деталей при ремонте оборудования и пр. Наличие микропор и сетки трещин в хромовом покрытии позволяют впитывать и удерживать смазочные материалы в узлах трения. Сульфатные электролиты, которые наиболее широко используются для твёрдого хромирования, характеризуются низким выходом по току (11–13%) и не обеспечивают образование микропористых покрытий.

Для повышения рассеивающей и кроющей способности электролита, а также для образования микропор и сетки микротрещин, в литературе рекомендуется использовать соли алкилсульфокислот.

Исследования были направлены на изучение влияния солей моно-, ди-, триметансульфоновой кислоты на свойства покрытий и характеристики электролита.

Установлено, что введение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{CH}_2$ и $\text{Na}_3\text{S}_3\text{O}_9\text{CH}$ в электролит хромирования приводит к увеличению ВТ приблизительно на 4–5% в рабочем диапазоне плотностей тока от 30 до 70 А/дм². Добавление в качестве катализатора соли NaSO_3CH_3 практически не влияет на выход по току.

При изучении влияния добавки-катализатора на кроющую способность было выяснено, что присутствие в электролите $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{CH}_2$ уменьшает кроющую способность с увеличением плотности тока с 30 до 60 А/дм², в то время как кроющая способность стандартного электролита хромирования без добавок-катализаторов в том же диапазоне плотностей возрастает.

Исследуемые добавки оказывают влияние не только на выход по току, но и на структуру хромового покрытия. Добавление NaSO_3CH_3 в стандартный электролит хромирования приводит к значительному изменению рельефа покрытия: от сглаженной мелкокристаллической к структуре с более выраженными кристаллическими зёрнами (дендритами). При введении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{CH}_2$ на отдельных участках поверхности наблюдается увеличение размеров дендритов, а также их разупорядоченность. Добавка $\text{Na}_3\text{S}_3\text{O}_9\text{CH}$ позволяет получать покрытия с мелкокристаллической структурой и сеткой микротрещин.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

Ульянкина А.А., Беличенко Т.А., Молодцова Т.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова, Новочеркасск, Россия
anya-barbashova@yandex.ru

Триоксид вольфрама WO_3 – полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,6–3,5 эВ (в зависимости от его структуры), широко исследуемый в качестве материала для фотоиндуцируемых каталитических процессов. В последние годы актуально направление дизайна WO_3 в наноразмерном состоянии со структурно-морфологическими характеристиками, которые обеспечивают его желаемые химические, оптические и электрические свойства. Направленный синтез WO_3 чаще всего осуществляют физическими и химическими методами с использованием дорогостоящего сырья. Электрохимические методы синтеза, которые соответствуют основным принципам «зеленой» химии, зарекомендовали себя как путь к малоотходному, малотоннажному, высокочистому производству значимых соединений, в том числе материалов для гетерогенного катализа [1]. Варьирование различных переменных (рН электролита, его природа, температура, величина потенциала и тока и др.), влияющих на физико-химические характеристики получаемых материалов, создает условия для управления процессами зарождения и роста кристаллов в приэлектродном слое/объеме электролита. Фундаментальный и практический интерес к электрохимическим методам получения порошков WO_3 связан в том числе с возможностью регенерации вольфрама из различных вольфрамсодержащих отходов [2]. Наноразмерные частицы металлов/оксидов/гидроксидов металлов, полученные с использованием электрохимического подхода «сверху-вниз» из объемных металлических электродов в нестационарных режимах (под действием переменного тока/напряжения) проявляют высокую активность в каталитических процессах.

В работе исследовано поведение W электродов под действием переменного импульсного тока (ПИТ) в условиях, обеспечивающих формирование дисперсных продуктов окисления вольфрама. Определены параметры, варьирование которых позволяет управлять скоростью окисления W и физико-химическими свойствами образующихся продуктов. Показано, что скорость электрохимического окисления W под действием ПИТ в электролитах, обеспечивающих максимальную производительность синтеза (щавелевая кислота, хлорид аммония), растет с увеличением концентрации электролита, плотности тока, приложенного напряжения и изменения асимметрии импульсов ($j_a:j_c$) от полной асимметрии ($j_c=0$, импульсный ток) до полной симметрии ($j_a=j_c$). Определяющая роль смены полярности W электродов заключается в процессе депассивации W электрода и деградации анодной пленки в катодный импульс с формированием дисперсных продуктов. Варьирование состава электролита и его концентрации позволяет получать продукты различного фазового состава (орторомбический $\beta-WO_3 \cdot H_2O$ и моноклинный WO_3 с различной степенью дефектности) в зависимости от соотношения $j_a:j_c$. Увеличение катодного импульса в процессе синтеза WO_3 приводит к изменению параметров его кристаллической решетки. Показана перспективность использования WO_3 в качестве фотоанодных материалов в процессах окисления воды/органических соединений.

Список литературы:

1. Therese G.H.A., Kamath P.V. // Chemistry of Materials. 2000. Т. 12. № 5. С. 1195-1204.
2. Leite J.M.A., Lacerda L.H.d.S., Marciniuk G. и др. // Materials Chemistry and Physics. 2024. Т. 319. С. 129267.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10219.

МНОГОКРАТНЫЙ МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С РАСТВОРЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АНОДА

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

На сегодняшний день нанотехнологии на основе наночастиц металлов (НЧ-М) представляют собой одно из ключевых направлений инновационных разработок и научных исследований. Особый интерес к металлическим наноструктурам связан с уникальными физическими и химическими свойствами этих частиц, а также широким разнообразием их потенциального применения в области катализа, медицины, электроники, биосенсорики, оптики и других. Для масштабного получения НЧ-М, востребованных в современном и будущем промышленном производстве, необходимы способы, на основе которых могут быть созданы энерго- и ресурсосберегающие, а также экологически привлекательные технологии получения НЧ и композитов на их основе.

Синтез металлических наноструктур является очень динамичным и сложным процессом. Каждый существующий способ получения имеет свои преимущества и ограничения. Несмотря на то, что в настоящее время многие разработанные методы достаточно успешны и активно применяются в лабораторных условиях, например, как наиболее эффективный и востребованный в настоящее время метод химического восстановления, исследования в области разработок новых способов получения наночастиц металлов продолжают развиваться для преодоления ограничений у уже существующих методов, их модификации с целью уменьшения энергетических и ресурсных затрат, улучшения экологической составляющей, а также возможности многократного применения используемых систем.

В данной работе мы сообщаем о десятикратном применении одного и того же раствора в метилвиологен-медиаторном электрохимическом синтезе наночастиц серебра (НЧ-Ag) в водной среде с использованием растворимого серебряного анода в присутствии стабилизатора поли(N-винилпирролидона) (ПВП).

Медиатор при десятикратном проведении электросинтезов не расходуется, а результатами электролизом являются преимущественно сферические и эллипсоидные НЧ-Ag, размеры которых с каждым последующим электролизом увеличивались в диапазоне от 26 ± 9 нм до 75 ± 22 нм. Полученные частицы проявляют каталитическую активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия в водной среде, убывающую с увеличением размера получаемых частиц.

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.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА

Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.

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

yaf@isc-ras.ru

Разработка органических электропроводящих материалов является одним из наиболее активно развивающихся направлений в материаловедении [1], поскольку они открывают новые возможности для создания перспективных электронных и оптоэлектронных устройств, таких как солнечные батареи, органические светодиоды и тонкопленочные транзисторы. К одной из основных характеристик электропроводящих материалов относится ширина запрещенной зоны (ШЗЗ), во многом определяющая область его применения. Ширина запрещенной зоны в полупроводниках может варьироваться от нескольких десятых электронвольт до более чем 3 электронвольт, в зависимости от типа полупроводника. Среди органических электропроводящих материалов значительное внимание уделяется порфиринам [2].

Работа направлена на исследования электрофизических свойств пленок на основе 5,10,15,20-тетраakis(4'-гидроксифенил)порфирина, полученных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диметилсульфоксиде. Пленку осаждали на поверхности стеклоуглерода, циклировали в растворе ацетонитрила в интервале потенциалов от -2.00 до $+2.00$ В (рис. 1). В качестве основной величины определяемой из ЦВА была электрохимическая ширина запрещенной зоны пленок на основе 5,10,15,20-тетраakis(4'-гидроксифенил)порфирина.

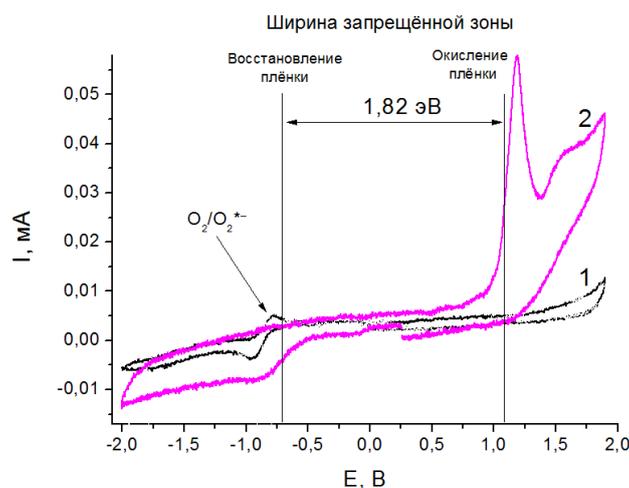


Рис. 1 ЦВА-кривые в ацетонитриле для: 1 - стеклоуглерода; 2 - осажденной на стеклоуглероде полипорфириновой пленки.

Ширину запрещенной зоны рассчитывали по разнице между потенциалами окисления и восстановления пленки. Показано, что ШЗЗ поли-5,10,15,20-тетраakis(4'-гидроксифенил)порфирина близка к 1.82 эВ, что позволяет отнести полученные материалы к среднеполосным полупроводникам.

Список литературы:

1. Buga C.S., Viana, J.C. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(6), p.2001016.
2. Kuzmin S.M., Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 275, p.125214.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00010.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Mn(II, III)-ПОРФИРИНОВ

Чижова Н.В., Лихонина А.Е., Тесакова М.В., Мамардашвили Н.Ж., Парфенюк В.И.

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

mvt@isc-ras.ru

Хорошо известно, что порфирины, благодаря их уникальной молекулярной структуре, являются электроактивными веществами. Общий механизм одноэлектронного окисления и восстановления порфиринов определяется их структурой и стереохимией [1, 2]. В неводных средах порфирины и металлопорфирины, могут окисляться в одноэлектронном процессе переноса электрона и дают π -катион-радикалы и дикатионы или восстанавливаются в одноэлектронном процессе с образованием π -анион-радикалов и дианионов [3]. В некоторых металлопорфиринах центральный металл также может быть окисленным или восстановленным. Известно, что способность порфиринов к переносу электронов определяются наличием и природой заместителей на периферии порфиринового кольца

Влияние атомов фтора и хлора в фенильных и пиррольных кольцах комплексов марганца: Mn(III)TPP, пентафтор замещенного Mn(III)TPPF₂₀ и пергалогенированного – MnTPPCl₈F₂₀ на окислительно-восстановительные свойства было исследовано с помощью электрохимического метода. Исследование электрохимических свойств и определение потенциалов red/ox процессов полученных порфиринов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе дихлорметана (ДХМ). Из анализа ЦВА определены потенциалы red/ox процессов. Все потенциалы определялись относительно насыщенного каломельного электрода.

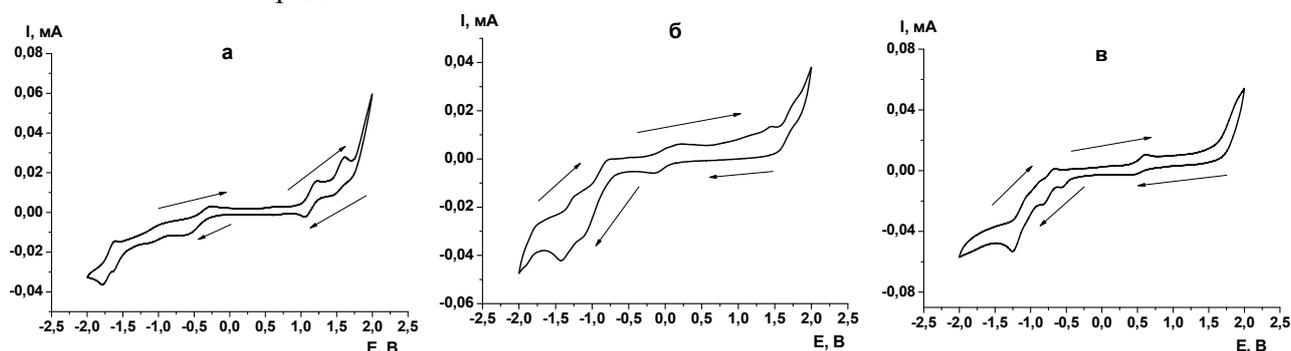


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы растворов комплексов марганца в CH₂Cl₂: а – Mn(III)TPP, б – Mn(III)TPPF₂₀, с – MnTPPCl₈F₂₀.

Электрохимические исследования показали, что введение атомов фтора и хлора в молекулы исследуемых комплексов обуславливают тенденцию к смещению окислительно-восстановительных потенциалов (E_{red/ox}) в сторону положительных значений и повышению способности порфиринов к восстановлению по сравнению с незамещенным Mn(III)-тетрафенилпорфирином. Галогенирование фенильных и пиррольных колец марганец тетрафенилпорфирина приводит к снижению их способности к окислению.

1. Dolphin D. (ed). The Porphyrins. NY: Academic Press, - 1978. V.5. 548 p.

2. Тесакова М.В., Попов И.А., Шейнин В.Б., Семейкин А.С., Парфенюк В.И., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. №2. С. 152.

3. Kadish K.M., Morrison M.M. // Journal of the American Chemical Society. 1976. V. 26, 3326-3328.

ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ АНОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Чупахина Е.А., Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Степанова К.В.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

chelen@petsu.ru

Технологии создания защитных покрытий, как правило, предусматривают предварительное формирование пористого оксидного слоя на алюминии или его сплавах с последующим адсорбирующим окрашиванием в органических красителях или электрохимическим окрашиванием (ЭХО) в растворах минеральных солей. Традиционные способы окрашивания для литейных сплавов, как правило, неэффективны. Для получения цветных покрытий в этом случае ограничиваются обычно интегральным окрашиванием в процессе анодирования [1]. Целью настоящей работы является обобщение результатов изучения особенностей формирования, структуры и коррозионной стойкости защитно-декоративных покрытий на поверхности деформируемых и литейных алюминиевых сплавов. Исследовались образцы деформируемых сплавов АМг5 и АМг6, а также литейного экспериментального сплава (ЭС), исходным сырьем для которого являлась стружка сплава АМг6. Анодирование проводилось при постоянной плотности тока (j_a) с использованием термостатируемой двухэлектродной ячейки. Кинетические зависимости напряжения от времени, $U_a(t)$, регистрировались электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряженным с компьютером. ЭХО в черный цвет анодированных образцов сплавов осуществлялось в растворе $2\%CuSO_4+2\%MgSO_4+0.6\%H_2SO_4$ на переменном напряжении $U \approx (10-12V)$ в течение 5–30 мин с последующей тщательной промывкой [2]. Образцы после анодирования, а также после анодирования и ЭХО подвергались гидротермальной обработке (ГТО) – кипячению в дистиллированной воде в течение 30 мин. В процессе выбора оптимального состава электролита для анодирования исходили из требования универсальности, т.е. возможности его использования для всех исследованных сплавов, как деформируемых АМг5 и АМг6, так и образцов литейного ЭС. Морфология поверхности образцов изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для оценки коррозионной стойкости покрытий применяли метод выдержки образцов при комнатной температуре в испытательном растворе в течение определенного времени (ГОСТ 9.031-74).

На основе полученных результатов предложена универсальная технология толстослойного анодирования, применимая для нанесения защитно-декоративных покрытий на поверхность как деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Mg, так и литейного экспериментального сплава. Выявлено, что в процессе анодирования в универсальном электролите получены достаточно толстые - от 30 до 70 мкм в зависимости от времени анодирования интегрально окрашенные в темно-серый цвет покрытия. Показано, что несмотря на различия в микроструктуре поверхности деформируемых и литейного сплавов, покрытия обладают необходимой коррозионной стойкостью, и могут применяться в условиях, соответствующих ГОСТу 9.031-74.

Список литературы:

- 1.Томашов Н.Д., Тюкина Н.М., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М., Машиностроение, 1968.- 156 с.
- 2.Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Оськин К.И., Степанова К.В., Шульга А.М. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. №7. С. 34–44.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ ОЛОВО-ЦИНК

Шеханов Р.Ф., Фрякин А.А.

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

Электролитический сплав олово-цинк обладает более высокими защитными свойствами по сравнению с цинком в условиях значительной влажности и при перепадах температуры [1]. Индивидуальное оловянное покрытие является весьма пористым и поскольку, по отношению к стали является катодным, может защищать сталь только при условии отсутствия пор в покрытии. Индивидуальное цинковое покрытие является защитным покрытием и является анодным по отношению к стали, однако, ввиду активности цинка быстро растворяется с образованием основных солей. Покрытие сплавом цинк-олово позволяет сохранить анодный характер защиты стали от атмосферной коррозии, а также уменьшить пористость покрытия, что приводит к усилению коррозионной стойкости сплава.

Электролитические сплавы олово-цинк с содержанием цинка 15-20 ат.% осаждали из оксалатно-аммонийных электролитов. Покрытие являлось анодным по отношению к стали. Покрытия сплавами олово-цинк с содержанием цинка 15-20 ат. %, осажденные из оксалатно-аммонийных электролитов, превосходят по коррозионной стойкости покрытия аналогичными сплавами с содержанием цинка от 20 до 30%, полученные из пирофосфатных электролитов [2]. Причиной повышенной коррозионной стойкости покрытий, осажденных из оксалатно-аммонийных электролитов, является низкая их пористость по сравнению с аналогичными сплавами, полученными из пирофосфатных электролитов.

Наиболее светлые и равномерные покрытия из оксалатно-аммонийных электролитов были получены при повышенной температуре 50 °С, в интервале катодных плотностей тока 0,25-1,0 А/дм². Режим осаждения из пирофосфатных электролитов: температура 50-65 °С, 0,5-1,0 А/дм². Установлено, что при повышении температуры из всех изученных электролитов содержание олова в сплаве увеличивалось. В связи с этим, представленные в литературе составы пирофосфатных электролитов, с заявленным составом покрытия с содержанием цинка 20-30%, в реальности содержат меньшее количество цинка 10-20 ат.%. В качестве добавки в состав оксалатно-аммонийных электролитов использовали препарат ОС-20 для улучшения структуры покрытия сплавом олово-цинк. Кроме того, предложенные оксалатно-аммонийные электролиты являются в два раза менее концентрированными по соли комплексообразователя по сравнению с пирофосфатными электролитами и, следовательно, имеют меньшую стоимость при приготовлении раствора.

Литература:

1. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов / П.М. Вячеславов. - Л.: Машиностроение, 1986. - 112 с.
2. Гальванотехника: справ. изд. / Ф.Ф. Ажогин [и др.] - М.: Металлургия, 1987. - 736 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГУБЧАТОГО ТИТАНА

Яковлева Н.М., Степанова К.В., Шульга А.М., Кокатев А.Н., Дмитриев И.Н.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

nmyakov@petrsu.ru

Для получения различного типа оксидных покрытий на вентиляльных металлах и сплавах (Al, Ti, Zr и др.) широко используют электрохимическое анодирование (ЭА). Варьируя параметры процесса ЭА, такие как состав, концентрация и температура электролита, величина напряжения/тока, продолжительность анодирования, можно направленно создавать анодные оксидные покрытия (АОП) с различной морфологией и атомной структурой. При ЭА компактного Ti во фторсодержащих электролитах могут быть получены самоорганизованные нанотрубчатые оксидные покрытия. Также при особых условиях анодирования формируются оксидные покрытия, в которых рентгеноаморфная нанотрубчатая оксидная матрица включает микроконусные образования анатаза. Представляет интерес формирование АОП на поверхности частиц пористых порошковых материалов из губчатого титана (ППМ ГТ), поскольку при этом значительно возрастает удельная поверхность образца и химическая активность по сравнению с АОП на компактных металлах. Исследование анодного структурирования поверхности микрочастиц ППМ ГТ является весьма актуальной задачей, открывая перспективы расширения спектра функциональных применений порошковых материалов. В данной работе обобщаются результаты комплексного изучения процесса ЭА ППМ ГТ в водном фторсодержащем электролите. Объектами исследования являлись образцы пористых порошковых материалов из губчатого титана марки ТПП [1-3]. Анодирование проводилось в течение 1ч в ячейке с танталовым катодом и платиновым противозлектродом в водном фторсодержащем электролите 10% H₂SO₄ + 0.15% HF в гальваностатическом режиме (ГСР) при комнатной температуре электролита и постоянной плотности тока (j_m), в интервале 200-1890 (мА/г). Подробно методика подготовки образцов и их анодирования описана в работах [1-3]. Морфология поверхности изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) оценивался элементный состав. Изучение особенностей роста и структуры АОП, формируемой на поверхности образцов ППМ ГТ показало, что если при значении тока $j_m \approx 200$ мА/г происходит образование самоорганизованной рентгеноаморфной TiO₂, характеризуемой наличием регулярно расположенных пор/трубок нанометрового диаметра, то использование значений тока $j_m > 200$ мА/г приводит к появлению в составе аморфной титаноксидной матрицы наноструктурированных «шишкоподобных» микроконусов α -TiO₂ с диаметрами оснований от 0.5 до 3.0 мкм и высотой до 4.0 мкм, неравномерно располагающихся на всей поверхности. Установлено, что для формирования стабильной совокупности микронаноструктур α -TiO₂, включенных в самоорганизованную нанопористую/нанотрубчатую оксидную матрицу, рекомендуется выполнение анодирования образцов ППМ ГТ при $j_m = 1000-1300$ мА/г. Полученные покрытия на поверхности пористых материалов из спеченных порошков губчатого титана, с высокой удельной поверхностью и иерархической микронаноструктурой, перспективны для фотокаталитической очистки окружающей среды, модификации порошковых матриц композитных покрытий, при изготовлении биоактивных порошковых имплантатов.

Список литературы

1. Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., Толстик В.Е., Шелухина А.И., Шульга А.М. // Журнал технической физики. 2018.Т. 88. Вып. 9. С. 1377–1383.
2. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Лукиянчук И.В., Степанова К.В., Кокатев А.Н. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума, 7–9 апреля. Минск, 2021. В 2 ч. Ч. 2. Минск: Издательство Белорусская наука; 2021. с. 421–429.
3. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Лукиянчук И.В., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Чубиева Е. С.// Конденс. среды и межфаз. гр. 2022.Т. 24 (4).С. 572–583.

МЕТИЛВИОЛОГЕН-МЕДИАТОРНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

Янилкин В.В.^а, Фазлеева Р.Р.^а, Насретдинова Г.Р.^а, Димиев А.М.^б

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет

Казань, Россия

yanilkin@iopc.ru

Наноконпозиты графена с наночастицами металлов благодаря уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая термическая и химическая стабильность, большая площадь поверхности, высокая электропроводность и превосходные механические свойства имеют большой потенциал для применения в различных современных отраслях науки и промышленности. Наиболее перспективными направлениями использования наноконпозитов являются создание устройств для хранения и преобразования энергии, таких как литий-ионные батареи, суперконденсаторы, топливные и солнечные элементы, в качестве катализаторов и материалов электродов. Графен является достаточно дорогим материалом, поскольку для его получения используют трудоемкие и энергозатратные методы. Одним из простых и доступных способов получения графеновых структур является метод химического окисления-восстановления, заключающийся в воздействии сильных окислителей на графит с последующим восстановлением образующегося оксида графена (ОГ). Именно таким способом нами был получен ОГ. При этом получается восстановленный оксид графена (ВОГ), который по своим характеристикам и свойствам отличается от классического графена. Задача исследователей состоит в том, чтобы восстановить ОГ полностью и получить ВОГ максимально близкий к графену. ОГ может быть восстановлен различными способами, в том числе электрохимическим. Преимуществами данного способа являются: 1) возможность мониторинга и управления процессом восстановления; 2) в качестве восстановителя выступает электрический ток, поэтому загрязнение продукта восстанавливающим агентом и его окисленной формы не происходит; 3) при осуществлении электросинтеза в водной среде побочным продуктом анодного окисления является кислород, что позволяет отнести этот способ к методам «зеленой» химии. В литературе представлены работы по электрохимическому восстановлению ОГ на поверхности электрода. При таком способе получения неизбежно включение коллоидных частиц ОГ в осадок электрохимически восстановленного оксида графена (ЭВОГ). К тому же из-за ограничения зоны реакции поверхностью электрода данный способ трудно масштабируем и не подходит для массового производства наноконпозита. Мы предлагаем новый электрохимический способ эффективного и экологически привлекательного получения графена в водной среде при комнатной температуре с использованием медиаторов. При медиаторном электросинтезе восстановление ОГ будет происходить не на электроде, а в объеме раствора, что позволит избежать недостатки электросинтеза на электроде и эффективно получать высоковосстановленный оксид графена.

В качестве медиаторов могут быть применены разные соединения, мы на сегодняшний день использовали метилвиологен. При этом в результате потенциостатического препаративного электролиза получили практически чистый графен, что подтверждается результатами сопоставительного термогравиметрического анализа.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF HETEROCYCLIC POLYAZINES AND THEIR NANACOMPOSITES BASED ON CARBON NANOMATERIALS

**Pisarevskaya E.Yu.¹, Ozkan S.Zh.², Petrov V.A.², Efimov O.N.³,
Karpacheva G.P.²**

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

elena_pisarevska@bk.ru

For the first time, nanocomposites (NCs) have been obtained from unsubstituted polyazines - polyphenothiazine (PPTA), polyphenoxazine (PPOA), and carbon nanomaterials (CNMs). Reduced graphene oxide (RGO), single- and multi-walled carbon nanotubes (SWCNTs and MWCNTs) were used as CNMs. NCs were synthesized from solutions of polymers in DMF containing CNMs, followed by removal of the solvent. CV of polymers and their NCs were recorded in 1M H₂SO₄ on planar electrodes (SPCE), for which purpose ethanol suspensions of polymers and NCs were applied to them and dried. From Fig. 1 it is clear that the CV of PPTA and its NC are characterized by significantly higher currents for the same electrode surface areas and film deposition methods. This fact is consistent with the lower conductivity of PPOA compared to PPTA. It can be seen that CNM improves the reversibility of CV.

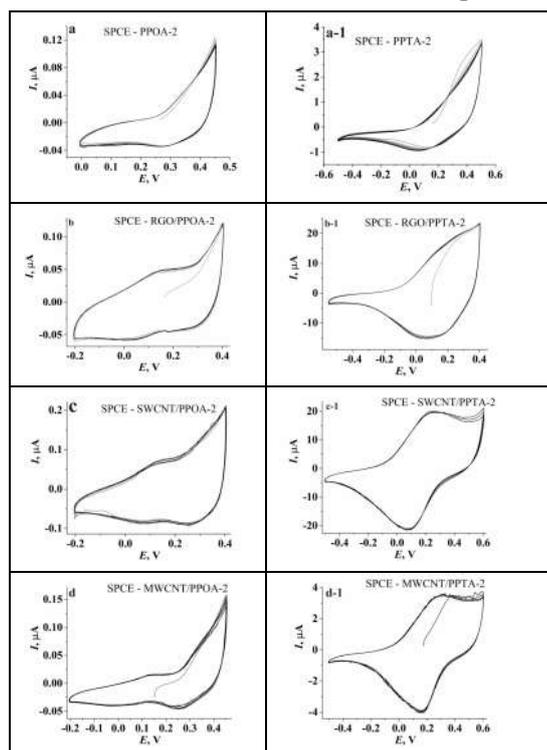


Fig. 1. Electrochemical behavior of PPOA compared to PPTA.

References:

1. Pisarevskaya E.Yu., Ozkan S.Zh., Petrov V.A., Efimov O.N., Karpacheva G.P. // Mater. Chem. Phys. 2024. V. 312. No 128668.

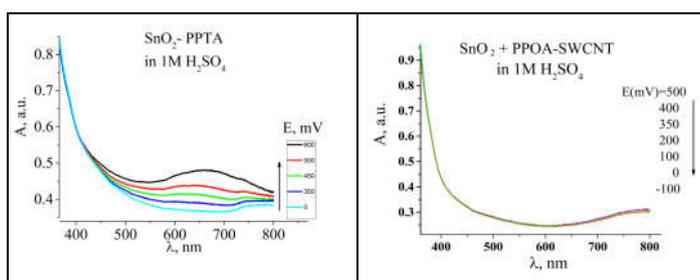


Fig. 2. Electronic absorption spectra of conductive glasses coated with PPTA (a) and SWCNT/PPOA (b) in 1M H₂SO₄ at different potentials.

An electrochromic effect was detected for PPTA and its NC (Fig. 2).

Also, both polymers and their NCs exhibit electrocatalytic behavior, as demonstrated by the ferro/ferricyanide redox transition on SPCE coated with PPOA, PPTA or their NCs in a 0.01 M solution K₃[Fe(CN)₆] в 1M H₂SO₄.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТА 1-БУТИЛ-4-МЕТИЛПИРИДИНИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
shcherbakov.v.v@muctr.ru

В интервале температур 10 – 70°C измерена удельная электропроводность (ЭП) κ концентрированных растворов ионной жидкости (ИЖ) тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния в диметилформамиде (ДМФА). При повышении молярной концентрации c удельная ЭП κ растворов ИЖ в ДМФА проходит через максимум. С ростом температуры увеличивается максимальная при данной температуре величина удельной ЭП κ_{\max} раствора ИЖ в ДМФА и происходит смещение отвечающей ей концентрации c_{\max} вправо – в сторону более высоких концентраций. В исследуемом интервале температур максимум удельной ЭП наблюдается в интервале концентраций 1,2 – 1,8 моль/л. Для всех растворов определены величины κ_{\max} , c_{\max} и рассчитаны значения нормированной ЭП κ/κ_{\max} и нормированной концентрации c/c_{\max} . Проанализирована зависимость нормированной ЭП κ/κ_{\max} от нормированной концентрации c/c_{\max} . Установлено, что в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ все 136 значений нормированной ЭП укладываются на единую кривую.

Во всем исследованном интервале концентраций и температур рассчитана энергия активации удельной ЭП E_k . Величина E_k уменьшается при повышении температуры и возрастает с ростом концентрации ИЖ. Энергия активации удельной ЭП E_k слабо зависит от температуры и концентрации в относительно разбавленных растворах (при $c < 1,2$ моль/л, т.е. слева от концентрационного максимума ЭП) и резко уменьшается с ростом температуры при $c > 1,2$ моль/л. В концентрированных растворах (при $c > 1,2$ моль/л) наблюдается также резкое повышение E_k с ростом концентрации. Различный характер влияния температуры и концентрации на удельную ЭП κ и её энергию активации E_k растворов ИЖ в ДМФА связан, по-видимому, со структурой этих растворов. В относительно разбавленных растворах (слева от концентрационного максимума удельной ЭП), структура растворов определяется структурой растворителя (ДМФА), а в концентрированных (справа от κ_{\max}) – структурой самой ионной жидкости. В переходной области (в районе максимума удельной ЭП), т.е. в области концентраций 1,2 – 1,8 М происходит переход от структуры ДМФА к структуре чистой ИЖ.

Для всех растворов построены и проанализированы зависимости удельной ЭП κ от предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП κ_{∞} растворителя (предельная ВЧ ЭП растворителя равна отношению абсолютной диэлектрической проницаемости ϵ ДМФА к времени дипольной диэлектрической релаксации τ). В относительно разбавленных растворах (в интервале концентраций 0,1 – 1,0 М) прямые $\kappa - \kappa_{\infty}$ проходят через начало координат, т.е. при повышении температуры удельная ЭП раствора ИЖ возрастает прямо пропорционально величине предельной ВЧ ЭП растворителя (ДМФА). На основании анализа зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$ рассчитаны сольватные числа ионов N ИЖ в ДМФА. Установлено, что при повышении концентрации от 0,1 до 1,0 моль/л величины N уменьшаются от 2,9 до 1,3. Для более концентрированных растворов ($c > 1,0$ моль/л) не представляется возможным оценить сольватные числа ионов N , поскольку невозможно построить проходящие через начало координат зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$. Для построения таких зависимостей требуются величины κ_{∞} концентрированных растворов ИЖ в ДМФА. Для расчета этих величин необходимы диэлектрические характеристики (ϵ и τ) концентрированных растворов ИЖ в ДМФА, которые отсутствуют в опубликованной в настоящее время литературе.

МОРФОЛОГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ЧАСТИЦАМИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Бобров М.Н., Гусева О.О.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

mikh-bobrov@ya.ru

Медь широко применяется в разнообразных сферах промышленного производства, включая электронную промышленность и производство печатных плат благодаря своим уникальным свойствам. Зачастую, использование чистых медных гальванических покрытий в качестве самостоятельных имеет ограничения. В связи с этим в последнее время развиваются технологии получения покрытий из электролитов-суспензий, позволяющие значительно улучшить эксплуатационные и функциональные свойства за счет включения в состав покрытий частиц разнообразной природы. Такие покрытия называют композиционные электрохимические покрытия (КЭП).

В настоящей работе исследовали медное КЭП, полученное из стандартного сернокислого электролита меднения в соответствии с составом по ГОСТ 9.305 (карта 34, состав 3). В качестве дисперсных частиц был использован порошок дисульфида молибдена с размерами частиц порядка 5 мкм. Данный материал используется в промышленности в качестве сухого смазочного материала, а также зарекомендовал себя в качестве смазочного материала при получении КЭП на основе никеля, серебра и железа с улучшенными антифрикционными свойствами. В рамках настоящей работы выяснено, что наилучший внешний вид и свойства характеризуют покрытия с концентрацией дисульфида молибдена в электролите от 5,0 до 10,0 г/дм³. Получение покрытий проводили при двух видах перемешивания электролита: ультразвуковом и механическом.

Морфологию полученных покрытий оценивали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3. По результатам СЭМ показано, что механическое перемешивание способствует более равномерному включению частиц дисульфида молибдена в структуру медного осадка. Полученная структура медных КЭП в основном определяется слоистой структурой включаемого в покрытие дисульфида молибдена. Определение процента включения частиц дисперсной фазы в структуру покрытия осуществляли в реальном времени в живом окне сканирования СЭМ в программном обеспечении Esseence с использованием интегрированного энергодисперсионного спектрометра (ЭДС).

Оценку антифрикционных свойств покрытий проводили трибометрическим способом с использованием стального шарика диаметром 6 мм под нагрузкой 1Н и линейной скоростью 0,05 см/сек на трибометре G75IB001EN-A ТНТ. Показано, что коэффициент трения для покрытия с концентрацией дисульфида молибдена в электролите 5 г/дм³ снизился в 2 раза по сравнению с чистой электролитической медью, что подтверждает улучшение антифрикционных свойств для полученных КЭП.

Список литературы:

1. Stefanescu, I. Aspects regarding self lubricating composite coatings / I. Stefanescu, G. Chirita // The Annals of University «Dunarea de jos» of galai facicle VII, Tribology. – 2003. – P. 129-132.
2. Афанасьев, Е. А. Упрочнение и восстановление деталей машин электроосажденными композиционными покрытиями на основе железа с применением дисульфида молибдена. // Дисс. на соиск. уч. степ. канд. технич. наук / Афанасьев Евгений Андреевич; Юго-Западный государственный университет. - Курск, 2015. – 172 с.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ МЕМБРАН

Бобров М.Н., Печенкина Е.С., Печенкина Т.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

mikh-bobrov@ya.ru

Изучение свойств ионообменных мембран в присутствии поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) и многозарядных катионов переходных металлов важно для прогнозирования их поведения при электродиализе сточных вод гальванического производства.

Исследование зависимостей электропроводности от влагосодержания, полученных путем постепенного обезвоживания мембран в контролируемых условиях [1], показало, что присутствие дисульфонафталиновой кислоты (ДСНК) в исследуемых растворах не оказывает существенного влияния на максимальное влагосодержание гомогенной перфторуглеродной мембраны МФ-4СК. В то время как для гетерогенных мембран наблюдается снижение максимального влагосодержания, причем независимо от природы катиона равновесного раствора это снижение составляет 35-40%.

Для мембраны МФ-4СК анион ДСНК является коионом и этим объясняется отсутствие его влияния на характеристики этой мембраны. Наблюдаемое влияние ДСНК на характеристики катионообменной полистирольной мембраны МК-40 может быть связано с необменным поглощением ДСНК вследствие сродства ароматической матрицы к ароматическому аниону.

Влагосодержание анионообменных мембран и их электропроводность в присутствии ДСНК существенно снижаются. Наибольший эффект наблюдается для образцов, уравновешенных с растворами хлорида меди, что, по-видимому, связано со спецификой взаимодействия ионов меди с сульфогруппами анионов ДСНК.

Обработка зависимостей в области средних влагосодержаний, проведенная по уравнению перколяционной теории показала, что насыщение углеводородных мембран ДСНК приводит к увеличению значения параметра t перколяционной модели, выходящему за рамки допустимого теоретического интервала $1,6 \pm 0,4$ [1]. Полученные результаты могут быть связаны с тем, что мембранные системы с органическими ионами лишь частично подчиняются представлениям теории перколяции, т.к. внедрение органических ионов подобно увеличению содержания инертного компонента, которое изменяет топологию проводящих путей.

Таким образом, можно заключить, что крупные малогидратированные ароматические анионы ДСНК могут поглощаться как обменно, так и за счет сродства с ароматической полимерной матрицей мембраны, а это приводит к дегидратации мембран, изменению структуры проводящих путей и к снижению электропроводности.

Список литературы:

1. Березина, Н. П. Перколяционные эффекты в ионообменных материалах / Н. П. Березина, Л. В. Карпенко // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 6. – С. 749-757.

ЦВЕТНОЕ ДЕКОРАТИВНОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЯДА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Галанин С.И., Лебедева Т.В., Юсупов Д.М., Юсупов Д.М.
Костромской государственный университет, Кострома. Россия
sgalanin@mail.ru

Первые опыты использования анодированного титана в ювелирных украшениях относятся к началу 1970-х годов. В последние годы наметился существенный рост популярности ювелирно-художественных изделий с применением титановых сплавов. Титан достаточно широко используется зарубежными и отечественными ювелирными брендами как в эксклюзивных ювелирных изделиях, так и в бижутерии.

На поверхности титана и его сплавов возможно формирование цветных декоративных конверсионных покрытий электрохимической, химической обработкой и термообработкой. Но только электрохимическая анодная обработка позволяет создавать конверсионные покрытия широкой цветовой гаммы. Покрытия формируются в электролитах различного состава. Наибольшее распространение получили водные растворы кислот и солей. При этом цвет покрытий зависит от состава сплава, состава электролита, режимов электролиза. Чередование последовательности цветов для каждой пары «металл – электролит» индивидуально, причём цвет изменяется уже при незначительном изменении величины анодного потенциала. Однако в научной литературе отсутствуют систематические технологические рекомендации по формированию покрытий на конкретных сплавах в конкретных электролитах. Поэтому предприятия, выпускающие изделия с использованием различных сплавов титана, при смене сплава сталкиваются с необходимостью проведения соответствующих экспериментальных исследований для определения режимов электролиза для получения покрытия необходимого цвета.

Покрытия формировались на поверхности следующих сплавов: титан технический ВТ1-0, ОТ4, ВТ20. Обработка проводилась в водных растворах 20 % $C_6H_8O_7$, 20 % $NaHCO_3$, 20 % H_2SO_4 . В связи с тем, что в условиях образования конверсионной пленки сопротивление ванны достаточно велико, то контроль за процессом производился не по плотности тока, а по напряжению на ванне. Напряжение на ванне изменялось ступенчато и составляло 7, 14, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 В. Продолжительность обработки на каждом напряжении 1, 5, 10 мин. Значения RGB сформированных цветных покрытий определялись по стандартной методике с помощью интернетресурса [1].

Выявлено изменение значения RGB цвета покрытий в зависимости от напряжения на ванне, состава сплава титана и состава электролита.

На поверхности каждого сплава происходит формирование покрытий уникального цвета при изменении режимов электролиза.

С увеличением процентного содержания примесей в составе сплава титана увеличивается насыщенность цвета формируемых конверсионных покрытий.

При определенных режимах в различных электролитах наблюдается цветовая зональность покрытий, сформированных на поверхности различных сплавов.

Шероховатость поверхности значительно влияет на цвет формируемого покрытия. С ростом шероховатости интенсивность окраски возрастает.

Определены технологические режимы формирования цветных конверсионных покрытий на поверхности ряда титановых сплавов, что позволяет с успехом использовать данную технологию при изготовлении ювелирно-художественных изделий.

Результаты проведённых исследований позволяют заложить основу создания атласа цветов анодированной поверхности ряда сплавов на основе титана.

Список литературы

1. Декоративное анодирование поверхности титана / С. И. Галанин, Т. В. Лебедева, Д. М. Юсупов, Д. М. Юсупов // Технологии и качество. 2023. № 4(62). С. 24–30.

ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕКОРАТИВНЫХ ЗОЛОТЫХ И РОДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ СТИЛОГАЛЬВАНИКОЙ

Галанин С.И., Шорохов С.А.

Костромской государственный университет, Кострома. Россия
sgalanin@mail.ru; s.shorokhov@bk.ru

Стилогальваника является широко распространённой технологией формирования локальных гальванических покрытий в ювелирной промышленности в качестве альтернативы нанесения таких покрытий в ваннах. Но формируемые при этом покрытия обладают меньшей толщиной, чем при обычном гальваническом нанесении. Для реализации процесса необходим блок питания с повышенным напряжением (25...40 В), специальные электролиты и стилоустройство (гальванокарандаш) со сменными наконечниками (фиберстержнями), способными удерживать электролит за счет капиллярного эффекта [1]. Форма поверхности под металлические покрытия может быть различной – от простых линий и точек до более сложных узоров и рисунков. Причём поверхность может быть сложнопрофилированной. Процесс стилогальваники изучен недостаточно, стабильное получение необходимых цветов покрытий вызывает определенные технологические трудности.

Рассмотрены дизайнерские, декоративные и технологические особенности формирования локальных гальванических покрытий жёлтым и красным золотом, белым и чёрным родием с использованием стилогальваники. Использовались следующие электролиты: для жёлтого золочения Gold Plating GR18M; для красного золочения WIEL AND Rhodinet teredgold bath Artikel – 3010100402 with 20g Au/I; для белого родирования LEGOR Rhodium Pen Plating RH2PS SOLUTION 2G/100ML WHITE COLOR; для чёрного родирования LEGOR Rhodium Pen Plating RH2RB SOLUTION 2G/100ML BLACK COLOR.

Экспериментально определены цвета покрытий, формируемых на специально подготовленных поверхностях при различных технологических параметрах. Цвет определялся методом прямого сканирования. Подробно методика изложена в [2].

Показана существенная зависимость оттенков цвета покрытий в модели RGB от толщины, свойств поверхности подложки, режимов и технологических особенностей формирования покрытий и последующей их обработки. Показано, что процесс локального нанесения металлических покрытий с помощью стилогальваники по сравнению с гальваническим нанесением покрытий в ваннах более многофакторный, существенно зависит от квалификации оператора, качества подготовки исходной поверхности, последующих операций обработки сформированных покрытий. Толщины формируемых в результате стилогальваники покрытий значительно меньше, чем при традиционном процессе в ваннах, что приводит к значительному влиянию цвета подложки на цвет формируемых покрытий.

К недостаткам стилогальваники также можно отнести достаточно быстрое загрязнение электролита, необходимость его постоянной очистки и фильтрации, необходимость работы при повышенном напряжении источника питания по причине высокого локального омического сопротивления межэлектродного промежутка.

Отмеченные особенности необходимо учитывать при разработке технологических процессов локального формирования гальванических покрытий с использованием стилогальваники, особенно с целью воспроизведения разработанного дизайна в конкретных ювелирно-художественных изделиях.

Список литературы

1. Галанин С. И., Арнольди Н. М., Зезин Р. Б. Технология ювелирного производства / под общ. ред. Ю. А. Василенко. М. : СПМ-Индустрия, 2017. 511 с.
2. Галанин С. И., Сакина Ю. Е. Формирование локальных декоративных золотых и родиевых покрытий стилогальваникой // Технологии и качество. 2023. № 4(62). С. 36–42.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ $KCl-K_2SiF_6$ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ЦИРКОНА

Гевел Т.А.¹, Гориков Л.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

¹Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28

В природе цирконий чаще всего встречается в виде ортосиликата циркония, входящего в состав природного циркона. Также существует форма оксида, присутствующая в составе природного баделита, на долю которого приходится не более 3-5% мировых запасов циркония. Основная трудность в переработке циркона является его вскрытие и последующая очистка. Одним из предложенных способов вскрытия циркона являются жидкосолевые системы такие как: $KCl-K_2SiF_6$, $KCl-KF$, $KCl-K_2CO_3-K_2SiF_6$ [1].

Исследование электрохимической кинетики производили при помощи циклической вольтамперометрии, производили осаждение в гальваностатическом режиме, а исследование полученных осадков производили методами рентгенофазового анализа, а также электронно-сканирующей микроскопии.

На рисунке 1 представлена наиболее представительные вольтамперограмма полученная при скорости развёртки 0,1 В/с.

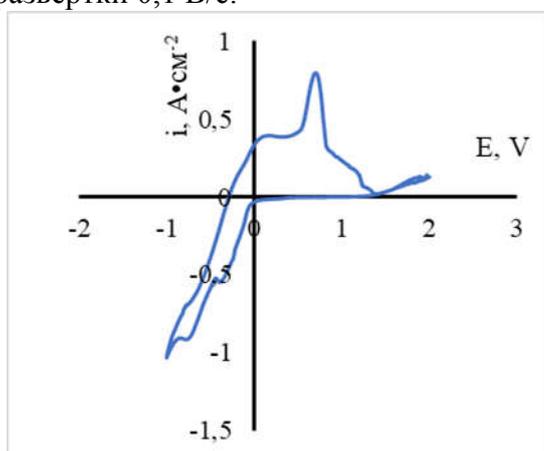


Рисунок 1. Вольтамперограмма полученная при скорости развёртки 0,1 В/с в системе $KCl-K_2SiF_6-ZrSiO_4$ на стеклоуглеродном рабочем электроде.

На представленной вольтамперограмме отчётливо виден рефлекс при потенциале 0,7 в относительно кремниевом, предположительно анодного растворения кремния. В катодной области отчётливые пики не регистрировались, наиболее вероятная причина невозможность достижения условий нестационарной диффузии. Вторым возможным объяснением полученных результатов является большое количество возможных химических реакций на поверхности катодного осадка.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности вскрытия переработки природного циркона в расплаве $KCl-K_2SiF_6$

Список литературы:

1. К. И. Trifonov, I. I. Postnov // *Raspilavy*. – 1996. – No. 5. – P. 76-79.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00361, <https://rscf.ru/project/23-23-00361>.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОФАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ПРИ СООТНОШЕНИИ ВЕЩЕСТВ 1:2 И 1:4 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

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

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

В настоящее время важность исследования биологически активных веществ обусловлена необходимостью выяснения природы различных заболеваний, причиной которых является нарушение содержания этих соединений, в частности дофамина (ДА), в организме человека.

В работе [1] была показана возможность применения кондуктометрического метода для исследования кинетики окисления ДА персульфатом калия (ПК) при соотношении веществ 1:1. В результате этих исследований было установлено, что реакция протекает по первому порядку с энергией активации 63,4 кДж/моль. В продолжении этих исследований в настоящей работе были проведены эксперименты по окислению ДА персульфатом калия при соотношении при соотношении ДА:ПК = 1:2 и 1:4. С этой целью на частоте 5 кГц в интервале температур 15 – 65 °С измерена удельная электропроводность смеси растворов ДА и ПК в процессе протекания реакции окисления при указанном выше соотношении компонентов.

При всех температурах была определена зависимость концентрации c ДА от времени τ и построены графики зависимостей $\ln c - \tau$, по которым был определен порядок реакции и были вычислены константы скорости реакции при соотношении ДА:ПК=1:2 и 1:4, рис. а и рис б. В результате исследований было установлено, что и при соотношении веществ 1:2 и 1:4 взаимодействие веществ описывается уравнением реакции первого порядка и не зависит от соотношения реагирующих веществ.

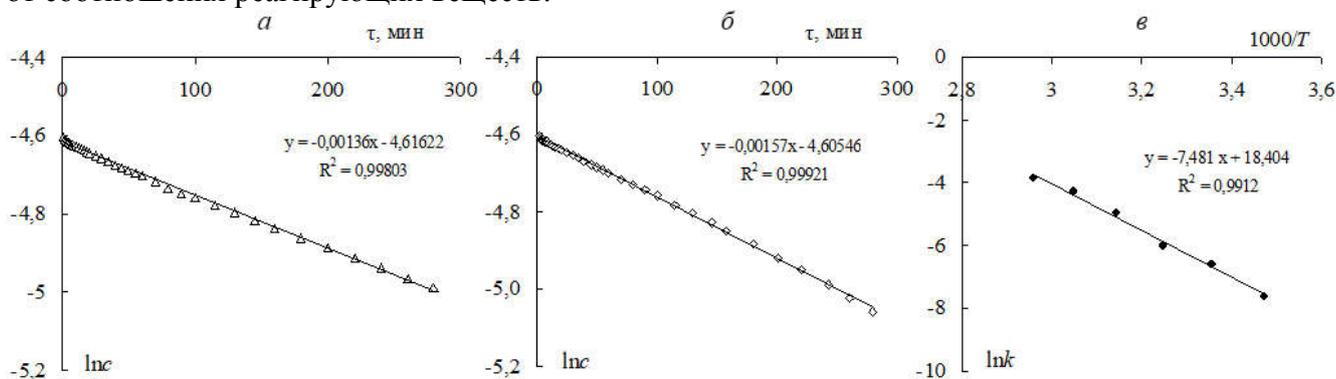


Рис. Зависимость логарифма концентрации $\ln c$ дофамина от времени τ при соотношении ДА:ПК=1:2 (а) и 1:4 (б) при 25°С; зависимость логарифма константы скорости $\ln k$ от обратной абсолютной температуры $1/T$ при соотношении ДА : ПК = 1:2 (в)

Энергия активации E_a исследуемой реакции была определена на основе анализа зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рис. в). При соотношении веществ 1:2 и 1:4 E_a окисления дофамина персульфатом калия E_a оказалась равной соответственно 62,2 и 58,2 кДж/моль. Таким образом, реакция окисления дофамина персульфатом калия протекают в кинетической области как при одинаковом соотношении реагирующих веществ (1:1) [1], так и при избытке окислителя.

1. Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В. //Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: тезисы докл. XI Международной научной конференции (Плес, Ивановская область, 7-11 сентября). 2020. С. 79.

ВЛИЯНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СО-В ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНОЙ ВАННЫ

Готеляк А.В.

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Молдова
alexgotelyak@gmail.com

Процесс электроосаждения в производственных, а также лабораторных условиях ведется в очень отличных друг от друга условиях по объёму ванны, площади поверхности, на которую происходит осаждение. Поддерживаемый параметр (плотность тока) как взаимосвязь между величиной пропускаемого электричества и площадью поверхности не является единственным критически важным; поскольку важную роль играет и соотношение площади поверхности и объема электролита (применительно к индуцированному соосаждению).

В ходе эксперимента сравнивались параметры получаемых поверхностей на площади 1 см^2 и 5 см^2 .

Принципиальным при переходе к масштабному переносу является поддержание постоянного соотношения площади поверхности, на которую осуществляется осаждение и объема электролита. Это наглядно иллюстрируют рис. 1 и рис. 2, из которых видно, что выход по току для различных площадей лежит в диапазоне одной усредненной кривой. А также и микротвердость: соответствующие значения до полировки и после полировки оказываются практически одинаковыми, что является следствием поддержания одинаковой объёмной плотности тока.

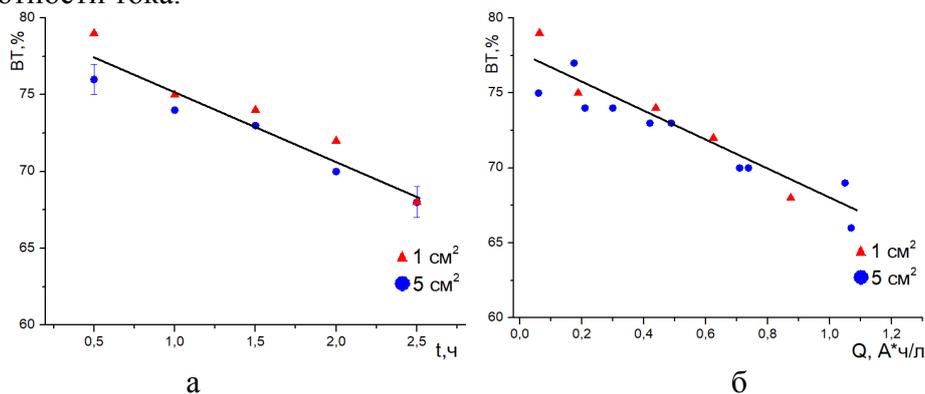


Рис.1. Зависимость ВТ от продолжительности осаждения (а) и от проработки электролита (б) для ОПТ 125 мА/л

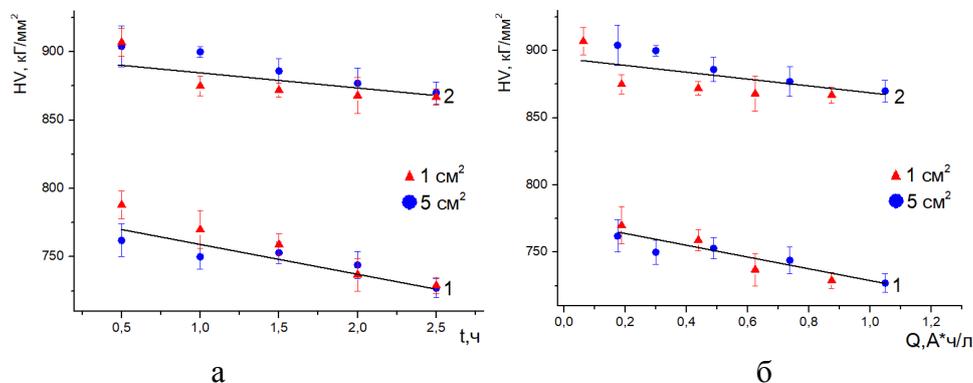


Рис.2. Зависимость микротвердости покрытий при ОПТ 125 мА/л от продолжительности осаждения (а) и от проработки (б); 1 – до полировки, 2 – после полировки.

АНАЛИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Данильчук В.В.

Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко, Тирасполь, Республика Молдова
vik-dani@mail.ru

В работах [1, 2] показано, что электроосаждение покрытий происходит из высокомолекулярных соединений образующихся в электролитах, но точный состав этих комплексов не достаточно изучен. Применение трековых мембран (г. Дубна, Россия) позволяет отделить высокомолекулярные фракции электролита от низкомолекулярных, что позволит оценить размер частиц в этом растворе [2]. Для исследования состава растворов, содержащих высокомолекулярные соединения разработаны специальные методы близкие к методам, применяемым в коллоидной химии при определении размера коллоидных частиц.

Анализ рис. 1 показывает, что скорость микрофльтрации вольфрам-цитратных электролитов соизмерима со средней скоростью фильтрации цельного электролита и составляет 0,77 против 0,79 г/мин соответственно.

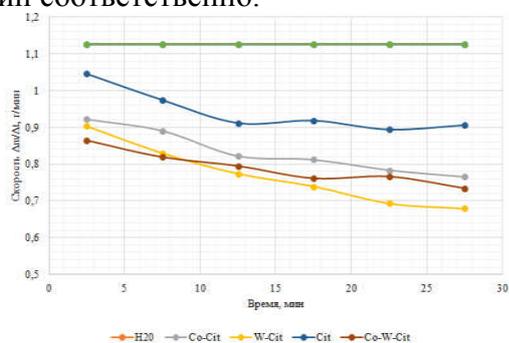


Рис. 1 Скорость микрофльтрации цитратных электролитов через трековую мембрану

Средняя скорость микрофльтрации цитратных электролитов через трековую мембрану зависит от pH, показывает, что скорость микрофльтрации является функцией размера частиц, содержащихся в растворе [3].

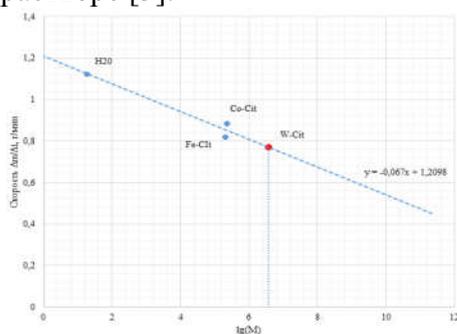


Рис. 2 Зависимость молекулярной массы от средней скорости микрофльтрации электролитов через трековую мембрану

Экстраполяция зависимости скорости микрофльтрации от молекулярной массы позволяет заключить (рис. 2), что молекулярная масса W-Cit комплекса составляет $\approx 3 \times 10^6$.

Микрофльтрация растворов электролитов с использованием трековых мембран может быть предложена косвенным методом оценки молекулярных масс соединений.

1. Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Silkin S.A., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2019. V.55(1). pp. 46–52.

2. Danil'chuk V.V. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. V.57(3). 2021. pp. 287-293.

3. Коробейникова Е.Ю. Гомолигандные и гетеролигандные комплексонаты и дикарбоксилаты железа(III), кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01: защищена 28.10.15. – М., 2015. – 83с.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНО ЛЕГИРОВАННОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}\text{H}_z$

Зайнуллина В.М.^{1,2}, Коротин М.А.²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

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

veronika@ihim.uran.ru, v.zajnullina@yandex.ru

Перспективы практического применения перовскитоподобных оксидов ПМ во многом определяются особенностями их транспортных свойств, которые зависят от типа/набора собственных/примесных атомарных и электронных дефектов структуры. Целью исследования являлось выявление связи состав-электронное строение-свойство скандата лантана, одновременно легированного примесями кобальта, стронция, водорода и кислородной вакансией. Методом когерентного потенциала [1] были изучены изменения электронного спектра LaScO_3 в окрестности энергетической щели (~ 6 эВ) в зависимости от состава многокомпонентно легированного $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}\text{H}_z$ при $y = 0.05$, $0 \leq x \leq 0.30$, $0 \leq z, \delta \leq 0.1$. Для всех кобальт-легированных фаз установлено появление двух новых 'примесных' полос (А и В) в энергетической щели LaScO_3 . Пики А и В сформированы, в основном, $3d$ -состояниями эффективных атомов скандия [$\text{Sc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$] и $2p$ -состояниями атомов кислорода O(1) и O(2) типа. В кислород-дефицитных фазах обнаружено формирование 'вакансионных' состояний у дна зоны проводимости (пики Е и F). Показано, что легирование примесью Co приводит к уменьшению величины энергетической щели в 3 раза в полупроводниках $\text{LaSc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3\text{H}_{0.1}$. Для других составов, при легировании $\text{LaSc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ донорной примесью (кислородной вакансией, атомом водорода) или акцепторной примесью стронция, наблюдали смещение уровня Ферми вглубь пустых/занятых 'примесных' пиков. Инкорпорирование молекул воды и водорода в нестехиометрические кобальт-легированные составы привело, в первом случае к исчезновению пиков 'кислородных вакансий' и полупроводниковому типу проводимости, а во втором случае — к частичному заполнению электронами пустого 'примесного' пика, Рис. 1. Таким образом, появление частично заполненных 'примесных' пиков в энергетической щели LaScO_3 является основной причиной повышения электронной проводимости протонных проводников $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}\text{H}_z$ [2].

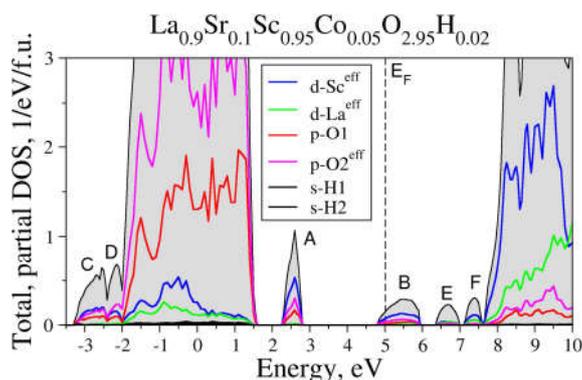


Рисунок 1. Полная (серая область) и парциальные плотности состояний (DOS) скандата $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.95}\text{H}_{0.02}$. Уровень Ферми показан вертикальной штриховой линией.

1. Коротин М., Скориков Н., Зайнуллина В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. V. 94 С. 884; Korotin M., Skorikov N., Anokhin A. // Phys. B. 2017. V. 526. P. 14.
2. Plekhanov M., Kuzmin A., Tropin E., et al. // J. of Power Sources. 2020. V. 449. P. 227476.

ВЛИЯНИЕ ДОНОРОВ ПРОТОНА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ДИРОДАНА И ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

Козырев Ю.Н.¹, Мендкович А.С.¹, Кокорекин В.А.^{1,2}, Лужков В.Б.^{3,4}

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

²Первый МГМУ имени И.М. Сеченова (Сеченовский Университет), Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

asm@free.net

В продолжение систематического исследования [1] механизма генерации тиоцианогена путем электрохимического окисления роданида-аниона в ацетонитриле было изучено влияние доноров протонов как на генерацию, так и на реакционную способность тиоцианогена экспериментальными (циклическая вольтамперометрия, электролиз) и теоретическими методами (численное моделирование, квантово-химические расчеты). При исследовании восстановления тиоцианогена в присутствии уксусной, трифторуксусной и хлорной кислот влияние на процесс восстановления наблюдалось только в случае сильного донора протонов — хлорной кислоты, образующей с тиоцианогеном комплекс с водородной связью, который восстанавливается при более положительных потенциалах (катодный пик c2 на Рис.1). В ряде работ [2,3] присутствуют утверждения, что такого рода комплексы могут ускорять процесс тиоцианирования. Однако, как результаты квантово-химических расчетов (Табл.1), так и полученные экспериментальные данные (Рис.1) не дают оснований полагать, что реакционная способность этого комплекса превышает реакционную способность исходного тиоцианогена.

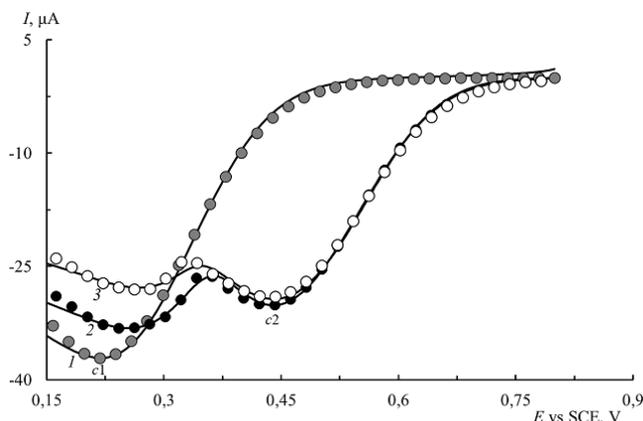


Рис. 1. Экспериментальные (линии) и смоделированный (кружки) ЦВА кривые при скорости развертки потенциала $v = 0.1$ В/с 0.1 М NaClO₄/MeCN 4 мМ раствора тиоцианогена, содержащего (1) 0, (2) 4 мМ раствора HClO₄, (3) 4 мМ HClO₄ and 1 мМ индола.

Табл.1. Энергии реакций тиоцианирования MP2/def2-TZVP (PCM).

Реакция	$\Delta E_{r,s}$, Ккал/моль
	19.4
	15.8

Литература

1. Y. N. Kozyrev, A. S. Mendkovich, V. A. Kokorekin, V. B. Luzhkov, A. I. Rusakov // *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 125501.
2. A. Gitkis, J. Y. Becker // *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 593, p. 29.
3. A. Gitkis, J. Y. Becker // *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 5854.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ИЗОДИРОДАНА И ЕГО РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИИ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ

Козырев Ю.Н.¹, Мендкович А.С.¹, Кокорекин В.А.^{1,2}, Лужков В.Б.^{3,4}

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

²Первый МГМУ имени И.М. Сеченова (Сеченовский Университет), Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

asm@free.net

Электрохимическое окисление изотиоциановой кислоты изучено экспериментальными (циклическая вольтамперометрия, электролиз при контролируемом потенциале) и теоретическими (численное моделирование, квантово-химические расчеты) методами. Впервые установлено, что в отличие от неорганических тиоцианатов, окисление которых приводит к тиоцианогену, электрохимическое окисление изотиоциановой кислоты с высоким выходом приводит к изотиоцианогену (Рис. 1).

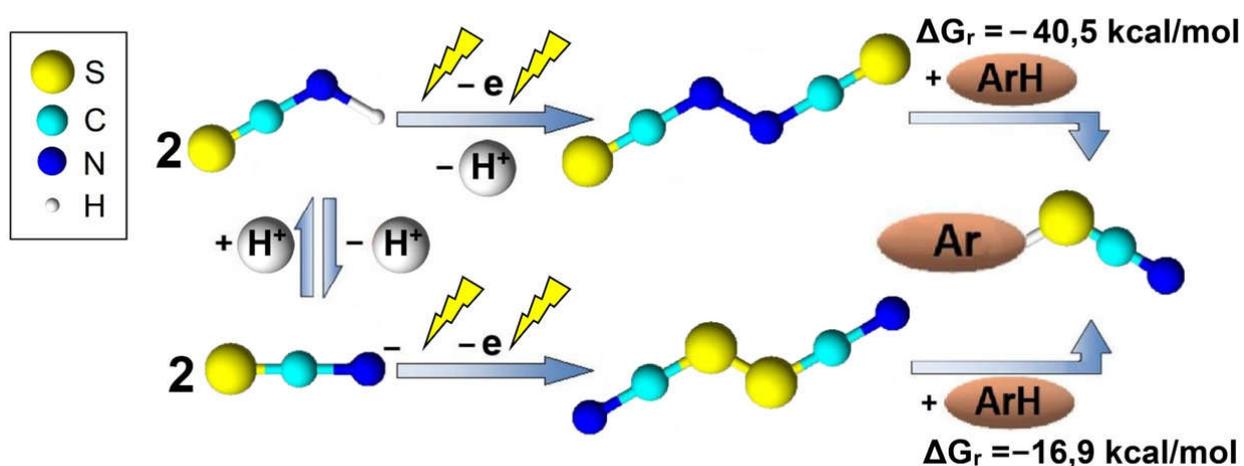


Рис. 1.

Реакция изотиоцианогена с индолом приводит к образованию с выходом 57% 3-тиоцианата индола. Таким образом, изотиоцианоген можно рассматривать как новый, легко генерируемый тиоцианирующий агент.

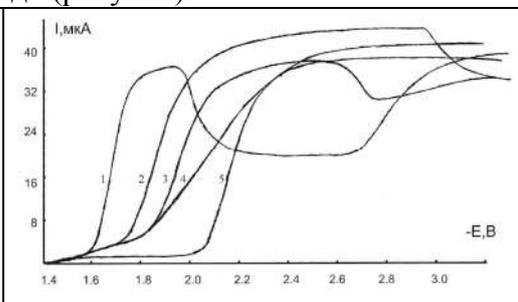
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ В ЩЕЛОЧНОМ НЕЦИАНИСТОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Конарев А.А.

Акционерное общество «НИОПИК», Москва, Россия, konarev.niopik@gmail.com

Для получения блестящих цинковых покрытий в промышленности применяют щелочные цианистые электролиты с органическими добавками, обеспечивающими образование мелкокристаллических и равномерных по толщине осадков металла с высоким выходом по току в широком интервале плотностей тока. Наиболее близкими к цианистым электролитам по производительности и качеству осадков являются цинкатные электролиты с добавками специальных органических соединений и их композиций. Для сравнительной оценки влияния блескообразующих добавок: ГЕК-2, ЦКН-01, полиэтиленполиамин и «Иней», традиционно используемых в щелочном цинковании, на процесс электровосстановления цинка в виде анионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ в щелочном нецианистом электролите использован полярографический метод (рисунок).

Полярографические кривые цинкатного электролита (12.4 г/л ZnO + 70.0 г/л NaOH) в присутствии различных блескообразующих добавок с концентрацией 7.0 мл/л: 1 – без добавки; 2 – полиэтиленполиамин; 3 – ЦКН-01; 4 – ГЕК-2; 5 – «Иней».



Из рисунка видно, что исследованные блескообразующие добавки, являющиеся, как правило, органическими катионами, устраняют торможение реакции электровосстановления анионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ при потенциалах в интервале $-1.9 - -2.7$ В, но по-разному сдвигают процесс в катодную область потенциалов. Так, в присутствии полиэтиленполиамин, ЦКН-01, ГЕК-2 и «Иней» потенциалы полуволны принимают значения соответственно -1.87 В, -1.97 В, -2.05 В и -2.21 В (нас.к.э.), а предельный ток при этом возрастает до уровня, близкого к диффузионному. С наибольшей катодной поляризацией протекает процесс электровосстановления цинкат-анионов с добавками «Иней» и ГЕК-2. Однако полярограмма с добавкой ГЕК-2 отличается меньшим наклоном полярографической кривой по сравнению с исследованными добавками и, вероятно, это связано с образованием более устойчивого комплекса анионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ с катионами полимерной добавки ГЕК-2, и для их разряда требуется большая поляризация электрода [1]. Из данных, полученных на р.к.э., следует, что добавки «Иней» и ГЕК-2 должны обеспечивать качественные осадки цинка из щелочного электролита, что имеет место в производственных условиях. Выход цинка по току в щелочном электролите с добавкой ГЕК-2 с увеличением плотности тока от 1 до 4 А/дм² заметно снижается с 95.5 до 64.2%, а электровосстановление цинка протекает при высокой катодной поляризации (рисунок). Эти два фактора должны приводить к образованию блестящих и равномерных по толщине осадков цинка, что наблюдается на опыте и используется для блестящего цинкования различных изделий. Таким образом, полярографический метод, по-видимому, может быть использован для тестирования блескообразующих органических добавок при разработке и других процессов гальванического осаждения металлов.

1. Торопова В.Ф., Турьян Я.И., Будников Г.К. Электросинтез и механизм органических реакций. М.: Наука, 1973. 292с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОНЦЕНТРАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ ГИДРОКСИДА

Конарев А.А., Данченко Г.В.

Акционерное общество «НИОПИК», Москва, Россия, konarev.niopik@gmail.com

Четвертичные аммониевые гидроксиды, в частности, тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ), используются при производстве электролитов для энергосберегающих устройств, водных растворов при изготовлении печатных плат, жидкокристаллических дисплеев, в качестве чистящей жидкости для полупроводниковых подложек на одном из этапов производства полупроводников, а также в производстве безметалльных проявителей.

Для разработки и реализации отечественной технологии получения концентрата ТМАГ в промышленном масштабе, заключающейся в мембранном электролизе водного раствора тетраметиламмоний хлорида, требуется аналитическое обеспечение как исходного сырья, так и целевого ТМАГ. Последний представляет собой водный раствор ТМАГ с концентрацией от 24,5 до 25,5 %.

Для анализа ТМАГ в реакционных растворах, получаемых в ходе электролиза при его синтезе, а также для анализа ТМАГ при производстве безметалльного проявителя нами разработана кондуктометрическая методика количественного анализа ТМАГ, так как стандартный титриметрический метод требует применения дорогостоящих приборов - автоматических герметичных титраторов импортного производства, исключающих карбонизацию анализируемой пробы при титровании.

Типичная кондуктометрическая кривая титрования ТМАГ 0,1 н раствором соляной кислоты приведена на рисунке, из которого видно, что при титровании раствора ТМАГ соляной кислотой, удельная электропроводность этого раствора до точки эквивалентности резко понижается, так как подвижность OH^- ($\lambda_{\text{OH}^-} = 198,3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ при 25°C) выше подвижности заменяющих их хлорид-ионами ($\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ при 25°C). Избыток титранта вызывает резкое повышение величины удельной электропроводности раствора ($\lambda_{\text{H}^+} = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ при 25°C). По полученным экспериментальным данным строят прямолинейные участки кривой кондуктометрического титрования в координатах χ (мкСм/см) - V (мл). Первый линейный участок описывается уравнением $\chi_1 = -b_1V + C_1$, а второй – $\chi_2 = b_2V - C_2$. Точка пересечения этих прямых является точкой эквивалентности (ТЭ) титрования, которая определяется решением этих уравнений при $\chi_1 = \chi_2$, что увеличивает точность её определения, а, следовательно, точность определения концентрации ТМАГ в водном растворе.

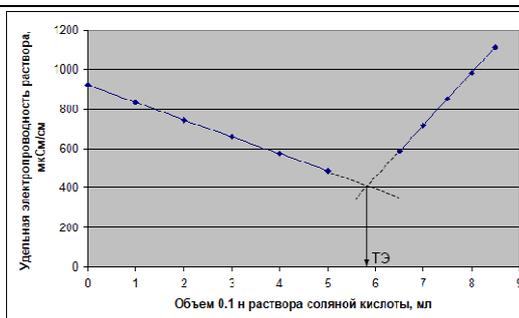
Расчет содержания ТМАГ в образцах растворов проводят по формуле :

$$C (\%) = (0,009115 \times K \times V_{\text{HCl}} \times 100) / g,$$

где С – концентрация ТМАГ в анализируемом растворе, % ;

g –навеска анализируемого раствора ТМАГ, г; V_{HCl} – объем 0.1 н раствора соляной кислоты, пошедший на титрование образца раствора ТМАГ, мл; 0,009115 г, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора соляной кислоты, г;

K – поправочный коэффициент 0,1 н раствора соляной кислоты .



Кондуктометрическая кривая титрования раствора ТМАГ 0,1 н раствором соляной кислоты .

ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Конарев А.А.

Акционерное общество «НИОПИК», Россия, г. Москва, konarev.niopik@gmail.com

Основными задачами химической технологии являются: синтез, выделение из реакционных растворов и очистка химических продуктов. Особенно этот вопрос актуален в синтезе фармацевтических субстанций и биопрепаратов. Электромембранные технологии – электросинтез и электродиализ – являются более эффективными и экономичными по сравнению с традиционными методами очистки и выделения целевых продуктов из реакционных растворов, как безреагентные технологии.

Более 20 лет в ОАО «Фармстандарт-Лексредства» использовали электродиализную технологию очистки реакционных масс таурина от неорганических солей (сульфата (18%) и сульфита (3-4%) натрия) и непрореагированной исходной аминоэтилсерной кислоты, что создавало экологически безопасное производство субстанции. Другим примером использования электродиализа в промышленном масштабе в течение 10 лет является его применение в производстве туберкулинов (биологически активная фракция белков, выделенная из культурального фильтрата возбудителя туберкулеза) на Курской биофабрике. Использование этой технологии позволило интенсифицировать процесс обессоливания растворов туберкулинов (вместо 48-50 часов по существующей технологии – диализа через сосисочную оболочку, процесс электродиализа протекает за 2-4 часа), сократить количество сточных вод в 18-20 раз, повысить качество целевого продукта. Внедрение электродиализа растворов частично занейтрализованной октакарбоновой кислоты фталоцианина кобальта на Опытном заводе АО «НИОПИК» позволило механизировать и существенно интенсифицировать процесс очистки (4,5-12 часов против 250-270 часов по обычной технологии), обеспечивая при этом необходимое качество препарата, а также улучшить условия труда за счет механизации процесса. Дорогостоящий гидрохлорид 5-аминолевулиновой кислоты (АЛК), используемый в медицине для фотодиагностики и фотодинамической терапии злокачественных опухолей, также успешно нами выделялся из производственных отходов электродиализом в условиях опытного производства. Кроме того, электродиализная технология, разработанная нами, успешно применялась для очистки реакционных растворов полиэтиленгликолевого эфира хитозана, используемого в медицине и косметике, от гидроксида и ацетата натрия.

С использованием мембранного электросинтеза разработан целый ряд технологий получения важнейших химических продуктов: аминок-кислоты, *o*-дианизидинсульфата, метаниловой кислоты, препарата «Оксикобаламин-лио» и др. Впервые в России разработано и создано в АО «НИОПИК» высокотехнологичное опытно-промышленное производство концентрата тетраметиламмония гидроксида (4-5 т/год) с мембранным электролизером фильтр-прессной конструкции и на его основе производство безметалльного проявителя ПП-051МС, широко применяемых в современной микроэлектронике.

Таким образом, наш опыт многолетнего опытного и промышленного использования электромембранной технологии в производствах различных химических продуктов и, в частности, субстанций для лекарственных средств и биопрепаратов показывает перспективность и высокую эффективность такого технического подхода для решения актуального вопроса синтеза и выделения из получаемых реакционных растворов фармацевтических продуктов, приводящего к созданию более экономичных, экологически безопасных и интенсифицированных технологических процессов.

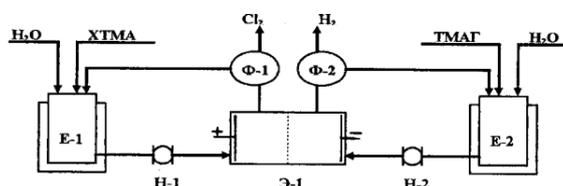
ХИМИЧЕСКАЯ СХЕМА СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

Конарев А.А.

Акционерное общество «НИОПИК», Россия, г. Москва, konarev.niopik@gmail.com

Переход к производству интегральных схем (ИС) с нанометровыми топологическими нормами требует освоения новых материалов и повышения их уровня качества. Одной из наиболее важных технологических операций производства ИС является фотолитографический процесс формирования рельефных покрытий на функциональных поверхностях подложек для ИС, в котором используется безметалльный проявитель. В качестве исходного сырья для производства безметалльных проявителей фоторезистов используется концентрат тетраметиламмония гидроксида с концентрацией от 24,5 до 25,5%.

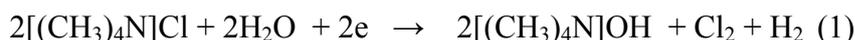
Блок-схема макета установки синтеза ТМАГ мембранным электролизом растворов хлорида тетраметиламмония представлена на рисунке.



Блок-схема синтеза концентрата ТМАГ мембранным электролизом водных растворов хлорида тетраметиламмония:

Э-1 – мембранный электролизер; E-1 – термостатируемая промежуточная емкость с рубашкой для исходного раствора хлорида тетраметиламмония; E-2 – термостатируемая промежуточная емкость с рубашкой для целевого раствора ТМАГ; Н-1 – насос для циркуляции раствора хлорида тетраметиламмония; Н-2 – насос для циркуляции раствора ТМАГ; Ф-1 – фазоразделитель для отделения хлора и кислорода от анолита; Ф-2 – фазоразделитель для отделения водорода от католита.

При получении концентрата ТМАГ мембранным электролизом водных растворов хлорида тетраметиламмония протекает суммарная реакция:



При подаче постоянного напряжения на электролизер на аноде протекает основная электрохимическая реакция: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ (2), а на катоде – $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (3). При этом в объеме католита образуется целевой тетраметиламмония гидроксид в результате селективного переноса катионов тетраметиламмония через катионообменную мембрану по реакции:



Наряду с основной реакцией – образованием хлора (2) на аноде образуется побочный продукт – кислород (до 20 %) по реакции: $\text{H}_3\text{O}^+ - 4e \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 3\text{H}^+$, а в объеме анолита хлор подвергается гидролизу: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$. В результате этого создается коррозионно-агрессивная среда при эксплуатации катионообменных мембран и анодов. В связи с этим к катионообменным мембранам и анодам, применяемым при получении концентрата ТМАГ, предъявляются жесткие требования по химической стойкости в этих условиях электролиза. Поэтому для получения концентрата ТМАГ из хлорида тетраметиламмония используются исключительно дорастоящие перфторированные катионообменные мембраны типов Нафион (США) и Флемион (Япония).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Кубкин Д.Д., Чернышова О.В.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
daniil.kubkin@yandex.ru

Серебро характеризуется высокими значениями электропроводности, отражательной способности, химически устойчиво в щелочах и в большинстве органических кислот. Именно поэтому серебрение используют в электротехнической и радиоэлектронной промышленности при создании функциональных покрытий, обладающих высокой электропроводностью и стабильной величиной переходного сопротивления в местах контактов.

До недавнего времени предприятия, использующие гальванические процессы получения покрытий были ориентированы на зарубежных поставщиков как гальванического оборудования, так и расходных материалов. Поэтому проблема импортозамещения расходных материалов в сочетании с их использованием на имеющемся импортном оборудовании стоит особенно остро.

В результате проведенных исследований предложен нецианистый электролит серебрения, обеспечивающий получение мелкокристаллических покрытий с высокой адгезионной и отражающей способностью (рис.1) для гальванической линии серебрения (ОТОМЕС, Италия).

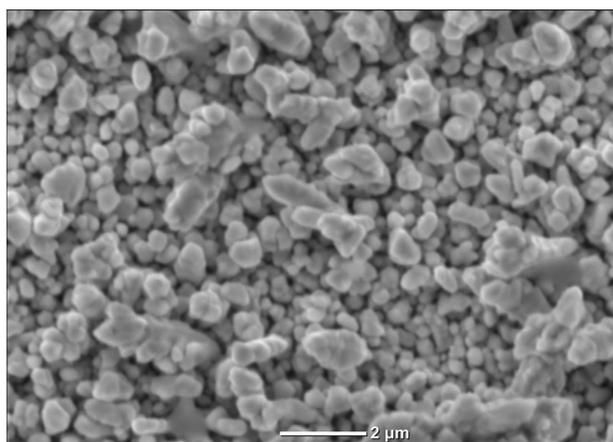


Рисунок 1. Поверхность серебряного покрытия, полученная с помощью РЭМ

Определены оптимальные условия электрохимического процесса серебрения медной проволоки толщиной 0,1-0,9 мм – температура, скорость перемешивания электролита/скорость подачи проволоки, плотность тока, соотношение площадей катода и анода, обеспечивающие получение серебряных покрытий толщиной от 3 до 20 мкм.

Предложены условия проведения процесса для получения блестящих серебряных покрытий.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (RF2296.61321X0010, N°075-15-2021-689 от 01.09.2021)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ РЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Анохин А.С., Левчук О.М., Леонтьев В.Г.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Российской Академии Наук, Москва, Россия

olyakolya@mail.ru

Рений и его соединения имеют первоочередную важность в обеспечении военной безопасности Российской Федерации. Наибольшая степень рециклирования рения из техногенных отходов в настоящее время достигается путем переработки W-Re-содержащих суперсплавов на никелевой основе, при этом технологический процесс часто включает извлечение компонентов из сплавов W-Re [1, 2]. Стоит отметить, что электрохимические методы успешно применяются при рециркуляции рения из металлических отходов и имеют высокую эффективность, обеспечивая наиболее бережное природопользование. Необходимость сопоставления процессов электрохимического растворения рения в растворах карбоната аммония под действием постоянного и синусоидального переменного тока промышленной частоты обусловила предмет исследований настоящей работы. Изучено влияние плотности тока $0,5 \div 2,0$ А/см², температуры $20 \div 50$ °С и концентрации карбоната аммония $0,5 \div 1,0$ М. Определены условия максимальной скорости растворения рения под действием постоянного и переменного тока, отвечающие плотности тока $2,0$ А/см², концентрации карбоната аммония $1,0$ М и температуре 50 °С. Установлено, что применение постоянного тока позволяет втрое увеличить скорость растворения рения (до ~ 2000 мг/см²ч) по сравнению с использованием переменного тока и вызывает рост выхода по току с ~ 70 до ~ 100 %, а также двукратное снижение удельного расхода электроэнергии (до ~ 8 кВт·ч/кг) в сопоставимых условиях. Таким образом, электрохимическое растворение металлических отходов рения рекомендуется проводить под действием постоянного тока, что гарантирует высокую скорость процесса при максимальном выходе по току и минимальном расходе электроэнергии.

Методом циклической вольтамперометрии (импульсный потенциостат-гальваностат "Р-45Х") изучен процесс растворения рения под действием переменного тока в указанных выше интервалах варьирования параметров процесса и установлено отсутствие пассивации рениевого электрода в течении анодного полупериода тока. Важно отметить, что при исследовании электрохимического поведения вольфрама в аналогичных условиях [3] наблюдалась его выраженная пассивация и образование микродисперсного порошка на основе WO₂.

Полученные данные показывают возможность отделения рения от металлов, образующих микродисперсные порошки на основе их оксидов (вольфрам, никель, кобальт, железо и др.) [3, 4] за счет применения переменного тока в процессах электрохимической переработки техногенных отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама, а также W-Re-содержащих суперсплавов.

Список литературы:

1. Yagi R., Okabe T. H. // International Materials Reviews. 2024. V.69(2). pp. 142-177.
 2. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. // Minerals Engineering. 2021. V. 161. 106719.
 3. Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А., Левчук О.М., Больших А.О., Леонтьев В.Г. // 3-я Межд. науч.-практ. конф. «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2024): Сборник тезисов. Москва, 3–5 апреля 2024 г. – Москва: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2024. с. 141-143.
 4. Кузнецова О.Г., Левин А.М., Конушкин В.Г., Цыбин О.И. // Металлы. 2023. №1. с. 9-15.
- Работа выполнена по государственному заданию № 075-00320-24-00.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЛИТИРОВАНИИ И ДЕЛИТИРОВАНИИ

Леонова А.М., Леонова Н.М., Суздальцев А.В.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

leonovanastya@mail.ru

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке накопителей энергии с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной удельной плотностью энергии [1,2]. Одним из таких материалов выступает кремний в виде наноразмерных волокон или тонких пленок. В настоящей работе методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклирования разными токами, электрохимического импеданса и сканирующей микроскопии было изучено поведение тонких (3-6 мкм) пленок кремния, электроосажденных на углеродной подложке в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ при 550°C по методике, описанной в работе [3].

На рисунке 1 приведены зависимости изменения зарядной и разрядной емкости кремниевой пленки в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока в ходе первого цикла заряда-разряда постоянным током 0,1С. При заряде потенциал анода плавно менялся с 0.6 до 0.05 В (заданное конечное значение), а при разряде, соответственно от 0.05 до 0.9 В, после чего резко сместился в область значений положительнее 1,5 В. Разрядная емкость составила более 25000 на первом цикле, а в ходе многократного циклирования разными токами снизилась до значений от 300 до 3795 мАч/г в зависимости от тока (от 0.1С до 2С) при Кулоновской эффективности 99.6-99.8 %. Это указывает на возможность эксплуатации литий-ионного источника тока даже при высоких скоростях заряда.

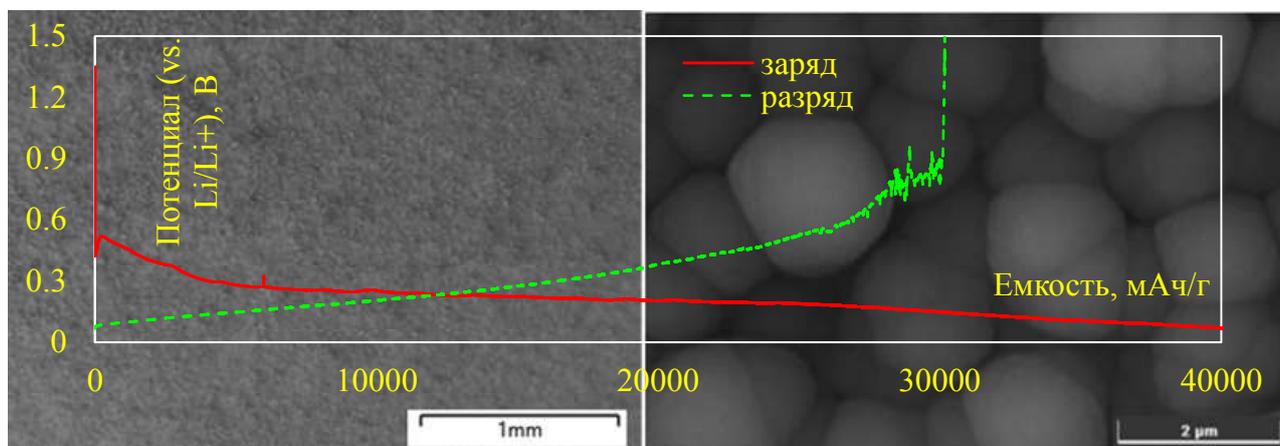


Рисунок 1. Микрофотографии кремниевой пленки и зарядно-разрядные зависимости первого формировочного цикла.

1. Кулова Т.Л. // Электрохимия 2013. Т. 49. № 1. С. 1.
2. Леонова Н.М., Леонова А.М., Баширов О.А., Суздальцев А.В. // Электрохимическая энергетика 2023. Т. 23. № 4. С. 188.
3. Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Parasotchenko Yu.A., Zaikov Yu.P. // Silicon 2023. V. 15. P. 7765.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2023-006 от 16.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КАТОДНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА.

Дяпунова Е.Л., Безкрёвная Е.Н., Козлов С.А., Фофанов С.А.

АО «Элеконд», Сарапул, Россия

elenalyapunova1983@mail.ru

Развитие современных технологий требует непрерывного увеличения удельного заряда оксидно-электролитических алюминиевых конденсаторов, используемых в радиоэлектронике. Для увеличения заряда конденсатора необходим рост удельной ёмкости анодной фольги, что приводит к необходимости увеличения удельной ёмкости катодной травленной алюминиевой фольги.

В данной работе рассмотрено влияние состава электролита на удельную ёмкость катодной алюминиевой фольги.

Электрохимическое травление гладкой (твёрдой) алюминиевой фольги импульсным током основано на неравномерном разрушении фольги в результате реакции электрохимического взаимодействия алюминия с отрицательно заряженными ионами электролита под действием импульсного тока.

Увеличение эффективной поверхности фольги после электрохимического травления в электролите на основе соляной кислоты происходит за счёт образования туннелей на поверхности фольги. При электрохимическом травлении в нейтральном электролите на основе водного раствора хлорида натрия увеличение эффективной поверхности происходит за счёт образования питтингов на поверхности фольги.

Увеличение удельной ёмкости при травлении в электролите на основе соляной кислоты происходит за счёт увеличенной площади поверхности туннелей в сравнении с площадью образующихся питтингов при травлении в нейтральном электролите.

При электрохимическом травлении алюминиевой фольги в нейтральном электролите, максимальная удельная ёмкость катодной фольги составляла $\approx 20\,000$ мкФ/дм², что соответствует фольге марки К3 толщиной 50 мкм.

При электрохимическом травлении в водном растворе соляной кислоты, достигнута максимальная удельная ёмкость катодной фольги 46 000 мкФ/дм², что соответствует фольге марки К6 толщиной 50 мкм (таблица 1). Такие значения ёмкости на территории РФ получены впервые.

Таблица 1 — Сравнительная характеристика марок катодных фольг производства АО «Элеконд», полученных на агрегатах нейтрального и солянокислого травления.

Марка фольги	Номинальная ёмкость при $U_{\Phi} = 0$ В, мкФ/дм ² (+30; -15) %	Электрохимическое травление в нейтральном электролите на основе хлорида натрия	Электрохимическое травление в водном растворе соляной кислоты
		Марка исходной алюминиевой фольги 3003, тип температурной обработки — Н18.	
К1/0,050-2	8 500	+	+
К2/0,050-2	14 000	+	+
К3/0,050-2	20 000	+	+
К4/0,050-2	25 000	—	+
К5/0,050-2	32 000	—	+
К6/0,050-2	40 000	—	+

Переход от технологии нейтрального травления к технологии солянокислого травления привело к увеличению удельной ёмкости на 130 %. Изготовленная фольга марки К6/0,050-2 востребована для производства оксидно-электролитических алюминиевых конденсаторов с высокой удельной ёмкостью.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИАЗИНОВ И ИХ НАНАКОМПЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Писаревская Е.Ю.¹, Ozkan С.Ж.², Петров В.А.², Ефимов О.Н.³,
Карпачева Г.П.,²*

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

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, г. Черноголовка, Россия

elena_pisarevska@bk.ru

Впервые получены наноконпозиты (НК) на основе незамещенных полиазинов - полифенотиазина (ПФТА), полифеноксазина (ПФОА), и углеродных наноматериалов (УНМ). В качестве УНМ использовали восстановленный оксид графена (ВОГ), одно- и многостенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ и МСУНТ). НК синтезировали из растворов

полимеров в ДМФА, содержащем УНМ, с последующим удалением растворителя. ЦВА полимеров и их НК регистрировали в 1М H₂SO₄ на планарных электродах (SPCE), для чего на них наносили этанольные суспензии полимеров и НК и высушивали. Из Рис. 1 видно, что ЦВА ПФТА и его НК характеризуются существенно более высокими токами при тех же площадях поверхности электродов и методах нанесения пленок. Этот факт согласуется с более низкой проводимостью ПФОА по сравнению с ПФТА. Видно, что УНМ улучшает обратимость ЦВА. Для ПФТА и его НК обнаружен электрохромный эффект (Рис. 2). Оба полимера и их НК проявляют электрокаталитическое поведение, что было показано на примере редокс-перехода ферро/феррицианид на SPCE, покрытом ПФОА, ПФТА или их НК в 0,01М растворе K₃[Fe(CN)₆] в 1М H₂SO₄.

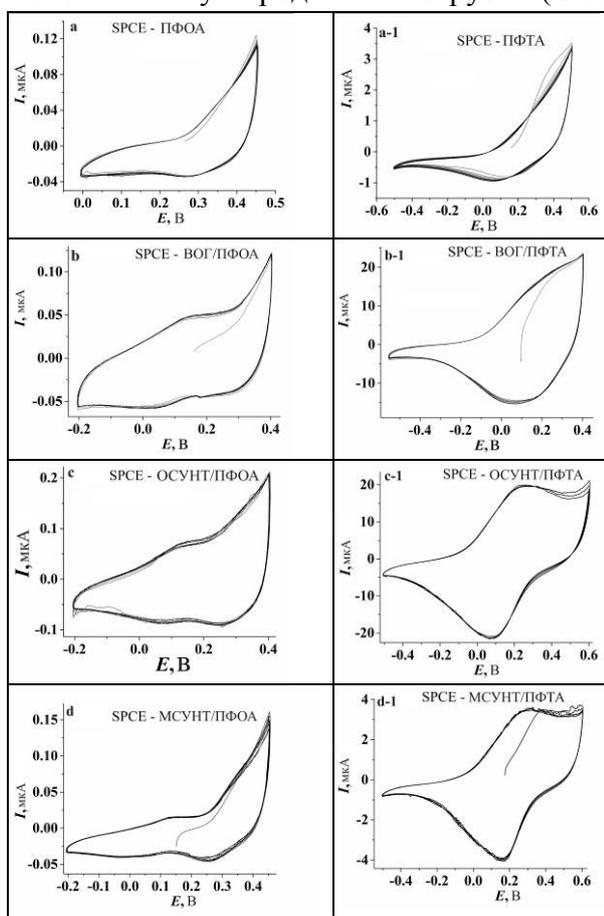
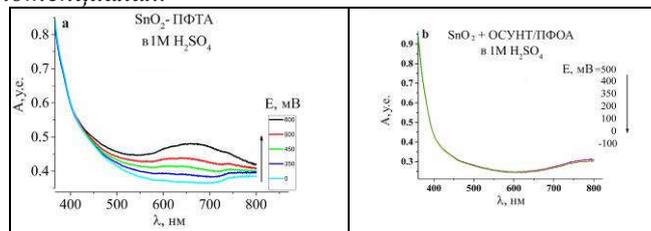


Рис. 1. Электрохимическое поведение ПФОА в сравнении с ПФТА.

Список литературы:

1. Pisarevskaya E.Yu., Ozkan S.Zh., Petrov V.A., Efimov O.N., Karpacheva G.P. // Mater. Chem. Phys. 2024. V. 312. No 128668.

Рис. 2. Электронные спектры поглощения на проводящих стеклах, покрытых ПФТА (а) и ОСУНТ/ПФОА (b), в 1М H₂SO₄ при различных потенциалах.



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНОГЕНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Пунтусова Л.А.¹, Стаханова С.В.²

¹АО «Авиационная электроника и коммуникационные системы», Москва, Россия

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

lyusya0912@gmail.com

Суперконденсаторы (СК) являются перспективными накопителями электроэнергии, обладающими по сравнению с литий-ионными аккумуляторами рядом преимуществ, важнейшим среди которых является способность эффективно функционировать в широком интервале температур. Так, выпускаются СК для эксплуатации при температурах от -60 °C до 65 °C. В то же время актуальной является задача дальнейшего расширения температурного диапазона эксплуатации СК в область высоких температур – до 85 – 90 °C. Электрохимические характеристики СК при повышенных температурах определяются, прежде всего, стабильностью компонентов электролита, в качестве растворителя в котором в этом случае используются циклические алкилкарбонаты.

Исследована электрохимическая стабильность электролитов на основе пропиленкарбоната (PC) с солями четвертичных аммониевых оснований, таких как тетраэтиламмония тетрафторборат (TEA TFB), триэтилметиламмония тетрафторборат (TEMA TFB), N,N-диметилпирролидиния тетрафторборат (DMP TFB), в диапазоне температур от 25 до 90 °C. Стабильность ионогенов оценивали на основе данных циклической вольтамперометрии (ЦВА), проведенной до и после длительного циклирования ячеек СК при различных температурах. В качестве электродов использовали ленту с активным слоем на основе активированного угля. При температуре 25 °C СК со всеми ионогенами функционируют стабильно при рабочем напряжении не менее $3,0$ В. При повышении температуры наблюдается снижение электрохимической стабильности ионогенов, что проявляется в сужении электрохимического окна, появлении токов утечки, снижении емкостных характеристик, увеличении сопротивления ячейки (рис. 1). Наиболее выраженные негативные изменения проявляются для ионогенов с ациклическими катионами – TEA TFB и ТЕМА TFB, для которых снижение емкостных характеристик происходит после циклирования при 80 °C, а появление токов утечки наблюдается уже при 55 °C. Вероятной причиной такого явления является электрохимическое элиминирование этильного радикала катионов этих солей на отрицательном электроде с последующей полимеризацией образовавшихся продуктов. Наиболее стабильной при повышенных температурах является соль DMP TFB, для которой длительное циклирование в диапазоне напряжений $1,35$ – $2,7$ В при 85 °C не приводит к изменению емкостных характеристик ячеек СК, что можно объяснить циклическим строением катиона этой соли.

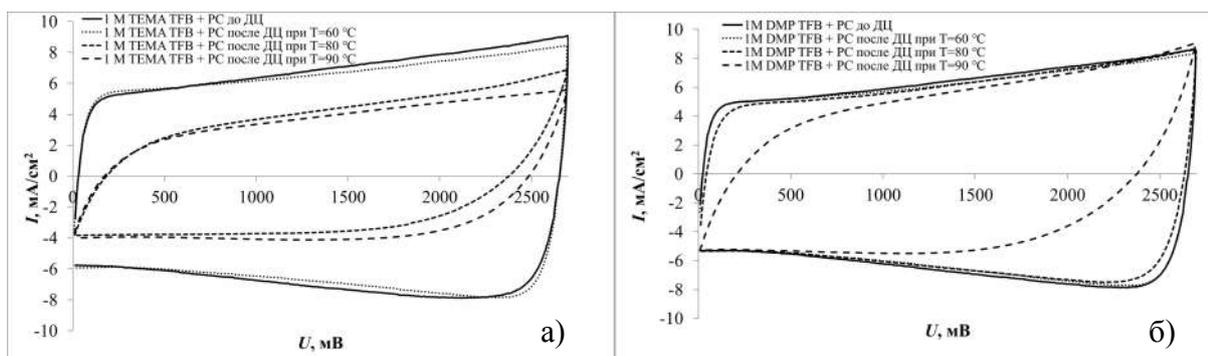


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы ячеек СК с электролитами на основе PC с ионогенами ТЕМА TFB (а) и DMP TFB (б) до и после ДЦ при повышенных температурах.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕЗАРЯДА ИОНОВ ВАНАДИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Ребрин О.И.¹, Половов И.Б.¹, Крылосов А.В.¹, Чернышов М.В.²

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

²ООО «ХИМТИМ», Екатеринбург, Россия
avkrylosov@urfu.ru

Электродные процессы с участием ионов ванадия в расплавах на основе (Na-K)Cl_{экв} были исследованы с использованием современных нестационарных методов: хроноперометрии, линейной и циклической вольтамперометрии. Все электрохимические измерения осуществляли относительно хлорного электрода сравнения на рабочем электроде из стеклоуглерода, возможность использования которого для изучения перезаряда $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$ была подтверждена в специальной серии экспериментов. Электрохимические тесты были выполнены в широком интервале температур и концентраций ионов ванадия в расплаве с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302N.

Анализ циклических вольтамперограмм, снятых на стеклоуглеродном рабочем электроде при разных скоростях развертки, показал, что рост концентрации ванадия в расплаве, как и повышение температуры, приводит к увеличению интенсивности токовых пиков. Отношение токов анодных и катодных пиков не зависит от скорости развертки потенциала и до 0,15 В/с близко к единице. Потенциалы, соответствующие максимумам на вольтамперограммах, так же, как и разница между потенциалом пика (E_p) и потенциалом полупика ($E_{p/2}$), в выбранной области скоростей поляризации остаются постоянными. Полученные факты указывают на то, что что электродная реакция $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$ обратима и контролируется массопереносом. Оценка числа электронов, участвующих в перезаряде, выполненная в соответствии с приведенным ниже уравнением указывает на одноэлектронный характер процесса.

$$E_p - E_{p/2} = -2.20 (R T)/(n F)$$

Коэффициенты диффузии (D , см²/с) для хлоридных комплексов ванадия (III) для разбавленных растворов ванадия были определены из наклона зависимостей $i_p = f(v^{1/2})$ при значениях v до 0,15 В/с, используя уравнение Рэндлса-Шевчика:

$$i_p = 0.4463 (n F)^{3/2} C (D v)^{1/2} / (R T)^{1/2}$$

где C - объемная концентрация электроактивных частиц, выраженная в моль/см³.

Это же уравнение было использовано для расчета коэффициентов диффузии ионов ванадия (II) в расплавах (Na-K)Cl_{экв}-VCl₂ для анализа зависимости анодного пика окисления ванадия $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$. Данные, полученные для комплексов ванадия (II) и (III) могут быть удовлетворительно описаны следующими линейными уравнениями:

$$\lg(D_{V(III)}) = (-1.96 \pm 0.02) - (2280 \pm 20)/T$$

$$\lg(D_{V(II)}) = (-1.79 \pm 0.01) - (2580 \pm 90)/T$$

Увеличение скорости развертки потенциала до 200 мВ/с приводит к изменению лимитирующей стадии электродной реакции. Переход от диффузионного к кинетическому режиму подтверждается увеличением потенциала анодного пика и уменьшением максимума потенциала катодного пика на вольтамперограммах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА

Ростовцев Р.Н.

Тульский государственный университет, Тула, Россия
romarost@rambler.ru

Металлические сплавы на основе железа были и остаются наиболее распространенными техническими материалами. Для получения сталей и других железных сплавов с определенными технологическими характеристиками применяют различные виды механической, термической и химической обработки. Часто материал в результате этих воздействий оказывается в состоянии, далеком от равновесия (например, в метастабильном или закаленном неравновесном состоянии). Во многих случаях сильное отклонение от равновесия необходимо для реализации желаемых эксплуатационных свойств: высокой механической прочности, коррозионной стойкости, необычных магнитных и электрических свойств, сверхпластичности, аномальной упругости и других. Для практики очень важным является вопрос о сохранении комплекса физических и механических свойств подобных материалов в условиях эксплуатации и при возможной термообработке.

Термодинамические исследования неравновесных сплавов дают возможность судить об их относительной устойчивости, склонности к релаксации, изменении их состояния и, как следствие, технологических характеристик. Одной из основных величин, определяемых при таких исследованиях, является термодинамическая активность (a_A) компонента А в сплаве А-В или изменение химического потенциала этого компонента относительно стандартного состояния (чистого металла) $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^0 = RT \ln a_A$ (где μ_A и μ_A^0 – химические потенциалы компонента А в сплаве и чистом металле соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура). Для неравновесного сплава термодинамическая активность (далее будем называть просто активностью) включает в себя избыточную по сравнению с равновесным сплавом того же состава величину, связанную с целым набором разнообразных характеристик системы: плотностью макродефектов, повышенной концентрацией точечных дефектов, наличием внутренних напряжений, энергией межфазных границ и пр.

Одним из наиболее распространенных и точных методов экспериментального определения активности компонентов твердых сплавов является метод электродвижущих сил (ЭДС) [1], который основан на измерении ЭДС концентрационных (относительно электродов) электрохимических элементов типа:



Потенциалобразующим процессом здесь служит обратимый электрохимический перенос при постоянной температуре компонента А из чистого металла в сплав состава $A_x B_{1-x}$. Измеряемая величина ЭДС (E) при температуре T прямо связана с химическим потенциалом компонента А в сплаве и его термодинамической активностью a_A относительно чистого компонента А как стандартного состояния:

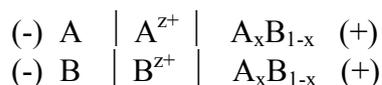
$$\Delta\mu_A = RT \ln a_A = -zFE,$$

(где z - заряд переносимого иона; F – число Фарадея).

Принято считать, что если величина измеряемой ЭДС воспроизводится и не изменяется при постоянной температуре, не зависит от концентрации электролита, формы и размеров электродов, то элемент работает обратимо и измеренные величины ЭДС могут использоваться для термодинамических расчетов. В эксперименте уделяется особое внимание тщательной проверке полученных значений ЭДС на соответствие их истинной “термодинамической” величине (измерения относительно других, независимых электродов и проверка полученных величин на взаимосогласованность, сравнение с уже известными данными для других систем и т.д.). Однако в случае неравновесных сплавов метод ЭДС, предполагающий проведение измерений при достаточно высоких температурах, становится

непригодным вследствие быстрой релаксации и распада метастабильных фаз с потерей служебных характеристик материалом.

Одной из немногих возможностей проведения термодинамических исследований неравновесных сплавов является использование варианта метода ЭДС – метода мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). Впервые метод МФЭ был опробован японскими учеными К. Окаджима и Х. Сакао [2,3], а в дальнейшем получил достаточно широкое распространение в нашей стране [4-7]. В основе метода МФЭ лежит предположение о том, что значение ЭДС, которое устанавливается в момент касания электродов и электролита (при замыкании цепи) соответствует равновесной “термодинамической” величине. Это предположение оправдано высокой скоростью установления электродных потенциалов в электрохимических системах с солевыми электролитами. Экспериментальная процедура метода МФЭ сводится к быстрой (в течение нескольких секунд или долей секунды) регистрации величины ЭДС концентрационных элементов типа:



где А – электроотрицательный, а В – электроположительный (то есть более “благородный”) компоненты сплава $A_x B_{1-x}$; A^{z+} и B^{z+} - ионы потенциалобразующего компонента в растворе электролита. Не останавливаясь на подробностях методики, можно отметить, что главными преимуществами метода МФЭ являются возможность проведения исследований при низких температурах и использования водных растворов солей в качестве электролитов, что выгодно отличает его от “классического” метода ЭДС.

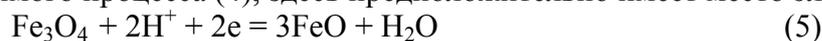
Методом мгновенного фиксирования ЭДС нами была исследована активность железа в мартенситных и аустенитных сплавах железо-никель. Первоначально попытки использования водных растворов электролитов в элементах типа:



оказались неудачными. Величины ЭДС элементов (1) были аномально высокими, не имеющими физического смысла. На наш взгляд, это могло быть следствием протекания разных электрохимических процессов на стандартном (чистое железо) и исследуемом (сплав) электродах. Подтверждением такого вывода послужили независимые исследования каждого из электродов элемента (1) в отдельности относительно стандартного цинкового электрода в элементах типа Даниэля-Якоби:



Выяснилось, что на электроде-сплаве протекает обратимый процесс обмена ионами с электролитом: $Fe^0 - 3e \leftrightarrow Fe^{3+}$ (4), тогда как на стандартном электроде, по-видимому, в результате быстрой пассивации железа в водных растворах солей возникает оксид Fe_3O_4 , который и определяет аномально высокий потенциал стандартного электрода. Вместо обратимого процесса (4), здесь предположительно имеет место электрохимическая реакция:



Таким образом использование водных растворов электролитов для определения пригодных для проведения измерений методом МФЭ при низких, близких к комнатной, температурах. В литературе имелись сведения об отсутствии пассивации железа в безводных спиртах [8], поэтому мы в качестве электролитов использовали растворы высушенного хлорида железа в этиловом и бутиловом спиртах, предварительно обезвоженных кипячением с магниевой стружкой и кристаллическим йодом по методике, приведенной в справочнике [9]. активности железа оказалось невозможным. Мы продолжили поиск электролитов, непосредственно перед началом измерений из электролита удаляли растворенный кислород продуванием через ячейку аргона спектральной чистоты. Корректность новой методики определения активности железа была подтверждена измерениями ЭДС для сплавов железо-

теллур, для которых имеются надежные, независимо полученные термодинамические данные [10].

Активность железа определяли по разработанной методике в ряде образцов неравновесных сплавов Fe_xNi_{1-x} с мартенситной структурой, содержащих 67,8-97,0 % Fe (ат.), и в двух образцах с аустенитной структурой (67,8 и 71,3 % Fe (ат.) при комнатной температуре (294 К). Полученные данные приведены в таблице.

Таблица. Значения термодинамической активности железа в мартенситных и аустенитных сплавах железо-никель в зависимости от состава.

Состав, %Fe(ат.)	97,0	94,0	91,0	87,7	79,0	76,0	71,3	67,8	71,3	67,8
Доля мартенс. фазы (ξ)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,92	0,85	0	0
a_{Fe} , в наст. работе	0,93	0,86	0,73	0,71	0,68	0,67	0,65	0,61	0,21	0,16
a_{Fe} , по данным [11] при 1200 К	-	-	0,86	-	0,76	0,73	0,69	0,65	0,69	0,65

Примечание: Заметим, что активность железа в чистом металле по определению равна единице ($a_{Fe}^0=1$). Во второй строке таблицы даны величины ξ - доли мартенситной фазы в образцах, определенные методом рентгенофазового анализа. В двух последних столбцах ($\xi=0$) приведены значения активности железа (a_{Fe}) в сплавах с аустенитной структурой. В последней строке даны обобщенные литературные данные [11], полученные методом гетерогенных равновесий при температуре 1200 К.

Неравновесные мартенситные сплавы при комнатной температуре характеризуются повышенными величинами активности железа, приближающимися к высокотемпературным значениям [11]. Особенно заметна разница в активностях для мартенситных и аустенитных сплавов двух последних составов. Мартенсит в отличие от аустенита обладает повышенной концентрацией дефектов кристаллического строения и значительными упругими напряжениями, возникающими в ходе мартенситного превращения. Дополнительные вклады в величину его свободной энергии, связанные с деформацией и напряжениями, как раз и приводят к повышению активности железа в мартенсите по сравнению с аустенитом.

Таким образом, применение разработанной методики дает возможность определять активность железа в неравновесных сплавах при комнатной температуре и судить о влиянии различных факторов при их технологической обработке на термодинамические свойства.

1. Гейдерих В.А., Васильева И.А., Никольская А.В. // Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонта. - Л.: Химия. 1969. С. 210-261.
2. Okajima K., Sakao H. // Trans. Japan. Inst. Metals. 1968. V. 9. № 1. P. 47-58.
3. Okajima K. // Memor. Nagoya Univer. - 1989. - V. 41. - № 2. - P. 209-279.
4. Куценко И.Б., Гейдерих В.А., Валуев И.А // Вест. Моск. ун-та. Сер. Химия. - 1980. - Т. 21. - № 6. - С. 354-358.
5. Герасимов Я.И., Куценко И.Б., Гейдерих В.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 3. С. 633-635.
6. Ростовцев Р.Н., Куценко И.Б., Могутнов Б.М., Гейдерих В.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60.- № 10. С. 2414-2417.
7. Ростовцев Р.Н. // Изв. Тульского гос. ун-та. Сер. Физика. 2002. Вып. 3. С. 45-53.
8. Агладзе Т.Р. Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: Химия, 1982. Т.9. С. 73.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 443.
10. Кубашевский О., Оллокк С. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. С. 224.
11. Hultgren R., Desal P., Hawkins D., Glaiser M., Kelley K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys // Amer. Soc. Metals. Ohio: Met. Park. 1973. P. 847.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ализаде Й.Э. Ибрагимова К.Ф.,
Гейбатова А.Ф., Джаббарова И.И., Гаджиева К.И.*

Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева, Баку, Азербайджан

e-mail: elza_salahova@mail.ru

В последнее время большой интерес во всем мире проявляют сплавы рения, которые применяются в авиационной и космической технике. Кислые и умеренно кислые электролиты являются наиболее стойкими и растворимость перрената в них наибольшая, что позволяет вести электролиз при высоких плотностях тока. Кроме того, из сульфатных электролитов рений выделяется с относительно большой химической чистотой и с большим выходом по току. Электрохимия соединений молибдена до сих пор является достаточно актуальной областью для проведения научных исследований. Сложность электрохимических процессов, с участием соединений молибдена, проявляется в существовании большого количества промежуточных степеней окисления, а также значительной адсорбируемостью соединений молибдена на электродах. Несмотря на значительный объем экспериментального материала, до сих пор нет определенной ясности в вопросе о кинетике электродных реакций в присутствии соединений молибдена. В работе приведены результаты исследования кинетики катодного восстановления ионов рения и молибдена из серноокислых электролитов. На основании исследования вольтамперных зависимостей при катодном электровосстановлении ионов рения и молибдена из сульфатных электролитов на Pt электроде были установлены условия осаждения рения и молибдена.

Было изучено влияние температур и скорости развертки потенциала на процесс осаждения рения и молибдена из сульфатного электролита. С целью изучения влияния температуры на скорость электродного процесса и на электроосаждение рения из сульфатного электролита снимались поляризационные кривые в интервале температур 20–90⁰. Для более точного определения значения потенциалов, соответствующих различным стадиям электродного процесса, была определена природа поляризации на отдельных участках поляризационных кривых с применением температурно-кинетического метода. Для определения типа поляризации, то есть природы медленной стадии, определяющей скорость электродного процесса, строилась зависимость $\lg i_k - \frac{1}{T}$. Установлено, что в серноокислых электролитах процесс катодного восстановления ионов рения протекает в диффузионной (Еэф 10,0-19,9 кДж/моль) и диффузионно-кинетической областях. В интервале температур 30-50⁰С процесс катодного восстановления ионов рений осложнен за счет образования сульфатных малоподвижных комплексов металлов или выделения осадка оксидов на катоде. В сульфатных серноокислых электролитах в интервале температур 20-40⁰С процесс катодного восстановления ионов молибдена протекает в кинетической области. Влияние скорости развертки потенциала на характер поляризации показывает, что увеличение скорости развертки потенциала в различной степени ускоряет процесс осаждения молибдена. На основании экспериментальных данных, для получения тонких покрытий рения и молибдена, рекомендуется следующий состав электролита (моль/л): Состав электролита (моль/л): $1 \cdot 10^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 + 2,0 \text{ H}_2\text{SO}_4$; pH=0,4; V=0,005Bc t=75⁰С., электрод– Pt. $2 \cdot 10^{-3} \text{ KReO}_4 + 2,0 \text{ H}_2\text{SO}_4$; pH=0,4; V=0,005Bc t=75⁰С., электрод – Pt.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ Re-Mo

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ализаде Й.Э., Ибрагимова К.Ф., Ханкишиева Н.Н., Гусейнова Р.Э., Гулузаде Л.М.

Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева, Баку, Азербайджан

e-mail: elza_salahova@mail.ru

Одной из наиболее важных задач науки о металлах является изучение строения и свойств тугоплавких металлов и сплавов, разработка технологических схем получения чистых тугоплавких металлов и изделий из них, исследование их эксплуатационных характеристик в различных устройствах и приборах. Рений (Re) является термостойким металлом, который получил широкое применение как высокотехнологичный материал, демонстрирующий исключительные свойства. Этот металл обладает некоторыми специфическими свойствами и находит свое применение в различных областях полупроводниковой промышленности. В последние годы сфера использования этих соединений существенно расширилась: космическая техника, электроника и так далее. Данная работа посвящена электрохимическому получению полупроводниковых покрытий Re-Mo из сульфатного электролита и влиянию различных факторов на состав и качество покрытий.

В качестве рабочего электрода были использованы электроды из платины с видимой поверхностью 0.07 см^2 . Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. Для исследования морфологии пленок на платиновой и медной подложках поверхность электрода была изучена на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM7600F при различных увеличениях, а также соответственно, была подвержена элементному анализу с помощью детектора Oxford X-MAX 50. Сканирование образца проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении $\sim 15 \text{ кЭв}$. Рентгено- дифракционный анализ полученных пленок проводился на установке ДРОН-5 при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Количество рения и селена определяли также отдельно тиомочевинным комплексом колориметрическим методом на приборе SPECORD 50 PLUS.

Для получения тонких полупроводниковых покрытий в системе рений-молибден было изучено влияние различных факторов: содержание компонентов в электролите, плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. на состав и качество покрытий. Соотношение компонентов в покрытии сплавом рений-молибден является важнейшим фактором, определяющим как физико-химические, так и химико-каталитические свойства покрытия. Как показали наши измерения, состав покрытий сложным образом зависит от состава электролита и условий осаждения. Установлено, что с повышением содержания рения в электролите и температуры, содержание рения в осадке увеличивается. Как и следовало ожидать большое влияние на состав и качество сплавов Re-Mo оказывает температура электролита. Качественные осадки в виде тонких пленок получают при температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$. Суммарная концентрация компонентов также влияет на состав и качество сплавов. С увеличением суммарной концентрации компонентов содержание рения в сплаве увеличивается. Покрытия хорошего качества толщиной 20 мкм получают при суммарной концентрации компонентов $0,25 \text{ моль/л}$ из электролита. Влияние плотности тока на состав и качество осадка изучалось при температуре 75°C на платиновом катоде. С увеличением плотности тока, содержание рения в сплаве увеличивается от 25 до 60% Re. Таким образом, на основании экспериментальных данных, для получения полупроводниковых сплавов рений-молибден, содержащих $35\text{--}50\%$ рения, найден оптимальный режим электролиза и состав электролита.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Саргисян С.А.¹, Саркисян А.С.², Хизанцян К.М.¹, Саргсян Т.С.²,
Агаджанян И.Г.¹, Маргарян К.С.²*

¹Государственный инженерный университет Армении,
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна 105

²Ереванский Государственный медицинский университет им. М. Гераци
Армения, 0025, Ереван, ул. Корюна 2
artsar86@mail.ru

Актуальными направлениями в материаловедении являются создание новых материалов применяемых в технике, медицине и науке. В частности разработка новых функциональных полимерных нанокompозитных материалов, для биомедицинской промышленности. Усиления функциональности полимеров является направленная (со)полимеризация различных мономеров, позволяющее создания оригинальных сополимеров с синэргетическим сочетанием уникальных свойств сомономеров. Подобными свойствами обладают сополимеры винилазолов, в частности сополимеры 1-винилимидазола (ВИМ).

Нами показано, что при электролизе водных и водно-этанольных растворов ВИМ и акриловой кислоты (АК) в присутствии AgNO_3 (в некоторых случаях в присутствии хитозана) на чисто железном, стальном и магниевом электродах образуются нанокompозиты и нанокompозитные покрытия с содержанием серебра 0,5-10 масс %, в присутствии инициатора перекисного типа.

В УФ спектрах сополимерных нанокompозитных покрытий появляются полосы поглощения с максимумом в диапазоне от 405 до 421 нм, что указывает на образования систем с изолированными металлическими частицами серебра.

В ИК-спектрах синтезированных нанокompозитов, обнаружена серия полос поглощения в областях cm^{-1} 630 (C-N), 680 (C-H), 910 (C=C), плоскостные, деформационные и валентные колебания имидазольного кольца 1072, 1080 (C-N), 1288 (C-H), 1545 скелетное колебание гетерокольца. В нанокompозитах количество неионизированных (-COOH) групп существенно снижается, появляется новая полоса поглощения при 1578 cm^{-1} , характерная валентными колебаниям карбоксилат аниона ($-\text{COO}^-$).

По данным просвечивающей электронной микроскопии синтезированные полимерные нанокompозиты состоят из изолированных электроноконтрастных наночастиц серебра преимущественно сферической формы, равномерно распределенных в объеме полимерной матрицы, размером 2-8 нм.

Термораспад полученных нанокompозитов имеет стадийный характер.

Растворимость нанокompозитов обусловлена внутри молекулярным в взаимодействиям макромолекул ВИМ-АК с наночастицами серебра.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КЕРАМИКИ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$

Сероштан А.И.^{1,2}, Иванов Н.П.¹, Мармаза П.А.¹, Шичалин О.О.²

¹Лаборатория Ядерных Технологий ИНТиПМ, Дальневосточный Федеральный университет, Владивосток, Россия

²Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

seroshtan.ai@dvfu.ru

Актуальной тематикой исследований в научном сообществе является поиск экономически доступных и экологичных электродных материалов для получения зеленого водорода. Карбидные керамические композиты Mo_2C используются в качестве электродов в реакциях выделения водорода благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам: высокой прочности, термической и химической стабильности. Консолидированные керамические композиты на основе Mo_2C сохраняют свою каталитическую активность и селективность в электрохимических процессах. Основной причиной таких исключительных свойств карбидов молибдена является схожесть их электронной структуры с электронной структурой благородных металлов IX и X групп. Гетерогенные композитные материалы ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$), изменяя электронную структуру за счёт внедрения атомов кобальта в кристаллическую решётку, демонстрируют повышенную активность в реакциях выделения водорода.

В работе предложен метод получения керамических электродов состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ электроискровым спеканием из порошкообразных прекурсоров Mo_2C и Co , гомогенизированных в высокоэнергетической планетарной мельнице в среде ацетона. Спекание проводили при температурах 1000-1200°C.

Согласно данным РФА, фазовый состав спеченных образцов представлен целевыми фазами Mo_2C и $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$. Результаты РЭМ, исследования микротвердости, а также данные по кинетике консолидации керамических материалов указывают на то, что оптимальной температурой спекания является 1200°C, так как при данной температуре достигается гомогенная бездефектная морфология поверхности, прекращается дальнейшая усадка образца в процессе консолидации, а также достигаются наибольшие значения микротвердости.

На Рисунке 1 приведены электрохимические характеристики материалов, полученных при температуре в 1200 °C: (а) цикловольтамперограммы при различной скорости развертки потенциала, (б) значения емкости двойного слоя полученных материалов, (в) кривые поляризации материалов в 1 моль/л растворе КОН.

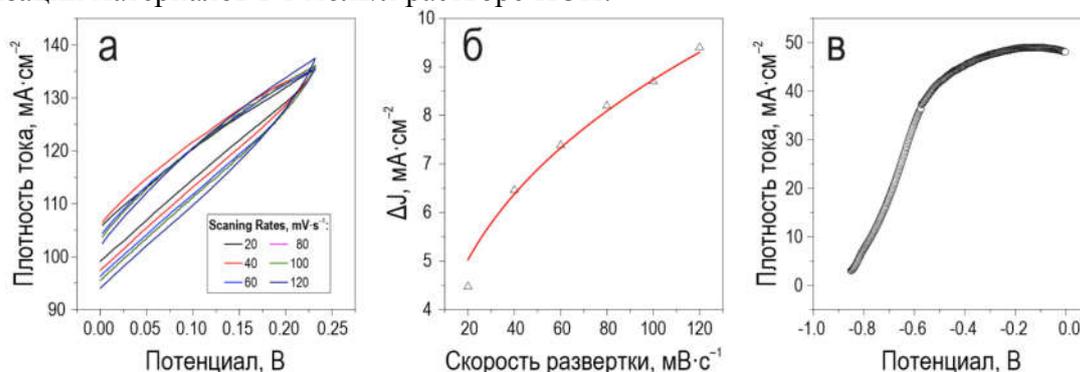


Рисунок 1 – Электрохимические характеристики материалов, полученных при оптимальной температуре 1200°C

Работа выполнена в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001

ФЕРРИТ ЦИНКА $ZnFe_2O_4$: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭИПС-КОНСОЛИДАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЗЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Сероштан А.И.^{1,2}, Иванов Н.П.¹, Мармаза П.А.¹, Шичалин О.О.²

¹Лаборатория Ядерных Технологий ИНТиПМ, Дальневосточный Федеральный университет, Владивосток, Россия

²Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия
seroshtan.ai@dvfu.ru

Актуальной проблемой в современном мире является переход с невозобновляемых источников энергии на более экологичные варианты. В зеленой энергетике перспективные исследования ведутся в области керамических материалов, получаемых на основе различных прекурсоров природного происхождения. Одним из таких материалов является феррит цинка $ZnFe_2O_4$ [1].

В данной работе материалы на основе прекурсора $ZnFe_2O_4$ были получены методами контролируемого химического синтеза (золь-гель методом, механохимическим способом и путем термического разложения Zn-Al-СДГ). Анализ данных низкотемпературной адсорбции азота и результаты РФА указывают на то, что методом термического разложения СДГ удается получить наиболее дисперсный материал ($L_{XRD} = 145,7$ нм) с высокой площадью удельной поверхности (54 м²/г) и мономодальным мезопористой структурой ($d_{пор} = 13$ нм).

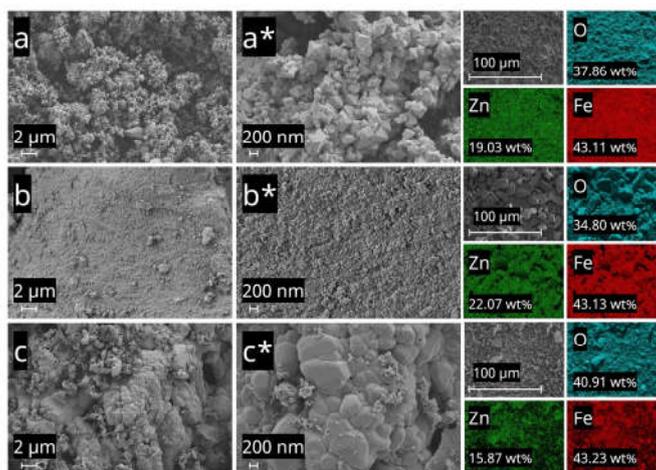


Рисунок 1 – РЭМ-изображения и элементное картирование порошкообразных прекурсоров электрокерамики $ZnFe_2O_4$, полученных различными методами: механохимически (а), золь-гель (б), дегидратацией СДГ (в)

Анализ спектроскопии импеданса и циклической вольтамперометрии показал, что керамика полученная золь-гель методом и консолидированная по ЭИПС технологии при $1100^{\circ}C$ наиболее перспективна для применения в качестве бессвинцовых конденсаторов ввиду наличия наибольшей емкости $0,02-0,03$ Ф/г. Это связано с гетерогенностью фазового состава, меньшей плотностью данной керамики ($4,1$ г/см³), уменьшенным размером кристаллитов и обилием поверхностных дефектов.

1. Malaie K., Ganjali M.R. Spinel nano-ferrites for aqueous supercapacitors; linking abundant resources and low-cost processes for sustainable energy storage // J. Energy Storage. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 33, № July 2020. P. 102097.

Работа выполнена в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001.

ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Россия, Миусская пл., д. 9,
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 содержащих соединения редкоземельных металлов.

Настоящая работа посвящена разработке технологий нанесения конверсионных покрытий из растворов, содержащих три иона редкоземельных металлов (La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+}), на оцинкованные поверхности с целью замены токсичных процессов хромирования в различных отраслях промышленности.

В процессе выполнения работы были изучены механические и физико-химические свойства получаемых покрытий, выполнен аналитический контроль растворов пассивации.

Исследование защитных характеристик покрытия позволило определить область концентраций компонентов растворов, в которых удастся получить равномерные покрытия с высокими защитными характеристиками.

Формирующиеся конверсионные покрытия по цвету аналогичны бесцветным хроматным покрытиям (отклонение от бесцветности составляет всего 1,2%), а по защитной способности приближаются к радужным.

Установлено, что лимонная кислота в концентрации 2 г/л способствует получению равномерных покрытий по всей площади обработки поверхности, а также выполняет роль стабилизатора, поскольку скорость разложения пероксида водорода в таком случае снижается в 4 раза.

Разработанные трёхкомпонентные покрытия на основе азотнокислых солей редкоземельных металлов (РЗМ) выдерживают многократные циклические испытания при высоких (120°C) и низких (-30°C) температурах без ухудшения защитных характеристик. Воздействие отрицательных температур приводит к росту защитной способности.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия подтвердила наличие в покрытии соединений иттрия (Y_2O_3), неодима (Nd_2O_3), цинка (ZnO), оксидов лантана (La_2O_3) и гидроксида цинка. Отмечено, что воздействие термообработки существенного вклада в процентное содержание элементов не вносит.

Износостойкость разработанных экологически безопасных покрытий значительно выше, чем у хроматных (4,5 часа при испытании на стойкость к песку по стандарту ASTM F735).

Толщина $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ - содержащих покрытий, полученных из раствора с лимонной кислотой, составляет 180 нм. Следует отметить, что толщина хроматных слоев значительно выше и находится в диапазоне 200-1000 нм.

ЗАЩИТНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА СЕРЕБРЯНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Россия, Миусская пл., д.9;
e-mail: ilarmu@mail.ru*

Известно, что серебро склонно к потемнению при хранении в атмосфере, содержащей соединения серы. Это приводит к ухудшению внешнего вида серебряных изделий, возрастанию переходного сопротивления контактов, ухудшению паяемости.

Для защиты серебряных изделий разработаны различные способы обработки поверхности. Традиционно применяемыми для пассивации являются растворы на основе соединений хрома (VI), основным недостатком которых является высокая токсичность и канцерогенность [1,2].

Хорошо защищают серебро от потемнения пленки оксидов или основных соединений некоторых металлов (бериллий, алюминий, титан, цирконий и др.), которые наносятся на поверхность металла при катодной обработке.

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения бесхроматных цирконийсодержащих защитных пленок на поверхность сплава $\text{CuMn} 92,5$.

В ходе экспериментов, был разработан раствор бесхроматной пассивации и подобраны оптимальные параметры процесса. В состав раствора вошли: гексафторциркониевая H_2ZrF_6 и гексафтортитановая H_2TiF_6 кислоты, паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ и никель азотнокислый. Опытным путем установлены следующие параметры процесса: продолжительность пассивации 45-75 с, pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, рабочий диапазон температур 18-25°C.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий в зависимости от продолжительности их осаждения. Толщина покрытий возрастает в течение одной минуты и стабилизируется на значениях ~ 240 нм.

После обработки серебра в разработанном растворе поляризационная кривая смещается в положительную область потенциалов на 170 мВ, что свидетельствует об образовании защитной пленки на поверхности серебра.

Если обработка в хроматном растворе повышает стойкость серебра в 5 раз [1,2], то пассивация в растворе на основе гексафторциркониевой кислоты является более эффективной – защитная способность возрастает в 35 раз.

Чтобы определить изменяется ли цвет, блеск и отражательная способность поверхности серебра после нанесения конверсионного покрытия были проведены исследования на спектрофотометре и рефлектометре. Измерения показали, что защитная пленка не создает потемнения, отклонения по всем параметрам составили менее 1%.

Коррозионные испытания покрытий на серебре проводили с помощью метода Test Tuccillo-Nielsen. В раствор 0,1 М Na_2S + 1 М NaOH на 1 час опускали чистые серебряные образцы и образцы с нанесенным цирконийсодержащим покрытием. Установлено, что за первый час испытаний образец с цирконийсодержащим покрытием потемнел на 30% меньше, чем без неё.

Проведенные испытание на износостойкость показали, что разработанные покрытия гораздо более стойкие к жестким воздействиям внешней среды, чем хроматные плёнки.

1. Семенов В.Е., Балмасов А.В. // Химия и химическая технология. 2011, Т. 54. № 11. С.77-80.
2. Семенов В.Е., Балмасов А.В. // Химия и химическая технология. 2011, Т. 54. № 3. С.68-71.

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРА НА СКОРОСТЬ ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ Ст3

Таныгина Е.Д., Комаров И.В., Клевцов В.В.

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
Тамбов, Россия e-mail: tanhe@mail.ru

В данной работе изучена защитная эффективность ингибитора имидазолинового ряда, содержащего тиоспирты и различные замещённые амины углеводородного ряда С6-С10 (точный состав know how) по отношению к подземной коррозии углеродистой стали по данным потенциодинамических поляризационных измерений на Ст3 в водных вытяжках из разного типа почв Тамбовской области (таблица 1). Измерения проведены на неподвижном электроде с использованием потенциостата IPC-Pro MF производства ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Из данных рис. 1 рассчитан защитный эффект Z, по формуле:

$$Z_{\text{кор}} = \frac{i(0) - i(\text{инг})}{i(0)} * 100\%,$$

где $i(0)$ – плотность тока в среде в отсутствие ингибитора, $i(\text{инг})$ – плотность тока в среде в присутствии 200 мг/л ингибитора

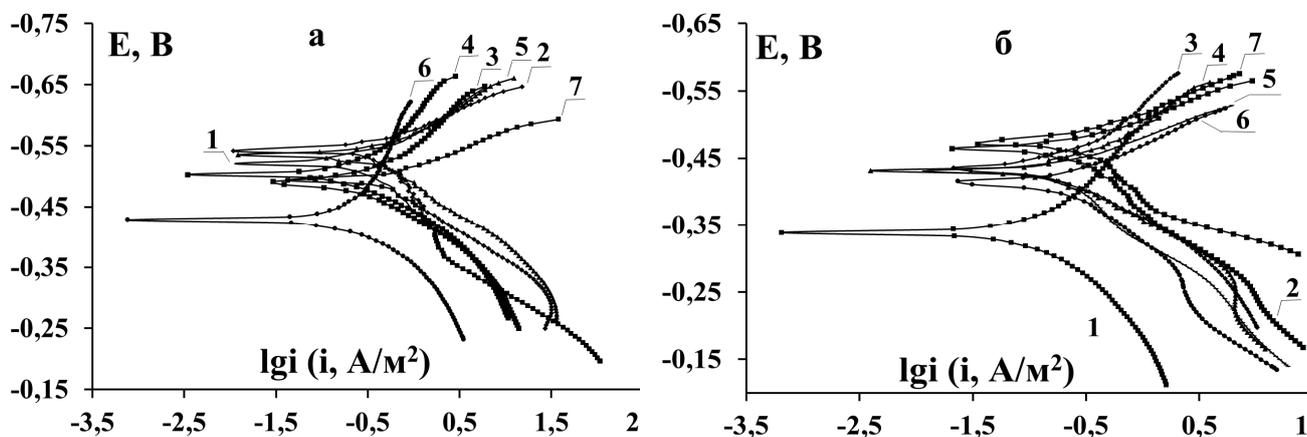


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые Ст3 в почвенных вытяжках в отсутствие (а) и при наличии 200 мг/л ингибитора (б). Нумерация кривых соответствует таковой коррозионных сред в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические параметры Ст3, определенные из данных рис. 1. $E_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}$ – потенциал и ток коррозии соответственно; b_a и b_k – Тафелевы коэффициенты наклона катодной и анодной поляризационных кривых соответственно. $Z_{\text{кор}}$ при $E_{\text{кор}}$. А/Б – в числителе в отсутствие / в знаменателе - 200 мг/л ингибитора в почвенной вытяжке (200 г почвы перемешивали в дистиллированной воде (800 мл) 30 мин, а потом отстаивали).

№	Водная почвенная вытяжка	$-E_{\text{кор}}, \text{ В}$	$i_{\text{кор}}, \text{ А/м}^2$	$b_a, \text{ В}$	$b_k, \text{ В}$	$Z_{\text{кор}}, \%$
1	Песок кварцевый (Сосновка)	0,53/0,34	0,23/0,12	0,069/0,171	0,053/0,147	47
2	Почва серая лесная (Сосновка)	0,55/0,46	0,24/0,23	0,093/0,146	0,056/0,060	0
3	Суглинок (Сосновка)	0,46/0,43	0,26/0,11	0,091/0,478	0,111/0,420	57
4	Песок (Юрловка)	0,50/0,42	0,12/0,14	0,056/0,084	0,075/0,084	$Z_{\text{кор}} < 0$
5	Суглинок (Юрловка)	0,53/0,42	0,35/0,17	0,092/0,141	0,075/0,078	50
6	Чернозем (Юрловка)	0,43/0,41	0,12/0,18	0,053/0,102	0,132/0,085	55
7	NaCl	0,49/0,47	0,41/0,17	0,088/0,080	0,054/0,060	58

Видимо, изучаемый ингибитор, смещая $E_{\text{кор}}$ в анодную область, часто уменьшает $i_{\text{кор}}$, обеспечивая $Z_{\text{кор}} \sim 50 \%$, исключение – водная вытяжка из почвы серой лесной и песка.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ РАСТВОРА ХРОМАТА КАЛИЯ

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел:
8-905-519-74-77, membr_electr@mail.ru.

Растворы, содержащие соединения Cr(VI), образуются в различных отраслях промышленности, как потребляющие соединения Cr(VI) (гальваническое производство, микроэлектроника, автомобилестроение), так и производящие соединения Cr(VI) (горно-рудная промышленность, производство концентратов и химикатов). В зависимости от вида производства и от используемых процессов эти растворы содержат различную концентрацию соединений Cr(VI). Часто получается так, что объем растворов, содержащих небольшую концентрацию соединений Cr(VI), оказывается весьма значительным. Большие объемы растворов затруднительно обезвреживать или перерабатывать в силу их большого объема. Накопление данных растворов на специально отведенных, часто открытых площадках, усиливает срочность и проблему их переработки. Это связано с тем, что соединения Cr(VI) токсичны для природных и хозяйственно-бытовых водоемов. Реагентный метод обезвреживания растворов, содержащих соединения Cr(VI), приводит к образованию большого количества отходов. Ионообменный метод с использованием ионообменных смол целесообразно применять на стадии окончательной очистки. Большинство методов переработки разбавленных растворов, содержащих соединения Cr(VI), не позволяют получить отдельно очищенную воду и сконцентрированные соединения Cr(VI), которые можно вернуть в различные производственные процессы.

Мембранный электролиз, проводимый в трехкамерном электролизере с катионообменной и анионообменной мембраной, позволяет решить указанные выше проблемы. Хорошей помощью является наличие методов модификации ионообменных мембран для улучшения их свойств относительно миграции соединений Cr(VI) - хромат и бихромат анионов [1, 2]. При мембранном электролизе из раствора хромата калия 0,033 М (1,73 г/л Cr(VI)) получается раствор гидроксида калия с концентрацией 3,40 г/л и раствор хромового ангидрида (хромовой кислоты) с концентрацией 3,33 г/л. При конечной концентрации хромата калия в среднем пространстве равной 0,00 г/л средняя доля тока, переносимая ионами K^+ и CrO_4^{2-} равна, соответственно, ~58%. Проведя последовательный мембранный электролиз трех свежих порций 0,033 М раствора хромата калия до получения конечного тока 1-3 мА при напряжении до 55 В в катодите был получен раствор гидроксида калия с концентрацией 14,0 г/л, а в анолите раствор хромовой кислоты с концентрацией 6,66 г/л CrO_3 . При этом доля тока переносимая ионами калия составила 43,1%, а хромат-ионами - 15,5%. Если смешать полученные растворы - гидроксида калия и хромовой кислоты, то можно вновь получить раствор хромата калия, но с более высокой концентрацией - 0,125 М, т.е. в данном случае мембранный электролиз имеет еще ряд функций электролиза - позволяет не только обессоливать, но и концентрировать растворы.

Выводы

1. Мембранный электролиз раствора хромата калия позволяет: а) очистить разбавленный раствор, содержащий соединения Cr(VI), от соединений Cr(VI), б) получить два промышленно значимых продукта - раствор гидроксида калия и раствор хромовой кислоты, в) сконцентрировать раствор хромата калия.

Литература

1. Тураев Д.Ю. Способ модификации анионообменной мембраны МА-40. Патент RU 2303835. Заявл. 26.09.05. Оpubл. 27.07.07.
2. Тураев Д.Ю. Способ обработки анионообменной мембраны ма-40 в растворе пероксида водорода. Патент RU 2554927. Заявл. 30.7.14. Оpubл. 10.7.15.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА ХРОМАТА КАЛИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧИСТОЙ ВОДЫ

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел:
8-905-519-74-77, membr_electr@mail.ru.

Соединения Cr(VI) токсичны для природных водоемов. Большой проблемой являются сильно разбавленные растворы, содержащие анионы хромата и/или бихромата в концентрации около 1 г/л по металлу. Подобные растворы образуются как в производстве соединений Cr(VI), так и в различных отраслях промышленности, потребляющих соединения Cr(VI) (металлургия, гальваническое производство, металлообработка, машиностроение, производство электроники и т.д.). Чаще всего эти растворы являются промывными водами от различных производств. Низкая концентрация Cr(VI) в таких растворах оказывается все еще очень высокой для природных и искусственных водоемов хозяйственного-бытового назначения. Большой объем данных растворов вызывает сложности при их переработке различными методами. При использовании реагентного метода [1] большие объемы раствора перерабатываются порциями, требуются отстойники, фильтры и пресс для отделения осадка и удаления из него максимально возможного количества воды. Ионообменный метод требует предварительной очистки воды. Концентрация около 1 г/л для ионообменного метода является довольно высокой, что неизбежно приведет к необходимости частой регенерации ионообменной смолы. Баромембранный метод требует получения высокого давления - около 10 атм. и более, для чего требуется специальная нагнетающая аппаратура и мембранные блоки, рассчитанные на высокое избыточное давление. Перечисленные методы обработки сильно разбавленных растворов, содержащих соединения Cr(VI), не всегда позволяют получить отдельно хорошо очищенную воду и сконцентрированные соединения Cr(VI).

Методом мембранного электролиза можно решить указанные проблемы. Имеются методы модификации ионообменных мембран для улучшения их свойств [2, 3]. При использовании трехкамерного мембранного электролизера с катионообменной и анионообменной мембранами из раствора хромата калия 0,033 М (1,73 г/л Cr(VI)), помещенного в среднее пространство, можно получить в катодном пространстве раствор гидроксида калия, а в анодном пространстве раствор хромовой кислоты. При конечном токе менее 1 мА при напряжении 55 В на электролизер в среднем пространстве в растворе остаточная концентрация Cr(VI) составит 0,26 мг/л. В этом случае уменьшение концентрации Cr(VI) составляет $1,73/0,00026=6653$ раз. Дальнейшую более глубокую очистку полученной воды можно осуществить с помощью ионообменных смол и специальных сорбентов.

Выводы

1. Предложен способ глубокой очистки разбавленных растворов, содержащих соединения Cr(VI), от 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 модификации анионообменной мембраны МА-40. Патент RU 2303835. Заявл. 26.09.05. Оpubл. 27.07.07.

3. Тураев Д.Ю. Способ обработки анионообменной мембраны ма-40 в растворе пероксида водорода. Патент RU 2554927. Заявл. 30.7.14. Оpubл. 10.7.15.

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.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ

Хамзина А.Р., Квятковская А.С.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

kvyatkovskay@mail.ru

Электрохимическое полирование (ЭХП) быстрорежущих сталей позволяет улучшить эксплуатационные свойства инструментов, при этом поверхностный слой не претерпевает грубых структурных изменений. Кроме того электрохимическое полирование позволяет увеличить устойчивость к коррозионным процессам, так как пассивация сплава происходит равномерно. При ЭХП быстрорежущих сталей толщина удаляемого слоя может быть выдержана с высокой точностью, это позволяет сохранить требуемые размеры инструмента.

Потенциодинамические исследования позволили изучить механизм электрохимического полирования быстрорежущей стали. Исследования проводились в многокомпонентных электролитах на основе кислот с добавками хромового ангидрида, аммиака и этиленгликоля. По ходу эксперимента изменялись температурные и электрические режимы. В ходе экспериментов были получены потенциодинамические кривые, в которых наличие петли Жаке, показало образование вязкого слоя из продуктов анодного растворения, который способствует выравниванию микронеровностей [1]. Вязкий слой характеризуется высоким электрическим сопротивлением, при этом на микровыступах он меньше, вследствие этого выступы растворяются первыми, так как через них проходит ток более высокой плотности. Чем выше концентрация кислоты в электролите, тем ниже значение предельной плотности тока на кривых анодной поляризации и тем меньше может быть рабочая плотность тока, при которой происходит полирование. С уменьшением концентрации кислоты сужается диапазон напряжений, ограничивающих участок предельного тока.

Ортофосфорная кислота широко используется для электрохимического полирования быстрорежущих сталей. В процессе полировки на поверхности анода образуется гидроокисная плёнка, которая создаёт условия для микрополирования. Равновесие между скоростью образования плёнки и скоростью её химического растворения обеспечивает постоянную толщину плёнки. Эта плёнка позволяет обмениваться электронами между полируемым металлом и ионами электролита без риска разрушения металла. Исследования определили состав многокомпонентного электролита на основе ортофосфорной кислоты с добавлением серной кислоты, хромового ангидрида и этиленгликоля. Оптимальные условия были подобраны, и предложенный электролит стал универсальным для полировки быстрорежущих сталей. В результате интенсивного растворения микровыступов поверхность сглаживается, и появляется характерный блеск.

Список литературы:

1. Совершенствование технологии электрохимической обработки деталей ГТД для улучшения качества поверхностного слоя и стойкости к высокотемпературной газовой коррозии: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.02.08 / Хамзина Альбина Расиховна; [Место защиты: Уфим. гос. авиац.-техн. ун-т]. - Уфа, 2010. - 16 с.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В НИТРИЛЫ

Шубина Е.Н.¹, Кашипарова В.П.², Букурова В.С.¹, Жукова И.Ю.^{1,2}

¹ Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Elenapapina1995@mail.ru

Нитрилы позиционируются как важные промежуточные продукты в синтезе востребованных соединений для различных отраслей промышленности, а также как исходные соединения для превращения нитрильной группы в функциональные группы производных карбоновых кислот и другие соединения. Традиционные подходы к синтезу нитрилов ограничены использованием высокотоксичных цианид-ионов и жесткими условиями. Электрохимический синтез нитрилов имеет явные преимущества и отвечает требованиям «зеленой» химии, таким как экономия реагентов и энергии, малое количество отходов или их отсутствие, а, следовательно, практически минимальное загрязнение окружающей среды [1, 2].

Пионерские исследования по непрямоу электрохимическому превращению альдегидов в нитрилы были выполнены в растворе метилата натрия в метаноле, где различные альдегиды были превращены в нитрилы при использовании йодида калия в качестве источника первичного окислителя и аммиака как источника азота [3]. Основным недостатком метода явилось использование метанола, что привело к образованию побочных продуктов в виде ацеталей и эфиров. Более простой электрохимический вариант трансформации ароматических альдегидов в нитрилы описан в работе [4]. Для цианирования ароматических альдегидов был применен йодид аммония как источник йода и азота. Но использование диметилсульфоксида в качестве растворителя, низкая плотность тока, большая длительность электролиза, ограниченность исследованных субстратов оказались недостатками данного метода.

Мы предлагаем эффективный и простой в исполнении метод превращения алифатических и ароматических альдегидов в нитрилы по типу «one pot» в соответствии с требованиями «зеленой» химии. Превращения проводили в мягких условиях в двухфазной водно-органической среде ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3(\text{водн.})$ соотношение 1/2) при участии йодида аммония, который одновременно являлся источником йода и аммиака «in situ». Использование органической фазы позволило растворить малорастворимые в воде альдегиды и экстрагировать образующиеся нитрилы, исключая их возможный гидролиз в водной фазе электролита. В предлагаемых условиях после пропускания 2-2,5 F электричества были получены нитрилы с выходом по веществу и току до 97 %.

Список литературы:

1. Francke R. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 2492–2521.
2. Frontana–Uribe B.A. Little R.D., Ibanez J.G., Palma A., Vasquez–Medrano R. // Green Chem. 2010. Vol. 12. N 12. P. 2099–2120.
3. Okimoto M., Chiba T. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. P. 218–219.
4. Qu Q., Gao X., Gao J., Yuan G. // Sci. China Chem. 2015. Vol. 58. N 4. P. 747–750.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	
Кривенко А.Г. ПРОБЛЕМЫ КОРРЕКТНОЙ ТРАКТОВКИ ДАННЫХ ЦВА, ПОЛУЧЕННЫХ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ	6
Волков С.С., Николин С.В., Степанов С.В., Парфенюк В.И., Нечаев А.В., Меркушов Ю.Н. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ	7
Кузьмин С.М. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПОРФИРИНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	8
Насретдинова Г.Р., Фазлеева Р.Р., Янилкин В.В. МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ И «ЗЕЛЕНЫЙ» МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАСТВОРЕ	9
Фишгойт Л.А. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИИ И НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	10
УСТНАЯ СЕССИЯ	
Базанов М.И., Березина Н.М. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОРФИРИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ	12
Березина Н.М., Базанов М.И., Березин М.Б. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВF ₂ -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ	13
Березина Н.М., Березина Г.Р., Любимова Т.В., Семейкин А.С., Кузнецов В.В., Базанов М.И. МЕТАЛЛОГИДРОКОРРИНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	14
Братков И.В., Колчин А.Д., Савицкий И.А., Иванов А.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «СФЕРИЧЕСКИЙ ГРАФИТ – SnO ₂ »	15
Братков И.В., Савицкий И.А., Иванов А.Д., Колчин А.Д. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРАТА ГРАФИТА	16
Бушуев А.Н., Елькин О.В., Саетова Н.С., Кузьмин А.В. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА	17
Воронцов Е.Н., Коровкин А.В., Трошин И.Ю. НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ	18
Воропай А.Н., Владимир Е.Д., Осетров Е.С., Дерябина Е.О., Зуева В.В. КОМБИНИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ ВАНАДИЕВЫХ БАТАРЕЙ	19

Гаврилин И.М., Гревцов Н.Л., Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П., Дронов А.А., Гаврилов С.А. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СПЛАВА Si_xGe_{1-x} С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ, СФОРМИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ГЕРМАНИЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ	20
Жижина М.А., Макарова А.С., Мехряков А.Я. НИЗКОВОЛЬТНЫЕ РАБОЧИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦИТРАТА И ФОРМИАТА АММОНИЯ	21
Ильин В.А., Лопухова Е.В., Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ	22
Исаев А.Б. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	23
Калабина Н.А., Макарова А.С., Мехряков А.Я. ПОДБОР СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОГО КОНДЕНСАТОРА НОМИНАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ 100 В, РАБОТАЮЩЕГО В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ОТ МИНУС 40 ДО 150 °С	24
Кобелев М.А., Суслов Е.А. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ЛИТИЯ В $TiSe_2$ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	25
Козлов Ф.С., Мазурова Д.В., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А. ПОСЛЕДУЮЩАЯ ОБРАБОТКА ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ	26
Кочергин В.К., Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кривенко А.Г. НАНОКОМПЗИТ ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР С ФОСФИДОМ КОБАЛЬТА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ	27
Кубанова М.С., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА	28
Кузнецова А.Ю., Онищенко А.О., Михайлов М.А., Суслов Е.А., Постников М.С., Сумников С.В. ИЗУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	29
Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Филимонова Ю.А., Парфенюк В.И. REDOX ПОВЕДЕНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(р-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА В РАСТВОРЕ И В ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОЙ ПЛЕНКЕ	31
Куриганова А.Б. Pt-СОДЕРЖАЩИЕ (ЭЛЕКТРО)КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА «СВЕРХУ-ВНИЗ»: МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА И ЭФФЕКТ НОСИТЕЛЯ	32
Макарова А.С., Калабина Н.А., Мехряков А.Я. СОЗДАНИЕ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОГО КОНДЕНСАТОРА НОМИНАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ 63 В С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ДИАПАЗОНОМ ОТ МИНУС 40 ДО 150 °С	33
Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г. ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЗИТНЫХ PdNi-ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА	34

Панченко Н.В., Кузов А.В., Трипачёв О.В., Радина М.В., Андреев В.Н. КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ В Li ⁺ -СОДЕРЖАЩЕМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	35
Парфенюк Е.В., Долинина Е.С. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ГИДРОГЕЛЕЙ	36
Рассолова А.Е., Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-4-(2'-, 3'-, 4'-МЕТОКСИФЕНОКСИ) ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА	37
Рубцов Е.А., Ершова Т.В., Симунова С.С., Курдогло Е.Д., Лихачева И.Е., Афонин А.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ВИСКЕРОВ НА ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЯХ	38
Силкин С.А., Перков А.С., Лев Д.Е. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ AISI 316L	39
Спешилов И.О., Чикин Д.В., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД СПЕКТРО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ АНТРАХИНОН-БРОМАТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА	40
Степанов С.В., Нечаев А.В., Волков С.С., Меркушов Ю.Н. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РЕСУРС СИСТЕМЫ ПИТАНИЯ БПЛА БЛИЖНЕГО ДЕЙСТВИЯ В УСЛОВИЯХ СВО	41
Сумников С. В., Васин Р. Н. , Пономарева О. Ю. , Донец М. Е., Бобриков И. А., Самойлова Н. Ю. ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.	42
Тазина Т.В., Волков С.С. ЗАРЯДООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ	43
Тесакова М.В., Долинина Е.С., Боков А.С., Павлова Н.С., Парфенюк В.И. ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРОВ: ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА	44
Тяпкина И.Ю., Донцов М.Г., Братков И.В. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ МЕТАНСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ	45
Ульянкина А.А., Беличенко Т.А., Молодцова Т.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА	46
Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Евтюгин В.Г., Губайдуллин А.Т., Янилкин В.В. МНОГОКРАТНЫЙ МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С РАСТВОРЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АНОДА	47
Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА	48

Чиждова Н.В., Лихонина А.Е., Тесакова М.В., Мамардашвили Н.Ж., Парфенюк В.И. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Mn(II, III)-ПОРФИРИНОВ	49
Чупахина Е.А., Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Степанова К.В. ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ АНОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ	50
Шеханов Р.Ф., Фрякин А.А. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ ОЛОВО-ЦИНК	51
Яковлева Н.М., Степанова К.В., Шульга А.М., Кокатев А.Н., Дмитриев И.Н. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГУБЧАТОГО ТИТАНА	52
Янилкин В.В., Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Димиев А.М. МЕТИЛВИОЛОГЕН-МЕДИАТОРНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА	53
СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ	
Elena Yu. Pisarevskaya, S.Zh. Ozkan, V.A. Petrov, O.N. Efimov, G.P. Karpacheva ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF HETEROCYCLIC POLYAZINES AND THEIR NANACOMPOSITES BASED ON CARBON NANOMATERIALS	55
Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТА 1-БУТИЛ-4-МЕТИЛПИРИДИНИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ	56
Бобров М.Н., Гусева О.О. МОРФОЛОГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ЧАСТИЦАМИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА	57
Бобров М.Н., Печенкина Е.С., Печенкина Т.А. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ МЕМБРАН	58
Галанин С.И., Лебедева Т.В., Юсупов Д.М., Юсупов Дм.М. ЦВЕТНОЕ ДЕКОРАТИВНОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЯДА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	59
Галанин С.И., Шорохов С.А. ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕКОРАТИВНЫХ ЗОЛОТЫХ И РОДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ СТИЛОГАЛЬВАНИКОЙ	60
Гевел Т.А., Горшков Л.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ KCl-K ₂ SiF ₆ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ЦИРКОНА	61
Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОФАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ПРИ СООТНОШЕНИИ ВЕЩЕСТВ 1:2 И 1:4 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	62
Готеляк А.В. ВЛИЯНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СО-W ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНОЙ ВАННЫ	63

Данильчук В.В. АНАЛИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ	64
Зайнуллина В.М., Коротин М.А. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНО ЛЕГИРОВАННОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО $La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Co_yO_{3-\delta}H_z$	65
Козырев Ю.Н., Мендкович А.С., Кокорекин В.А., Лужков В.Б. ВЛИЯНИЕ ДОНОРОВ ПРОТОНА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ДИРОДАНА И ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ	66
Козырев Ю.Н., Мендкович А.С., Кокорекин В.А., Лужков В.Б. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ИЗОДИРОДАНА И ЕГО РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИИ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ	67
Конарев А.А. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ В ЩЕЛОЧНОМ НЕЦИАНИСТОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	68
Конарев А.А., Данченко Г.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОНЦЕНТРАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ ГИДРОКСИДА	69
Конарев А.А. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	70
Конарев А.А. ХИМИЧЕСКАЯ СХЕМА СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ	71
Кубкин Д.Д., Чернышова О.В. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ	72
Кузнецова О.Г., Левин А.М., Анохин А.С., Левчук О.М., Леонтьев В.Г. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ РЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА	73
Леонова А.М., Леонова Н.М., Суздальцев А.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЛИТИРОВАНИИ И ДЕЛИТИРОВАНИИ	74
Ляпунова Е.Л., Безкрёвная Е.Н., Козлов С.А., Фофанов С.А. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КАТОДНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА	75
Писаревская Е.Ю., Озкан С.Ж., Петров В.А., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИАЗИНОВ И ИХ НАНАКОМПЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	76
Пунтусова Л.А., Стаханова С.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНОГЕНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	77
Ребрин О.И., Половов И.Б., Крылосов А.В., Чернышов М.В. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕЗАРЯДА ИОНОВ ВАНАДИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	78
Ростовцев Р.Н.	

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА	79
<i>Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ализаде Й.Э. Ибрагимова К.Ф., Гейбатова А.Ф., Джаббарова И.И., Гаджиева К.И.</i> КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	82
<i>Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ализаде Й.Э., Ибрагимова К.Ф., Ханкишиева Н.Н., Гусейнова Р.Э., Гулузаде Л.М.</i> ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ Re-Mo	83
<i>Саргисян С.А., Саркисян А.С., Хизанцян К.М., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г., Маргарян К.С.</i> ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	84
<i>Сероштан А.И., Иванов Н.П., Мармаза П.А., Шичалин О.О.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КЕРАМИКИ Mo ₂ C/Mo ₃ Co ₃ C	85
<i>Сероштан А.И., Иванов Н.П., Мармаза П.А., Шичалин О.О.</i> ФЕРРИТ ЦИНКА ZnFe ₂ O ₄ : СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭИПС-КОНСОЛИДАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЗЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	86
<i>Сундукова А.В., Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	87
<i>Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> ЗАЩИТНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА СЕРЕБРЯНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	88
<i>Таныгина Е.Д., Комаров И.В., Клевцов В.В.</i> ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРА НА СКОРОСТЬ ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ Ст3	89
<i>Тураев Д.Ю.</i> ВОЗМОЖНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ РАСТВОРА ХРОМАТА КАЛИЯ	90
<i>Тураев Д.Ю.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА ХРОМАТА КАЛИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧИСТОЙ ВОДЫ	91
<i>Хамзина А.Р., Квятковская А.С.</i> ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ	92
<i>Шубина Е.Н., Кашипарова В.П., Букурова В.С., Жукова И.Ю.</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В НИТРИЛЫ	93

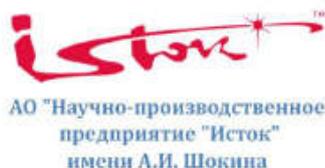
Спонсоры конференции:



ООО "АКА-ЛОДЖИК"
143405, Московская обл., г.Красногорск, ш.Ильинское, д. 1А
тел. +7969-077-7272
e-mail: akalodgic.ru@gmail.com
www.ilpa-tech.ru



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



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

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.



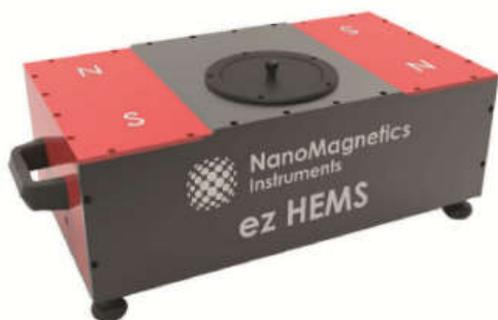
ezAFM & ezAFM+

Простой и надежный;
Большая область сканирования (120x120x40 мкм или 40x40x4 мкм);
Установка за 1 час;
Бесплатное ПО с регулярными обновлениями;
Встроенный оптический микроскоп 2 мкм 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>



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, K52-1M, 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>





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

Научно-производственное предприятие "Исток" основано в 1943 г. как базовое предприятие по разработке и выпуску электронных приборов сверхвысоких частот (СВЧ) для всех видов связи и радиолокации.

В дальнейшем "Исток" стал не только центром отечественной сверхчастотной электроники, но и родоначальником ряда крупных предприятий в городах: Москва, Саратов, Ростов-на-Дону, Полтава, Киев и др.

"Истоку" принадлежит мировой приоритет в открытии лавинно-пролетного эффекта в полупроводниках, создании новых классов электровакуумных приборов - многолучевых клистронов, малошумящих электростатических усилителей и ламп обратной волны миллиметрового диапазона.

В настоящее время "НПП "Исток" обладает замкнутыми технологическими циклами разработки и производства СВЧ-транзисторов, монолитных интегральных схем и модулей любой функциональной сложности. На их основе создаются электровакуумные СВЧ-приборы и комплексированные устройства для малогабаритной радиолокационной аппаратуры.

Электронные приборы "Истока" полностью перекрывают см- и мм- диапазоны длин волн, вплоть до субмиллиметровых, с мощностями от единиц милливольт до мегаватт.

Приборы и аппаратура предприятия используются во многих отраслях науки и техники: радиолокации, средств радиоэлектронной борьбы, наземной и космической связи, ускорителях заряженных частиц, спекроскопии, медицине, металлургии и других.

В настоящее время, "Исток", продолжая исследовать новые области применения электроники, непрерывно наращивает объемы производства.

Контактная информация

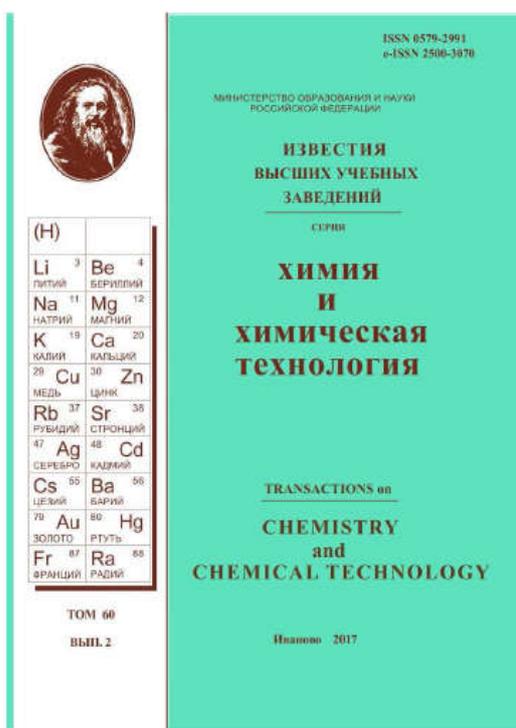
Наш адрес:

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

Наш телефон+7 (495) 465-86-80

E-mail: info@istokmw.ru

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



Год основания – 1958 г.

Периодичность – 12 выпусков в год

Тираж – 400 экз.

Язык публикаций – русский, английский

Вид издания – печатная версия, электронная версия

Импакт-фактор РИНЦ (2013 г.) – **0,577**

Редакционная коллегия – **международная**

Учредитель – ФГБОУ ВО «**Ивановский государственный химико-технологический университет**»

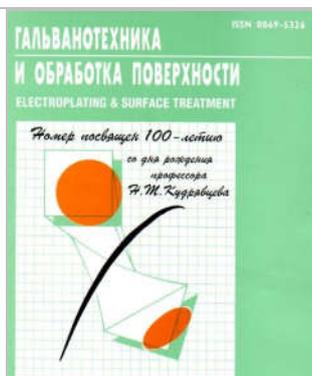
Адрес редакции: пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000

тел.: +7(4932)32-73-07, e-mail: ivkkt@isuct.ru,

<http://journals.isuct.ru/ctj>

Журнал включен в международные базы данных RSCI Web of Science, Chemical Abstracts и EBSCO Publishing (США), а также в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук» (ВАК)

Журнал издается при содействии Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова



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

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

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

Журнал входит в:

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

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

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

XV ПЛЁССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-21-1

ISBN 978-5-905364-21-1

