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

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

13 – 17 сентября 2021 г.

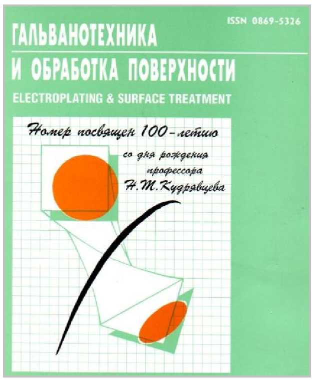
ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8:544.6 (043.2)

«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XII Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 13-17 сентября 2021 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2021. - 143 с. ISBN 978-5-905364-18-1

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

ISBN 978-5-905364-18-1

© Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2021

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:
проф. Парфенюк В.И. (ИХР РАН, Иваново)
Ученый секретарь: к.х.н. Долинина Е.С. (ИХР РАН, Иваново)

Члены оргкомитета:

проф. Андреев В.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Антипов Е.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Базанов М.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Балмасов А.В. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Белкин П. Н. (КГУ, Кострома)
проф. Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
проф. Воротынцев М.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Давыдов А.Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
проф. Галяметдинов Ю. Г. (КНИТУ, Казань)
чл.-корр. АН РМ Дикусар А.И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
проф. Ившин Я.В. (КНИТУ, Казань)
проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Колесников В.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
проф. Кривцов А.К. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Кришталик Л.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
акад. Лутовац М. (Белград, Сербия)
проф. Нараев В.Н. (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)
проф. Фомичев В.Т. (ВГАСУ, Волгоград)
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Черник А.А. (БГТУ, Минск)
проф. Шалимов Ю.Н. (ВГТУ, Воронеж)
проф. Янилкин В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета:
Проф. Кривенко А. Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
Члены программного комитета:
Чл.-корр. РАН Антипов Е. В. (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва)
Проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)
Проф. Валиджич И. (Университет Белград, Сербия)
Проф. Винокуров Е. Г. (РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва)
Проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
Чл.-корр. АН РМ Дикусар А. И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
Проф. Парфенюк В. И. (ИХР РАН, Иваново)
Акад. РАН Цивадзе А. Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
Проф. Янилкин В. В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ПАВЕЛ НИКОЛАЕВИЧ БЕЛКИН – УЧЕНЫЙ, УЧИТЕЛЬ, ПАТРИОТ

Кусманов С.А., Наумов А.Р.
Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Так происходит, что подводить итоги жизненного пути человека приходится после его окончания. На семьдесят шестом году жизни закончил свой путь доктор технических наук, профессор Павел Николаевич Белкин – выдающийся ученый, блестящий преподаватель, истинный патриот Отечества. Огромная утрата для семьи, науки, высшего образования, друзей… Ушел из жизни тот, к кому в полной мере применимы пушкинские слова «он сам был нашим университетом».

Его корни на костромской земле, где он прожил большую часть своих 75 лет. Был Кишинёв, где он провел юношеские годы и где трудился в Институте прикладной физики АН Молдавской ССР после окончания физфака МГУ им. М.В. Ломоносова. Там он вырос как исследователь, там сформировалась его личность. С 1991 года его жизнь неразрывно связана с Костромским университетом. Именно в КГУ он раскрылся как блестящий наставник и организатор научного и учебного труда. Он отдал науке и образованию более 50 лет своей жизни. Его труд, знания, опыт – сейчас в жизни его учеников.

За годы работы в Костромском университете П. Н. Белкин успешно организовал работу кафедры в условиях тотального кризиса в стране и передал ее в надежные руки своих учеников. Тридцать лет он созидал в Костроме научную школу, давшую России уникальное направление физического материаловедения и целую плеяду выпускников, ныне составляющих естественнонаучное ядро университета.

Электролитно-плазменные технологии обработки материалов – это то, что ассоциируется с именем профессора Белкина в мировой науке. Созданное оборудование, разработанные технологии, сформулированные теории – вот его вклад в развитие науки о материалах. Плодотворные результаты научной деятельности П.Н. Белкина изложены в более чем 400 монографиях, статьях и изобретениях. Он задал высокую планку публикаций в ведущих международных журналах, был членом редколлегии журнала Surface Engineering and Applied Electrochemistry и научным редактором издательства Elsevier. Много лет он входил в состав диссертационного совета по защите докторских диссертаций в области материаловедения, возглавлял работу по масштабным проектам Минобрнауки России, Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, руководил подготовкой кандидатских и докторской диссертаций, магистерской программой «Физика конденсированного состояния вещества» и аспирантской «Технологии материалов».

Заслуги П.Н. Белкина перед Россией отмечены орденом «За заслуги перед Отечеством» II степени, знаками отличия «Почетный работник высшего профессионального образования» и «Изобретатель СССР».

Принято считать, что с уходом великого человека заканчивается целая эпоха, эпоха Белкина продолжается…

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

МЕТОД ЦВА – ДОСТОВЕРНОСТЬ И РЕАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

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

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) является самым распространенным электрохимическим методом и по данным базы WoS ежегодно о его применении сообщается в более чем 5.5 тыс. публикаций. Однако, несмотря на наличие огромного количества учебной и научной литературы, посвященной теоретическим основам и практическому применению ЦВА, анализ публикаций показывает, что их авторы часто не в полной мере используют его возможности, либо в толковании полученных данных далеко выходят за допустимые рамки. На основании сравнения эмпирических соотношений между характерными временами диффузионного подхода реагента, электронного переноса, химических превращений с формой расчетных вольтамперограмм установлены основные причины, затрудняющие адекватную трактовку данных ЦВА. К таковым можно отнести: неоптимальное соотношение сигнал/шум и фактически повсеместное игнорирование экспериментальных ошибок в определении величин пиковых токов ЦВА, недостаточный диапазон используемых скоростей развертки потенциала, отсутствие измерений при различных концентрациях деполяризатора и использование слабых или неприемлемых критериев для определения механизма исследуемого процесса. Указанные трудности усугубляются тем фактом, что в настоящее время практически не используются «гладкие» электроды, для которых проведены расчеты ЦВА и сформулированы критерии для установления механизма электродного процесса. Типичным для современной литературы, посвященной электрохимической проблематике, является анализ данных ЦВА, регистрируемых на электродах, получаемых нанесением различных наноструктурированных субстанций на проводящую подложку. При этом подавляющее большинство авторов в трактовке результатов не учитывает ни электрохимическую неоднородность таких электродов, ни их эффективную пористость, хотя соответствующие расчетные работы для использования данного метода на сложноустроенной электродной поверхности имеются. Более реалистичным подходом, дающим возможность получения адекватной информации, является проведение измерений в максимально широком диапазоне скоростей развёртки потенциала, интервалов циклирования и концентраций деполяризатора. В то же время анализ принципиально присущих методу экспериментальных ошибок показывают слабость наиболее часто используемых критериев определения механизмов реакций, т.к. при учете экспериментального разброса результаты зачастую не позволяют однозначно определить природу электродного процесса. Таким образом, можно констатировать, что даже в наиболее простом случае исследования редокс-реакций анализ данных ЦВА позволяет полуколичественно определять константы скорости электронного переноса, достоверно оценивать характерные времена химических стадий CE или EC процессов, а наиболее реалистичные количественные данные можно получать только для величин формальных потенциалов.

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

ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ИМПУЛЬСНОМ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ИХ ЭХРО

Силкин С.А.[1, 2], Дикусар А.И. [2]
[1]Костромской госуниверситет, Кострома, 156005, РФ
[2]Приднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко, Тирасполь, 3003
[3]Институт прикладной физики Республики Молдова, Кишинев, MD-2028
aidikusar@gmail.com

В докладе на основе экспериментальной работы [1], посвященной импульсно-гальваностатическому анодному растворению хромоникелевых сталей (Х18Н10 и ЭИ612) в электролитах для их электрохимической размерной обработки (ЭХРО) и контролем поверхностной температуры в интервале плотностей тока 1 – 100 А/см^2 описываются наблюдаемые особенности этого процесса: а) наличие предельной фарадеевской скорости растворения (FRD, съем металла на единицу пропущенного заряда, мг/Кл) в импульсных условиях (длительность импульса 20-2000 μs, скважность 10-2), б)отсутствие влияния в этих условиях природы сплава и природы аниона, в) превышение обнаруженной предельной FRD при переходе к постоянному току (s<2), г)отсутствие на обработанной поверхности оксидов при максимальной скорости обработки. На основе двух гипотез: образования в процессе обработки пассивирующих оксидных слоев полупроводниковой природы при наличии в них точечных дефектов (PDM) [2] и их разрушения вследствие термокинетических эффектов (ТКН) [3] дается объяснение наблюдаемым эффектам. При достижении определенных условий скорость ее образования становится меньше скорости ее разрушения вследствие термокинетических эффектов, что приводит к повышению FRD и в пределе к отсутствию пленки на обрабатываемой поверхности.

1. Dikusar A.I., Likrizon E.A., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021.V 57.P. 10.
2. Macdonald D.D. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 1761.
3. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. 1989. Кишинев. Штиинца. С. 140

Настоящая работа выполнена в рамках финансирования европейского проекта H2020 “Smartelectrodes” (№778537), а также проекта ANCD (Молдова) 19.80013.50.07.06 A/BL, бюджетного финансирования Костромского госуниверситета (г. Кострома, Россия) и ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г. Тирасполь, Молдова)

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ИНТЕРКАЛАНТА

Титов А.Н.
Институт физики металлов им. М. Н Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
antitov@mail.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов являются отличной модельной системой для изучения влияния кристаллической и электронной структуры на диффузионную подвижность атомов, внедрённых в межслоевое пространство. Это связано с тем, что атомы решётки-хозяина не участвуют в диффузионных процессах. Сам процесс диффузии связан с перескоком внедрённого иона между окта- и тетраэдрически координированными халькогеном позициями межслоевого промежутка.

Раннее было показано [1], что энергия активации диффузии может быть представлена как разница энтальпий ионов интеркаланта в основной позиции и над диффузионным барьером. Установлено, что основными вкладами в энергию активации диффузии являются разность ковалентного взаимодействия иона с ближайшим окружением в окта- и тетра-позиции и разница упругих искажений решётки, вызываемая ионов в основной позиции и над барьером.

В то же время оставалось неясным как найти собственно сами вклады в энтальпию иона – ковалентный и упругий?

Систематическое исследование кристаллической и электронной структуры интеркалатных соединений дихалькогенидов переходных металлов позволило предложить такой метод. Установлено, что ковалентный вклад определяется потенциалом ионизации переходного металла решётки-хозяина. Упругий же вклад при помещении интеркалированного иона в тетра-позицию, практически равен нулю. Это позволяет отождествить упругий вклад с изменением параметров решётки при внедрении ионов в окта-позиции.

Предложенный подход позволил прогнозировать резкое снижение энергии активации диффузии в областях примерного равенства энтальпии ионов интеркаланта в окта- и тетра-позициях и обнаружить области химического состава материалов, в которых это равенство достигается. Обнаружены способы управления потенциалом ионизации переходного металла решётки-хозяина: за счёт интеркалации донорного металла и за счёт формирования твёрдых растворов замещения по подрешётке халькогена и собственно переходного металла. Получены экспериментальные доказательства успешности этого подхода.

В то же время обнаружено, что полного выравнивания энтальпии ионов в окта- и тетра-позициях не достигается, вероятно, вследствие неустойчивости типа Яна-Теллера.

1. Титов А.Н. // ФТТ. 2006. Т. 51. № 4. С. 675.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00275

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ С МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Электроосаждение сплавов металлов является одним из эффективных методов улучшения качества гальванических покрытий. Путем совместного осаждения двух и более металлов можно получать покрытия с более высокими антикоррозионными и декоративными свойствами, с большей твердостью и сопротивляемостью механическому износу, действию температуры по сравнению с индивидуальными покрытиями теми же металлами.

Электроосаждение сплавов металлов подгруппы железа используется в различных отраслях промышленности. Например, магнитные покрытия применяются в радиотехнической и электронной промышленности, а износостойкие твердые и блестящие покрытия требуются при защитно-декоративной обработке поверхности изделий. Вместе с этим процесс электроосаждения сплавов является более сложным в техническом смысле и требует решения комплекса теоретических и технологических задач, обеспечивающих получение необходимого химического и фазового составов покрытий. Кроме того, известные сульфатно-хлоридные электролиты для осаждения никельсодержащих сплавов имеют низкую рассеивающую способность, а получаемые покрытия часто обладают повышенными внутренними напряжениями и не обеспечивают необходимые функциональные свойства покрытий. Традиционно высокие концентрации солей металлов, используемые в этих электролитах, способствуют повышению нагрузки на очистные сооружения, что в свою очередь увеличивает загрязнение окружающей среды и повышает экологические риски.

Электролиты на основе органических лигандов для электроосаждения сплавов металлов подгруппы железа лишены этих недостатков. Например, оксалатные комплексы металлов подгруппы железа обладают высокой устойчивостью, дешевы и хорошо разлагаются в сточных водах. Рассеивающая способность у таких комплексных электролитов значительно выше, чем у электролитов, составленных на основе простых солей. Поэтому разработка новых полилигандных электролитов для катодного осаждения магнитных покрытий сплавами никель-железо, кобальт-никель и защитных покрытий сплавами цинк-никель, цинк-кобальт, цинк-железо, олово-никель, олово-кобальт является весьма актуальной задачей.

Использование комплексных полилигандных электролитов позволяет стабилизировать состав растворов, выполнить основное условие для электроосаждения сплавов – равенство электродных потенциалов осаждения компонентов сплава и добиться необходимого химического и фазового состава покрытий. Однако подбор компонентов электролитов производят зачастую эмпирическим путем без учета сложного ионного состава таких растворов. Поэтому установление закономерностей соосаждения компонентов сплавов из электролитов на основе ряда дикарбоновых кислот (щавелевой, янтарной, адипиновой, глутаровой, малоновой) с учетом ионных равновесий, устанавливающихся в растворах, имеет важное значение для разработки новых составов низкоконцентрированных по солям металлов комплексных электролитов и способствует развитию новых технологий нанесения гальванических покрытий.

Применение электролитов на основе дикарбоновых кислот и их солей дает возможность нанесения покрытий на электроотрицательные металлы (литейные цинковые сплавы, титан и его сплавы). При этом покрытия сплавами металлов подгруппы железа могут быть использованы как в качестве самостоятельных покрытий для повышения поверхностной прочности изделий, так и в качестве подслоя под другие виды покрытий.

Катодные поляризационные кривые для систем, включающих индивидуальные металлы подгруппы железа и исследуемый лиганд, позволяют оценить их электрохимическое поведение, а также определить потенциальную возможность соосаждения указанных металлов в сплав с учетом перенапряжения их выделения. Анализ катодных потенциодинамических кривых показал, что осаждение кобальта и никеля происходит при достаточно близких катодных потенциалах, в отличие от потенциалов осаждения железа. Поэтому из простых сульфатных растворов возможно соосаждение и получение электролитических сплавов кобальт-никель, но затруднительно получение никель-железных покрытий. В оксалатных электролитах, где железо и никель находятся в виде комплексных соединений, имеет место значительное сближение потенциалов осаждения никеля и железа, что обеспечивает получение их качественных сплавов за счет значительной катодной поляризации. При осаждении из сульфатных и сукцинатных электролитов наблюдается значительная разность электродных потенциалов восстановления никеля и железа, что приводит к затруднению сплавообразования и преимущественному выделению одного из компонентов сплава.

Наименьшая разность углов наклона тафелевских зависимостей катодного восстановления никеля и железа соответствует осаждению из сукцинатных, и особенно, из щавелевокислых электролитов. Более подробно изучались электролиты для осаждения сплавов металлов подгруппы железа, в составе которых присутствуют сукцинатные или оксалатные лиганды, в связи с практически совпадающими значениями потенциалов электроосаждения никеля и железа на тафелевских участках из указанных комплексных частиц.

Исследование pH приэлектродного слоя в процессе электролиза показало, что эта величина существенно зависит от состава и природы применяемых электролитов. Как было показано ранее, состав частиц, находящихся в растворе, значительно зависит от значения pH. При этом надо учитывать, что вследствие протекания побочных процессов значение pH вблизи катодной поверхности может существенно отличаться от величины, которая имеется в объеме электролита.

При исследовании процесса осаждения цинковых сплавов из оксалатно-аммонийных электролитов было установлено, что после включения тока в течение нескольких секунд электролиза pH прикатодного слоя резко увеличивается, достигая значений pH 9.5 в случае получения Zn-Ni сплавов и pH 10 – при получении Zn-Co сплавов. В связи с этим, распределение концентраций частиц, находящихся в объеме электролита и в приэлектродных слоях, будет разным, что может оказывать существенное влияние на скорость восстановления компонентов сплавов.

Результаты исследований, проведенных методом циклической вольтамперометрии, также свидетельствуют о том, что наименьшая катодная поляризация наблюдается при осаждении цинка, а наибольшая – для никеля (рисунок 1, кривые 5 и 4 соответственно). На анодных ветвях зависимостей, полученных при исследовании электролитов 1 – 3, видны три ярко выраженных пика. Можно предположить, что первый пик соответствует растворению цинка, второй – растворению сплава, а третий – растворению никеля. Подтверждением этому служат циклические вольтамперные кривые, полученные в электролитах, содержащих только ионы никеля или цинка.

Как показано на рисунке 1, для электролита № 4 на анодной ветви кривой присутствует только один пик в области потенциалов 0.3 – 0.4 В, соответствующий анодному окислению никеля, а в электролите 5 единственный пик, соответствующий растворению цинка, наблюдается при потенциале около –0.3 В.

Пики, наблюдающиеся на циклических вольтамперограммах, полученных в электролитах 1 – 3 в области потенциалов –0.3 - –0.1 В, соответствуют растворению интерметаллических соединений цинка и никеля. При этом, в зависимости от соотношения концентраций разряжающихся ионов металлов в составе электролитов, указанных в таблице

1, и режима электроосаждения сплавы Zn-Ni содержат от 3 до 16 атомных процентов Ni, остальное цинк, а также около 1.5% углерода.

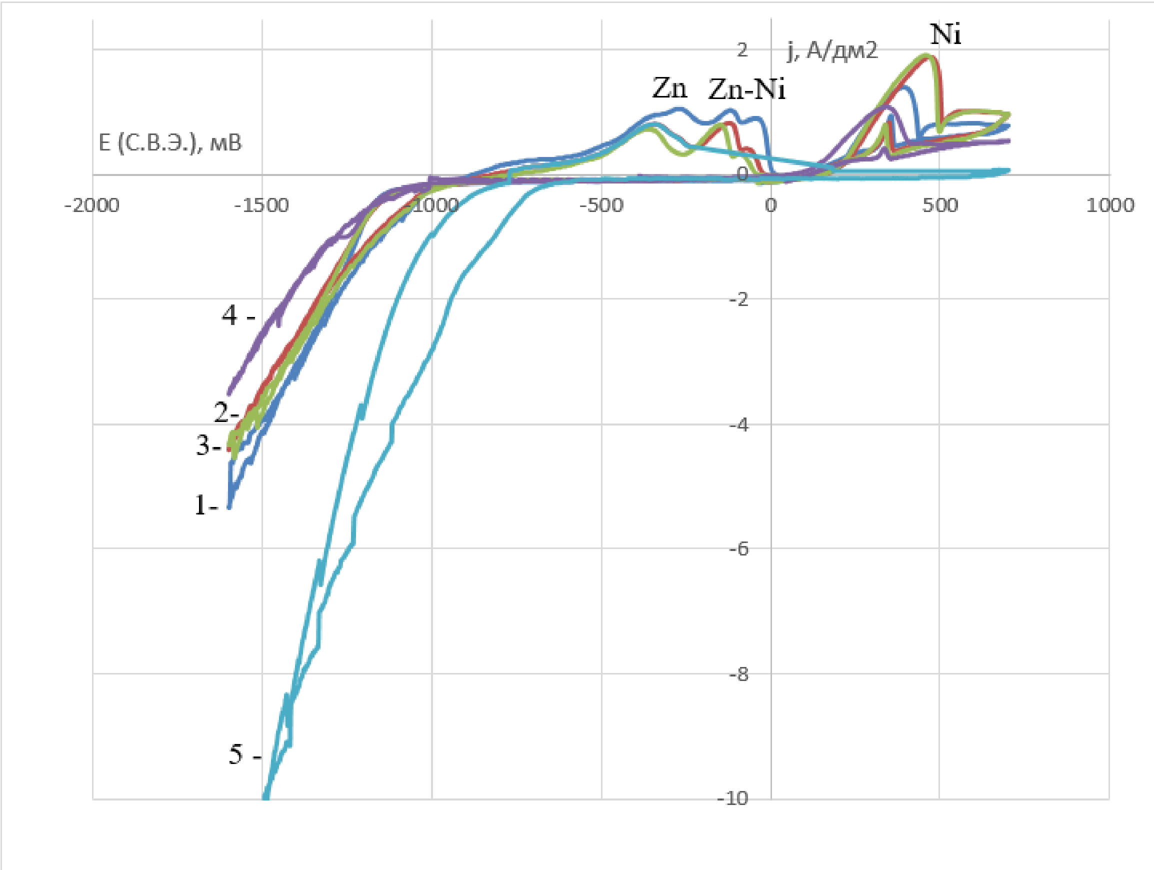


Рисунок 1. Циклические вольтамперные кривые, полученные на платиновом электроде в электролитах 1-5 (таблица 1) при температуре 20°С

Таблица 1. Составы оксалатно-аммонийных электролитов для осаждения сплавов Zn-Ni, Zn, Ni. Температура 20-50°С, рН 6.1-6.5

Электролиты:	№1	№2	№3	№4	№5
Компонент	Концентрация, моль/л				
$(NH_4)_2C_2O_4{}^xH_2O$	0.704	0.704	0.704	0.704	0.704
$NiSO_4{}^x7H_2O$	0.042	0.063	0.084	0.063	0
$ZnSO_4{}^x7H_2O$	0.084	0.063	0.042	0	0.063

Доказательство образования интерметаллических соединений NiZn, Ni_5Zn_{21}, было получено методом рентгенодифракционного анализа. В частности, в составе покрытий Zn-Ni, полученных на медных образцах из оксалатно-аммонийных электролитов №2 и №3, рентгенографически установлено присутствие гомогенной фазы интерметаллического соединения Ni_5Zn_{21} (рисунок 2). Наличие гомогенной фазы в сплавах цинк-никель способствует увеличению коррозионной стойкости покрытий.

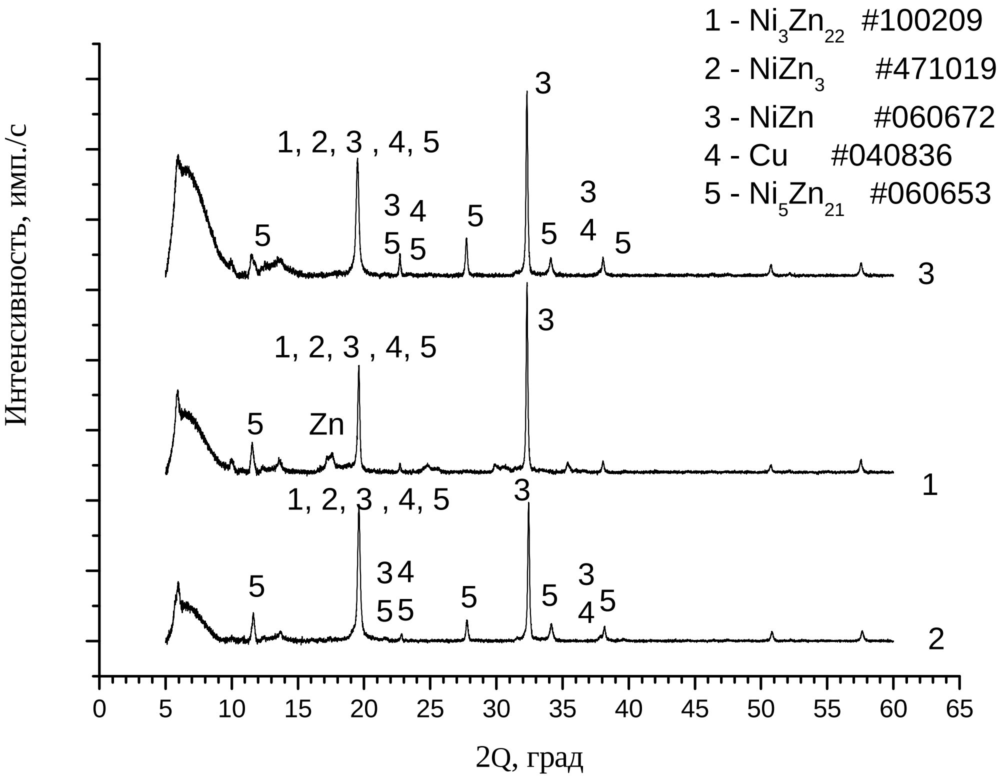


Рисунок 2. Рентгенограммы сплавов цинк-никель, осажденных из оксалатно-аммонийных электролитов № 1-3

Работа выполнена в рамках «НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов» ИГХТУ в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010).

При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Исследование поддержано грантом РФФИ (проект № 14-03-00360-а).

УСТНАЯ СЕССИЯ

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА МАССЫ И ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА.

Алексеева Е.В.[1], Ершов В.А.[1], Новоселова Ю.В.[1], Левин О.В.[1]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет

alekseeva_ev@yahoo.com

В настоящее время аккумуляторы являются одними из основных источников тока для портативной электроники и электромобилей. Современные аккумуляторы стабильны как при комнатной температуре, так и при температурах до +60˚ С. Однако, при отрицательных температурах все типы коммерчески доступных аккумуляторов резко теряют как энергию, так и мощность. В настоящее время для создания низкотемпературных аккумуляторов, в основном, используют электролиты с низкой температурой замерзания и пористые наноструктурированные активные материалы, что позволяет добиться ускорения кинетики транспорта заряда. Альтернативным решением данной задачи может замена неорганических катодных материалов на органические.

Для новых перспективных материалов такого типа лимитирующая стадия процесса переноса массы и заряда при низких температурах до сих пор не определена. В данной работе были изучены полимер-модифицированные электроды низкотемпературых аккумуляторов на основе тонких плёнок комплексов никеля с лигандом саленового типа в безводных электролитах. Был изучен переноса массы перенос массы и заряда в мофицированных электродах при температурах до -40°С в электролитах различного состава.

По результатам полученных экспериментальных данных была определена лимитирующая стадия переноса заряда при отрицательных температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект #20-03-00746 и с использованием оборудования ресурсных центров "Междисциплинарный ресурсный центр по направлению Нанотехнологии" и "Физические методы исследования поверхности"
Научного Парка Санкт-Петербургского Государственного Университета.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА ПЕРЕД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

Балмасов А.В., Гальцева К.Э., Донцов М.Г., Шеханов Р.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
maxdon79@yndex.ru

Молибден и его сплавы широко используются в электронике при производстве вакуумных электронных ламп для изготовления опор накаливания и сеток благодаря высокой температурной прочности и механической стабильности. При этом в ряде случаев возникает необходимость электрохимической обработки молибдена, в частности, путем покрытия его другими металлами для улучшения паяемости, предотвращения вторичной эмиссии при высоких температурах.

Осаждение металлов на молибден из водных электролитов осложнено из-за наличия поверхностной оксидной пленки, толщина которой эквивалентна 1-2 монослоям кислорода. Послойный химический анализ оксидной пленки показывает, что внутренний слой состоит исключительно из диоксида MoO_2. Для обеспечения высокой адгезии металлических покрытий с молибденом требуются специальные методы подготовки поверхности.

Адгезию медного и никелевого покрытий с молибденом изучали после химической или электрохимической обработок в кислых и щелочных растворах, рекомендованных в литературе. Качество сцепления определяли нанесением сетки царапин, методом изгиба и температурной обработкой в водородной среде. Толщина никелевого и медного слоев составляла 3…10 мкм.

При химическом травлении в растворах соляной кислоты, смеси серной и плавиковой кислот, смеси серной и азотной кислот, а также в щелочных растворах без окислителей изменения цвета и структуры поверхности не наблюдалось, поверхность оставалась блестящей. Во всех случаях качество сцепления медного и никелевого покрытий было неудовлетворительным. При анодном электрохимическом травлении в 20-30%-ном растворе NaOH и в растворах серной и соляной кислот после обработки на поверхности образовывался легкий налет или темная пленка. Осаждение металлов на такие пленки не происходило, либо покрытие было неравномерным (рис. а).

а

б

Рис. Медное покрытие на молибдене после предварительной обработки:
а – электрохимическое травление в соляной кислоте; б – химическое травление в азотной кислоте.

Наилучшие результаты по сцеплению медного и никелевого покрытия с молибденом обеспечивает травление в азотной кислоте (рис. б). Образцы прошли испытания методом изгиба, нанесение сетки царапин и термическую обработку при температуре 800^{o}C в среде водорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР.

Тема № FZZW-2020-0010.

МЕХАНИЗМ ИНДУЦИРОВАННОГО СООСАЖДЕНИЯ Fe-W СПЛАВОВ: КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА И ВДЭ

Белевский С.С. [1], Силкин С.А. [2, 3], Дикусар А.И. [1, 3]
[1] Институт прикладной физики Республики Молдова, Кишинев, MD-2028
[2] Костромской госуниверситет, Кострома, 156005
[3] Приднестровский госуниверситет им.Т.Г.Шевченко, Тирасполь, 3003
aidikusar@gmail.com

Индуцированное соосаждение сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W,Mo, Re) иногда относят к категории аномального электроосаждения [1], поскольку управление составом и свойствами таких сплавов невозможно с использованием обычных (классических) электрохимических методов. В этих случаях тугоплавкий металл, который нельзя осадить из водного раствора, переходит в сплав, благодаря введению в состав электролита комплексов металлов группы железа (цитратных, глюконатных, гликолятных и др.). При этом комплекс металла группы железа “индуцирует” восстановление окисленной формы тугоплавкого металла до металла с образованием сплава, содержащего до 50% (масс.) тугоплавкого металла. К сожалению, механизм индуцированного соосаждения до сих пор является предметом дискуссий.

В докладе на примере получения Fe-W покрытий из цитратного раствора с использованием потенциостатического электроосаждения на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в сочетании с методми кварцевого микробаланса и циклической вольтамперометрии исследована кинетика восстановления вольфрамат-иона в интервале температур 20-80^{0}С и предложен феноменологический механизм, основанный на образовании на поверхности гетерокластера двух интермедиатов: продукта восстановления вольфрамата (“вольфрамовой сини”) и железа ($[FeOH]_{адс}$). Показаны существенные различия предложенного механизма с существующими [1-3].

1. Eliaz N., Gileadi N. // Modern Aspects of Electrochem.2008, 42, 191.
2. Podlaha E.J., Landolt D.J. // Electrochem. Soc.1996 V. 143. P. 893.
3. Krasikov V.I., Krasikov A.V.// Bulletin SPb STU (TU). 2016. V. 36. P. 12.

Настоящая работа выполнена в рамках финансирования европейского проекта H2020 “Smartelectrodes” (№778537), а также проекта ANCD (Молдова) 19.80013.50.07.06 A/BL, бюджетного финансирования Костромского госуниверситета (г. Кострома, Россия) и ПГУ им.Т.Г.Шевченко (г. Тирасполь, Молдова)

РЕЗИСТИВНЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПЕРЕЗАРЯДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Белецкий Е.В.[1], Федорова А.А., Лукьянов Д.А., Кальнин А.Ю., Ершов В.А., Данилов С.Е., Спиридонова Д.В., Алексеева Е.В., Левин О.В.
[1]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
st803431@spbu.ru

Перезаряд литий-ионных аккумуляторов - одна из причин серьезных проблем с безопасностью. Несмотря на многочисленные усилия по его предотвращению с помощью систем управления, химическая защита остается наиболее надежным решением. В данной работе описан новый подход к защите от перезаряда при помощи электропроводящего полимера.

Полимер poly[Ni(CH_3OSalen)] (рис. 1 а) становится проводящим при потенциалах выше 3 В, а его сопротивление достигает минимального значения при 3,6 В. Сопротивление полимера увеличивается более чем в 50 раз, когда потенциал полимера превышает 4,2 В (рис. 1 б). Этот процесс обратим в нормальных условиях эксплуатации литий-ионных элементов и становится необратимым, когда полимер перезарядится выше 6,0 В.

В работе была продемонстрирована практическая реализация защиты от перезаряда с использованием слоя полимера poly[Ni(CH_3OSalen)], помещенного в катодную полоску между активным материалом и токосъемником (рис. 1 в, г). Итогом стала большая устойчивость аккумулятора к перезаряду до 6,0 В.

Демонстрация защиты от перезаряда при помощи poly[Ni(CH_3OSalen)] представлена на рисунке 1 д, е. Видно, что после первого цикла перезаряда до 6,0 В образец Al/poly/LFP перестает заряжаться, в то время как в Al/LFP продолжают протекать неблагоприятные процессы, вызывая сильное газовыделение. После 25 циклов перезаряда объем выделившихся газов у Al/LFP оказался в 4 раза выше, чем у Al/poly/LFP.

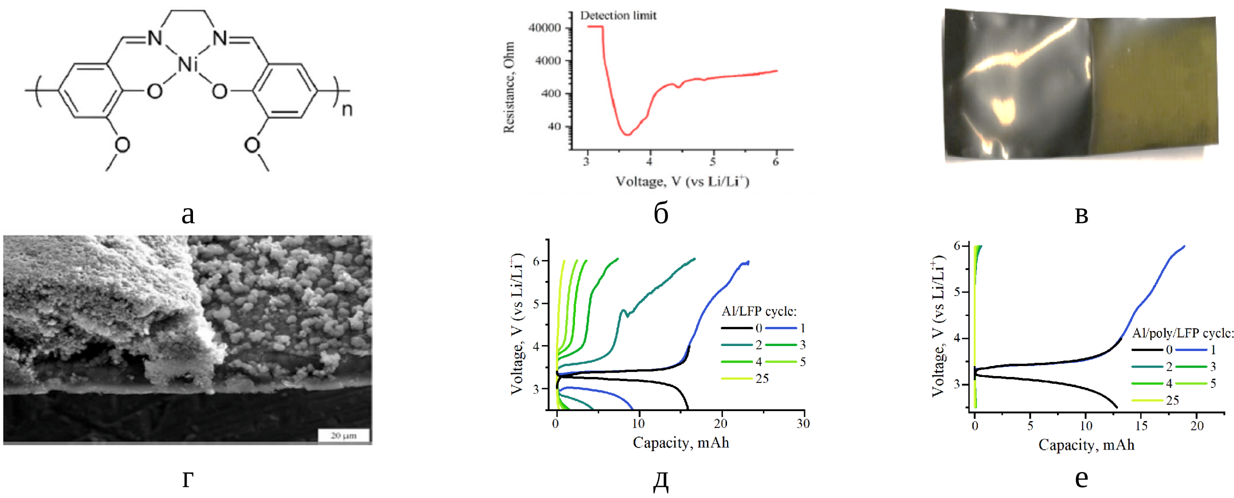


Рис. 1. Структурная формула полимера (а); зависимость сопротивления полимера от потенциала (б); намазка катодной массы $LiFePO_4$ на токовывод с полимером (в); микрофотография намазки (г); перезаряд аккумулятора в гибком корпусе для намазки Al/LFP (д) и Al/poly/LFP (е)

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

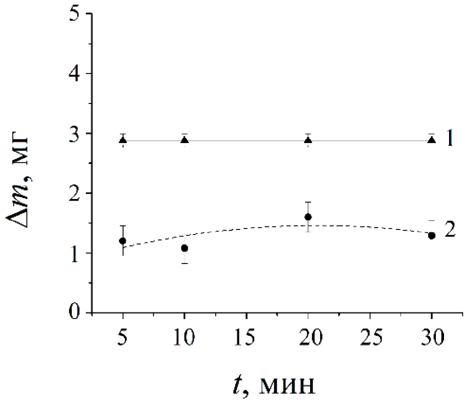
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТОДНОГО АЗОТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТВЕРДОСТИ, ИЗНОСОСТОЙКОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ВТ6

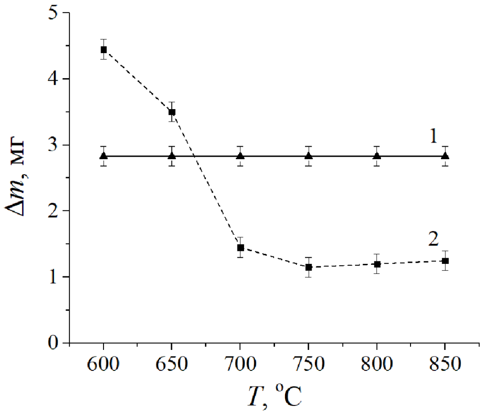
Белов Р.Д., Бесчетникова К.И., Мухина А.К., Сокова Е.В.,
Дьяконова А.Д., Мухачева Т.Л., Силкин С.А., Никифоров Р.В., Тамбовский И.В.
Костромской государственный университет, Кострома, Россия
Solne4nyjkrug@bk.ru

Данная работа посвящена изучению возможности использования катодного электролитно-плазменного азотирования для повышения твердости, износостойкости и устойчивости к коррозии конструкционного титанового сплава ВТ6.

Катодному электролитно-плазменному азотированию подвергались образцы из сплава ВТ6 в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% аммиака. Скорость циркуляции электролита в системе составляла 2,6 л/мин, а температура поддерживалась равной 30±2°С. Для выявления оптимальных условий обработки варьировалось время 5–30 минут и температура 600–850°С азотирования. В конце насыщения образцы подвергались закалке.

Катодное азотирование сплава ВТ6 приводит к формированию диффузионного слоя в структуре материала. Толщина диффузионной зоны главным образом зависит от температуры и продолжительности процесса. Установлено, что оптимальной является обработка сплава при 750°С в течение 10 минут. После обработки образцов в этих условиях обнаружены максимальные толщина диффузионной зоны 90 мкм и микротвердость 820 HV модифицированного слоя (в 2 раза превышает микротвердость необработанного сплава ВТ6). Толщина упрочненного слоя составляет при этом более 300 мкм. Кроме того, данный режим катодного плазменного азотирования позволяет практически в 3 раза увеличить износостойкость сплава по сравнению с контрольным образцом. Установлено, что продолжительность процесса незначительно влияет на трибологические характеристики материала (рис. 1) и износостойкость в большей степени зависит от температуры насыщения (рис. 2), определяющей интенсивность диффузии азота в структуру сплава. Результаты коррозионных испытаний сплава ВТ6 после насыщения показали, что плотность тока коррозии у азотированных образцов несколько выше, чем у контрольного, однако потенциал коррозии практически не изменяется.





Нагрузка 10 Н, скорость вращения образца 1,555 м/с, путь трения 1 км, контртело – закаленная сталь ХВГ

Рис. 1. Зависимость убыли массы при трении от времени азотирования. Температура насыщения 750°С

Рис. 2. Зависимость убыли массы при трении от температуры азотирования. Время обработки 10 минут

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СЕРЕБРА В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Белова В.С., Балмасов А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
valeria_bel@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Для медицинских исследований методом электромиографии широко применяются концентрические игольчатые электроды. Такой электрод представляет собой тонкую иглу из нержавеющей стали, внутри которой расположен тонкий изолированный проводник, изготовленный из коррозионностойкого материала, который предназначен для съема биопотенциала. При этом использование электродов, поверхность которых подвергается только механической обработке, не обеспечивает высокой точности регистрации биопотенциалов вследствие дрейфа измеряемых значений и высокого уровня шумов, искажающих получаемую информацию. Наиболее перспективным способом формирования потенциалопределяющего слоя на рабочей поверхности электрода является электрохимическая модификация.

Для модификации поверхности электродов был выбран метод анодного окисления. В качестве рабочих электролитов для реализации процесса электрохимической модификации серебра использовали водные растворы хлорида натрия, модифицированные специальными добавками и хлористоводородной кислоты.

Было проведено исследование электрохимического поведения серебра в условиях гальваностатической поляризации; изучена структура и химический состав поверхностных слоев, формирующихся на электродах в ходе электрохимической модификации; изучена зависимость бестоковых потенциалов электродов с покрытиями, сформированными при анодной поляризации, от времени выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия; дополнительные сведения о закономерностях электрохимического поведения исследуемых металлов в хлоридсодержащих средах были получены методом циклической вольтамперометрии.

Определены условия электрохимической модификации поверхности электрода с целью формирования на поверхности металлов электроактивных слоев, обеспечивающих высокую обратимость электродной системы и низкий импеданс границы раздела электрод-электролит. Было установлено, что оптимальная концентрация соли или кислоты составляет 0,15 моль/л. Повышение температуры электролита приводит к увеличению растворимости продуктов анодного окисления серебра, поэтому процесс электрохимической модификации рекомендуется проводить при комнатной температуре.

Исследование зависимости бестоковых потенциалов показало, что независимо от плотности тока, применяемой для анодного окисления поверхности, потенциал серебра после обработки в растворе HCl имел значения более положительные, чем после обработки в растворе хлорида натрия; разница составляла 5–7 мВ. Уровень осцилляций потенциала через 30 минут с момента погружения в раствор хлорида натрия не превышал 3 мВ.

Изучено влияние состава электролита и электрического режима на микроструктуру, химический состав и физико-химические свойства поверхностных слоев, образующихся при анодном окислении металлов. Показано, что поверхность серебра, подвергшегося анодной обработке в растворе хлорида натрия, имеет однородную структуру.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 20-33-90203.
Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИНА

Вишнёва Л.Ю.[1], Тесакова М.В.[2], Лу т овац М.[3], Парфенюк В.И.[1,2]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
[3]University Union Nicola Tesla, Belgrade, Serbia
mvt@isc-ras.ru

Среди многочисленных катализаторов, альтернативных катализаторам на основе платины, углеродистые материалы считаются наиболее многообещающими в реакции электровосстановления кислорода [1]. Для повышения эффективности использования углеродистых материалов производят модификацию поверхности электродов комплексами металлов. Среди этих комплексов встречаются соединения аза-макроциклического типа, такие как фталоцианины и порфирины, которые обладают превосходными окислительно-восстановительными свойствами. Еще одним интересным применением порфиринов в электрокатализе является реакция восстановления CO_2: определенные типы порфиринов способствуют важной анодной реакции, предотвращающей отравление CO топливных элементов при гораздо более низких перенапряжениях и / или при меньшем количестве металла, чем при использовании электрокатализаторов на основе Pt [2].

В работе представлены результаты оценки электрокаталитической активности полипорфириновых пленок на основе 5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфина, полученных электрополимеризацией, в процессах электровосстановления кислорода и CO_2.

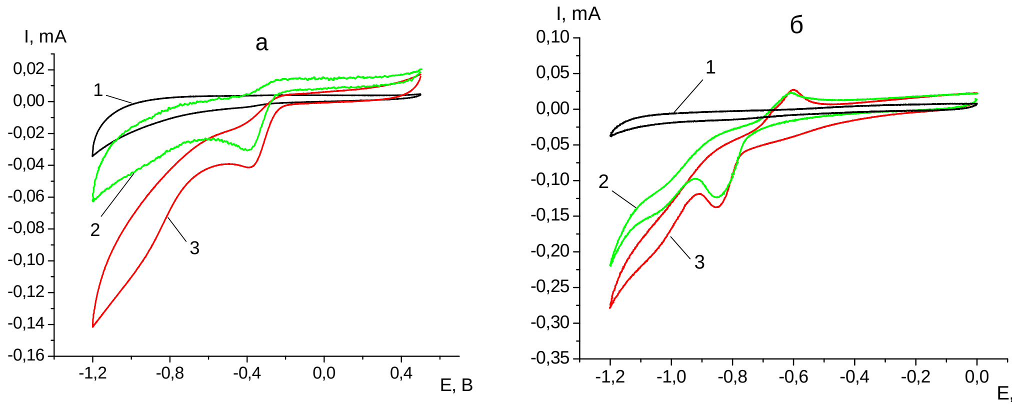


Рис. 1. а - ЦВА процесса электровосстановления кислорода: 1 - на СУ в растворе, насыщенном аргоном, 2 - на СУ в растворе, насыщенном кислородом, 3 – на СУ с поли-$H_2T(4\text{-}Py)P$. б - ЦВА процесса электровосстановления углекислого газа: 1 - на ITO-электроде в растворе, насыщенном аргоном, 2 - на ITO-электроде в растворе, насыщенном углекислым газом, 3 – на электроде с поли-$H_2T(4\text{-}Py)P$.

При использовании электродов с электроосаждённой плёнкой поли-$H_2T(4\text{-}Py)P$ потенциал начала процесса электровосстановления кислорода смещён в область положительных значений по сравнению с процессом на чистом стеклоуглеродном электроде на 12 мВ, интенсивность пика тока на пленке выше на 6 % (рис. 1 а). Потенциал полуволны пика тока также смещается в область положительных значений. Такие изменения на ЦВА однозначно указывают на протекание каталитического процесса на поверхности полученных плёнок. Аналогичные изменения ЦВА электровосстановления CO_2 также свидетельствуют о присутствии электрокаталитического эффекта при использовании электрода, поверхность которого модифицирована полипорфириновой пленкой.

1. Kruusenberg I., Matisen L., Tammeveski K. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. N. 1. P. 621-627.
2. Yamazaki S., Yao M., Siroma Z., Ioroi T., Yasuda K. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 21856-21860.

ПРИРОДА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И СТОРОННИХ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ

Волков С.С.[1], Николин С.В.[2], Китаева Т.И.[2], Кочуров А.А.[1], Тазина Т.В.[3]
[1]Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище
имени генерала армии В.Ф. Маргелова, volkovstst@mail.ru
[2] ОАО «Плазма», Рязань
[3]Рязанский государственный медицинский университет

Целью данной работы являлось исследование природы электродных потенциалов в гальванических цепях и электродвижущих сил в металличеких проводниках и растворах электролитов. Эта до сих пор нерешенная проблема возникла в другой форме еще до создания первых источников постоянного тока при интерпретации результатов опытов Л. Гальвани с препарированными мышцами лягушек в 1790-х годах равнодоказательными механизмами Луиджи Гальвани, Алессандро Вольты и Эудженио Валли. По результатам дискуссии Вольта создал в 1800 году «Вольтов столб» в виде замкнутой цепи из двух разных металлов и соленой жидкости, в которой впервые было получено длительное протекание электрического тока. Появилась проблема: где рождается электричество в системе из трех тел и трех границ раздела. Так как в телах электричество не рождается, то остались три границы раздела. Вольта на основе опытов по «ряду Вольты» пояснил, что электричество рождается на границе «металл-металл» («контактный механизм»). В том же году И. Риттер обяснил рождение электрической силы на границах жидкости и металлов («химический механизм», металл чернеет и выделяется газ). В течение более 70 лет дискуссия протекала с участием всех известных ученых с переменным успехом, но с преобладанием позиций химической теории, и почти полной победой в 1880-х годах с взрывным развитием физической химии. Принципиальным фактом явилось введение понятия электрохимических реакций, осуществляющих зарядообмен между электролитом с ионной проводимостью и электродами с электронной проводимостью [1-3]. С созданием электронной теории в 1900-х годах появились эксперименты в пользу контактной теории, однако достаточных доказательств не было по обеим теориям. В 1919 году А.Н. Фрумкин ввел понятие потенциала нулевого заряда [4], при котором электрод в электролите оказывается электростатически не заряженным. Считается, что на этой основе решена «проблема Вольты» о связи электродвижущей силы электрохимической цепи с контактной разностью потенциалов двух металлов, входящих в эту цепь. При этом остается не объясненным физическая природа потенциала электрода, отделенного Фрумкиным от зарядового потенциала, в отсутствии заряда. Электродные потенциалы электрически нейтральных электродов не согласуются с общей теорией электричества. Проведенные в данной работе эксперименты по анализу состава внешнего одного атомного слоя поверхности электродов свинцовых аккумуляторов показали отсутствие на поверхности продуктов электрохимических реакций. Эксперименты с заменой электролита материалами с высокой поляризацией показали наличие электрического тока с плотностью, сравнимой с аккумуляторами, и подтверждают справедливость контактной теории Вольты токобразования в гальванических элементах. При этом источником энергии является потенциальная энергия электронов отрицательных ионах относительно потенциала ионизации положительных ионов, а перенос заряда через границу металл-электролит осуществляется по механизму поверхностной нейтрализации ионов электролита.

1. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1974. 568 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М., "Высш.школа",1975. 568 с.
3. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / Под ред. К.С.Краснова. – М.: Высшая школа, 1995. – 319 с.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. Наука: Москва, 1979. – 259 с.

ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА РАВНОЗАГЛУБЛЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В МАТРИЦЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Гордеева Е.О.[1], Леонтьев А.П.[1], Росляков И.В.[1,2], Напольский К.С.[1]
[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
elenagordeeva_fnm@mail.ru

Широкое использование микроэлектродов в электроаналитике обусловлено существенным увеличением соотношения сигнал/шум с уменьшением радиуса электрода, что позволяет понизить предел обнаружения аналита. Дальнейшее уменьшение размера электрода до субмикронного уровня может усилить указанный эффект. Одним из наиболее перспективных способов реализации данной идеи является темплатное электроосаждение металлов. Отметим, что поверхность наноразмерных электродов может быть модифицирована любым сенсорным материалом с помощью традиционных методов. Таким образом, массив наноэлектродов может рассматриваться как универсальная платформа для создания сенсоров.

Целью работы является формирование массивов наноэлектродов с микронным заглублением относительно поверхности с помощью темплатного электроосаждения.

В качестве темплата использовали пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА), полученные путём анодирования алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В и температуре 20 °C. Диаметр пор АОА составил 28 ± 6 нм, расстояние между порами 101 ± 1 нм, толщина пористой плёнки 50 ± 1 мкм.

В ходе работы в порах АОА получены массивы нанонитей, состоящие из трех сегментов Cu-Au-Cu. Длину сегментов контролировали кулонометрически. Осаждение меди проводили из коммерческого электролита Экомет МБ-16 при потенциале –0,1/–0,2 В (для нижнего/верхнего сегмента, соответственно) относительно $Ag/AgCl_{нас.}$ с предварительным импульсом зарождения. Формирование золотого сегмента осуществляли из коммерческого электролита Экомет 04-3Г при потенциале –1 В также с предварительным импульсом зарождения.

В работе показано, что нижний медный сегмент длиной 0,7 ± 0,1 мкм может быть химически вытравлен в смеси пероксида водорода и серной кислоты, что открывает перспективы формирования сенсорного слоя на поверхности золотых наноразмерных электродов заглубленных относительно поверхности темплата. Количество электродов, участвующих в формировании электрического сигнала, оценено с помощью повторного осаждение меди (рис. 1) и, согласно статистическому анализу, составило 45 ± 15 %.

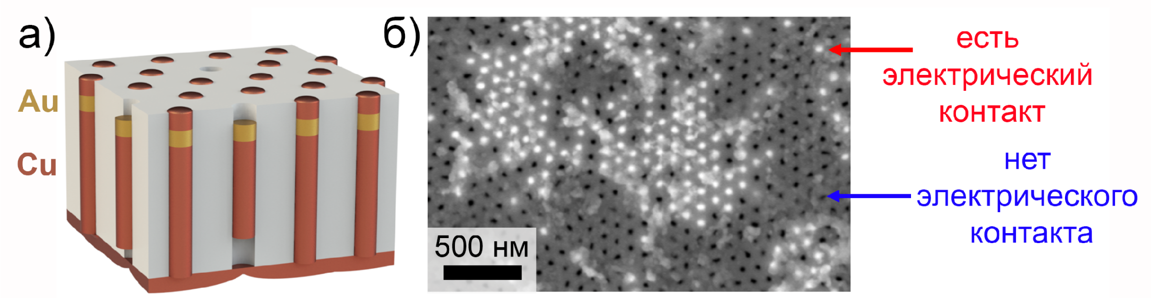


Рис. 1. Повторное осаждение меди на поверхность заглубленных на ~1 мкм золотых наноразмерных электродов: 3D схема (а) и изображение поверхности по данным растровой электронной микроскопии (б).

Работа выполнена при поддержке гранта МК-1959.2020.3 (соглашение № 075-15-2020-264).

ТОНКИЕ СЛОИ $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: МОРФОЛОГИЯ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Гордеева Е.О.[1], Росляков И.В.[1,2], Лысков Н.В.[3], Напольский К.С.[1]
[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
[3] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
elenagordeeva_fnm@mail.ru

Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, – широко используемый твердый электролит для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Преимуществами данного соединения являются высокая кислород-ионная проводимость, отсутствие электронной проводимости, термическая стабильность, механическая устойчивость и относительно низкая себестоимость. Традиционный ТОТЭ представляет собой электролит-поддерживающую конструкцию, в которой на противоположных поверхностях слоя твёрдого электролита формируют электроды. В настоящее время ТОТЭ функционируют при температурах 800-1000 °C. С понижением рабочей температуры значительно увеличивается омическое сопротивление твердого электролита, вследствие чего эффективность работы ТОТЭ снижается. Для повышения экономической привлекательности ТОТЭ необходимо добиться снижения рабочих температур до 500–700 °C, что возможно путем уменьшения толщины слоя твердого электролита до значений менее 10 мкм. Применение материалов микронной толщины может быть реализовано с использованием пористой несущей основы. Перспективным кандидатом для реализации данного подхода является анодный оксид алюминия (АОА).

Целью данной работы являлся поиск подходов к получению слоёв $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (YSZ) микронной толщины на поверхности АОА, изучение их морфологии и электрохимических свойств.

Пористую несущую основу формировали методом анодирования алюминия в 0.1 М H_3PO_4 при 195 В. Последующий многостадийный отжиг приводит к кристаллизации АОА в фазу корунда и позволяет получить материал, пористая структура которого устойчива при 1500 °C. Диаметр пор АОА равен 346 ± 53 нм, пористость ~ 40%, проницаемость по азоту
1163 ± 45 м^3/(м^2·атм·ч).

Суспензию YSZ наносили на поверхность АОА методом центрифугирования по двухстадийной программе (500 об./мин в течение 5 с, 3000 об./мин в течение 60 с). По данным растровой электронной микроскопии, формируемые слои однородны по толщине, компактны, характеризуются высокой адгезией к поверхности подложки, отслоения и трещины отсутствуют. Согласно данным дилатометрии, спекание YSZ толщиной 4.8 ± 0.2 мкм на поверхности АОА происходит при температурах выше 1100 °C. Оптимальные условия рекристаллизации YSZ включают отжиг многослойных структур по двухстадийной методике при температурах 1500/1300 °C. Показано, что термическая обработка приводит к спеканию слоя YSZ и формированию керамических покрытий со средним размером кристаллитов порядка нескольких микрон.

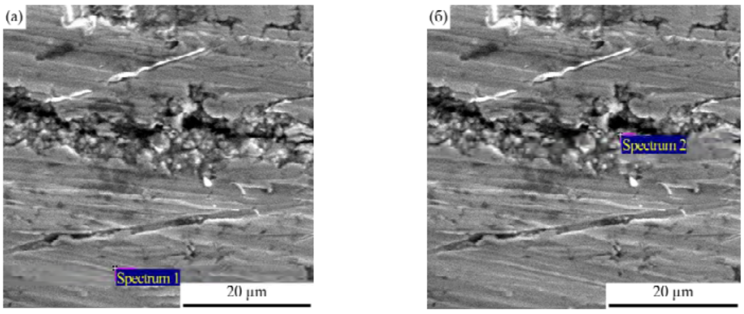
Ионная проводимость тонких слоёв YSZ была измерена четырехконтактным методом с использованием платиновых электродов в диапазоне температур 500-900 °C на воздухе. Полученные величины кислород-ионной проводимости тонкопленочного YSZ составляют $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ См/см и попадает в диапазон значений, характерных для проводимости твердого электролита ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-29-11097.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ ИНДУЦИРОВАННОМ СООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ

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

Исследования в области электроосаждения сплавов из металлов группы железа с вольфрамом в виде объемных материалов, а также тонких пленок и квазиодномерных структур (ансамблей нанопроводов, нанотрубок, нано лент и т.д.) постоянно расширяются, поскольку выявляются их уникальные механические, магнитные и каталитические свойства Размер зерен колеблется в диапазоне 4-20 нм, что позволяет считать данные покрытия нанокристаллическими [1]. Электроосаждение этих сплавов часто относят к категории аномальных [2], поскольку, например, вольфрам невозможно электроосадить из водных растворов, но, благодаря индуцированному соосаждению [3] он осаждается в сплав с металлами группы железа. В условиях индуцированного соосаждения металлов группы железа с вольфрамом имеют место размерные эффекты не только микротвердости, но и скорости коррозии. Наблюдаемые эффекты обусловлены формированием в поверхностном слое покрытий оксидных слоев, концентрация которых увеличивается с ростом площади поверхности электроосаждения. Наличие поверхностной оксидной пленки является причиной снижения микротвердости, но одновременно увеличивает коррозионную стойкость. Образование пленки, в свою очередь, есть следствие высокой скорости снижения концентрации комплекса металла-осадителя. Высокая скорость расходования комплекса приводит к возможности химической реакции взаимодействия интермедиата $FeOH_{адс}$ с растворителем (водой), результатом чего являются образование поверхностных оксидов и (возможно) наводороживание поверхности. Удаление поверхностных оксидов при абразивной обработке приводит к отсутствию размерного эффекта микротвердости и снижению коррозионной стойкости поверхности.



Element	Weight %	Atomic %
Fe K	61.32	83.92
W M	38.68	16.08

Element	Weight %	Atomic %
O K	10.21	35.99
Fe K	51.87	52.38
W M	37.92	11.63

Рисунок 1 – Морфология (SEM) покрытия, электроосажденного из ванны с содержанием 0,2 моль/л вольфрамата, и результаты элементного анализа после удаления поверхностного слоя (а) и на поверхности, не подвергнутой механической обработке (б)

Литература.

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

КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В ИОНОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ BMImX (X = $TFSI^-$, OTf^-, DCA^-) И ГАЛЛУАЗИТА

Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
epg@isc-ras.ru

Загущенные ионные жидкости (ИЖ) рассматриваются как перспективные электролиты для устройств хранения и преобразования электрической энергии. Обладая низким давлением паров и высокой электропроводностью в твердоподобном состоянии в широком диапазоне температур, они могут быть использованы для изготовления герметичных твердотельных устройств. При этом особо важной проблемой является коррозионная стойкость металлов в таких электролитных системах.

Цель данной работы - изучение коррозионного поведения алюминия марки А99 в ионогелях на основе ионных жидкостей с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMIm^+$) и галлуазитовых нанотрубок (GNT) в качестве загустителя в условиях длительного хранения при комнатной температуре методом электрохимической импедансной спектроскопии.

Исследуемые гибридные электролиты: бис(трифторметансульфонил)имид $TFSI^-$ (или трифторметансульфонат OTf^-, или дицианамид DCA^-) 1-бутил-3-метилимидазолия (до 55 масс. %) – галлуазитовая наноглина (Halloysitenanoclay, $Al_2Si_2O_5(OH)_4{\times}2\ H_2O$) готовили путем прямого смешивания компонентов после их выдержки в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°С в течение 24 ч. Уплотненные коррозионные ячейки состояли из двух идентичных электродов, погруженных в ионогели и ионные жидкости (для выявления влияния галлуазитового наполнителя на коррозию алюминия). Для мониторинга процесса коррозии (состояния границы раздела фаз) применяли метод электрохимической импедансной спектроскопии. Длительность коррозионных испытаний 5 недель. Измерения проводили при температуре окружающей среды (23±1 °С) с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A Impedance/Gain-Phaseanalyzer (Solartronanalytical, Великобритания) при напряжении на электродах 10 мВ. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программного обеспечения ZPlot и ZView 2.

Коррозионная ячейка с алюминиевыми электродами с естественной оксидной пленкой представляет собой систему вентильный металл – оксид - электролит (МОЭ-систему) и моделируется эквивалентной электрической схемой, представленной на рис.1 [1].

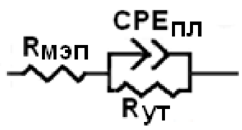


Рис.1 - Эквивалентная электрическая цепь (ЭЭЦ) коррозионной ячейки с идентичными алюминиевыми электродами с естественной оксидной пленкой, здесь: $R_{мэп}$ – сопротивление межэлектродного промежутка (электролита), $R_{ут}$ – сопротивление утечки и $CPE_{пл}$ – элемент постоянной фазы, отражающий неидеальность емкости оксидной пленки. $Z_{CPE}= Q^{-1}(jw)^{-n}$, где Z_{CPE} – импеданс элемента CPE, Q – константа элемента CPE, w = 2pf и f – частота переменного тока, j^2 = -1, n – показатель степени, при 1³n³0.9 значение Q может быть приравнено к емкости С. Для исследуемых систем рассчитанные нами значения n=0.9±0.01, поэтому принимали Q=C.

Показано, что параметры ЭЭЦ рассмотренных коррозионных систем достаточно стабильны в течение периода испытаний, вместе с тем, в исследуемой группе ионогели с анионом DCA^- показывают тенденцию к снижению коррозионной стойкости алюминия А99.

Литература

1. General Descriptions of Aluminum Electolytic Capacitors. 1-6 Characteristics. Technical notes CAT.8101C. Nichicon Corporation.

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

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Давыдкова Т.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
tdavydkova@muctr.ru

Сточные воды промышленных предприятий, таких как обработка поверхности, металлов (гальванотехника), фольгированного диэлектрика (производство печатных плат), анодного оксидирования алюминия и лакокрасочное производство и имеют очень сложный состав до 40 – 50 компонентов и трудно обезвреживаются физико-химическими методами. В сточных водах достаточно много органических веществ (растворители, красители, ПАВ, лигандов и сложных композиций. В ряде случаев в воде есть дисперсные соединения (взвешенные вещества), однако флотационные и электрофлотационные (ЭФ) технологии не работают достаточно эффективно, степень извлечения составляет 10 – 15%. Экспериментальные результаты электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы на основе гидроксида алюминия показали, что процесс протекает достаточно быстро. Стационарные значения степени извлечения (α, %) достигают максимальных значений за 20 минут.

В таблице 1 представлены расчёты снижения нагрузки на модуль микрофильтрации при различных значениях эффективности (α, %) работы электрофлотационного модуля (50%, 75%, 95%).

Таблица 1 – Снижение нагрузки на модуль микрофильтрации и модуль сорбции при различной эффективности работы модуля электрофлотации

Параметр	Микрофильтрация			
	ВВ, $c_{кон.}$ мг/л			
	*100	50	25	5
Эффективность электрофлотации, α, %	0	50	75	95
Количество промывок в час	8–10	4–6	2–3	1
Замена угля [0,2 кг/кг] Периодичность 1 раз в / дней	10 дней	20 дней	50 дней	100 дней

Для расчёта использовали следующие заданные параметры: производительность установок 10 м3/ч, 3-х сменный режим работы (24 часа), сорбционный фильтр с загрузкой БАУ 2400 кг, максимальная ёмкость угля по красителю – 0,2 кг/кг угля и растворителя (0,4 кг/ кг угля) (экспериментальные данные). Промывка осуществлялась при давлении 0,8 – 1,4 бар, при концентрации взвешенных веществ 5 – 10 мг/л и мутности NTU 20 – 40 ед. 1 раз в час. Время промывки 45 – 60 секунд. При увеличении концентрации загрязняющих веществ частота промывок увеличивается.

Анализ показывает, что в зависимости от эффективности очистки воды степень извлечения α – 95% промывка фильтра проводится в стандартном режиме фильтра 1 раз в час; При степени извлечения 75% - 2 – 3 раза; при α – 50% 4 – 6 раз в час.

При эффективности очистки от органических загрязнений на ЭФ модуле с добавкой сорбентов ($Al(OH)_3$, ОУ-Б) при степени извлечения 90% замена загрузки угля БАУ при максимальной сорбционной ёмкости 0,2 кг органического вещества на кг угля проводится 1 раз в 100 дней%; при α – 50% 1 раз в 20 дней. При максимальной сорбции 0,4 г органического вещества на кг угля время до полной замены возрастает в 2 раза.

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН РАЗДЕЛЕНИЯ АНОДНОГО И КАТОДНОГО ПРОСТРАНСТВА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ FE-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНОЙ ВАННЫ

Данильчук В.В.
Приднестровский Государственный Университет им Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, ул. 25 Октября, 128
vik-dani@mail.ru

Покрытия на основе металлов группы железа с вольфрамом в виде объемных материалов, тонких пленок интенсивно исследуются в последнее время в силу их уникальных механических, магнитных и антикоррозионных свойств [1–3].

Как показано в ряде работ [4-10], определяющую роль и в скорости осаждения и свойствах покрытий на основе металлов группы железа с волфрамом, получаемых индуцированным соосаждением, играет материал анода. С целью уменьшения влияния анода в работах [4, 5, 7] использовано разделение анодного и катодного пространств и описано влияние разделения на состав, скорость осаждения и свойства (микротвердость) покрытий, в том числе применительно к получению Fe-W покрытий

Трековые (ядерные) мембраны – вид фильтров, которые производят очистку с помощью мембранных процессов[11]. Избирательное растворение деструктированного ионизацией материала превращает исходную плёнку в микрофильтрационную мембрану со сквозными порами цилиндрической формы. Мембрана при полностью вымокшем состоянии является проводником. Удельное сопротивление изменяется в диапазонах двух порядков: от 1–2 * 10−4 до $2*10^{-2}$ $(Ом*см)^{-1}$ [11].

В качестве разделительной мембраны использовали микрофильтрационные мембраны MF со средним диаметром пор 0,74 мкм и 0,42 мкм (производства г. Дубна, Россия). Специальные измерения показали, что наличие мембраны подобного типа не приводило к увеличению напряжения при электролизе в гальваностатическихусловиях, а следовательно, к повышению энергоемкости процесса.

Эксперименты проводились с использованием, как графитового анода (графит ТМ-3) в ячейке с разделёнными катодным и анодным пространствами емкостью 0.5 л в отсутствие перемешивания, так и растворимого железного [4,12]

В процессе электроосаждения необходимо поддерживать pH электролита. При этом, до значений Q ~ 1 А·час/л общая концентрация железа в анолите повышается, несмотря на снижение общей концентрации железа в виду его переход в сплав (показано пунктиром на рис. 1). Концентрация железа в католите при этом оказывается существенно ниже, чем рассчитанная в предположении ее снижения только вследствие электроосаждения (рис.1).

Рис. 1 Изменение концентраций железа в католите (1) и анолите (2) в процессе катодного получения сплава Fe-W при использовании разделённых анодного и катодного пространств. Мембрана со средним диаметром пор 0,76 мкм.

Изменения концентраций железа в катодном и анодном пространствах является следствием миграции цитратных комплексов двухвалентного железа в анодное пространство, его окисления и полимеризации. Измерения концентрации двухвалентного железа в анолите показали, что после 1 А·час/л в анолите концентрация становится раной нулю (в отличие концентрации двухвалентного железа в католите при том же количестве пропущенного заряда).

Отсутствие восстановленной формы железа в анолите приводит к тому, что процесс окисления комплекса двухвалентного железа замещается на реакцию окисления растворителя (воды) с выделением кислорода, следствием чего является подкисление анодного пространства (рис. 1). Подкисление приводит к коагуляции образовавшейся коллоидной системы, вследствие чего происходит выравнивание концентраций железа в анодном и катодном пространствах и совпадение измеренных концентраций с рассчитанными, исходя из их уменьшения вследствие электроосаждения на катоде (рис. 1).

Разделение анодного и катодного пространства, позволяет существенно (в 2 раза) увеличить выход по току катодного электроосаждения ([4] и будет показано ниже). Свойства мембраны (фильтр со средним диаметром пор 0.74 мкм) не позволяют поддерживать эффективное разделение в течение длительного электролиза, поскольку уже при степени эксплуатации электролита ~ 4 А·час/л выход по току снижается до ~ 50% [4].

Существенное падение концентрации солей Fe и W в электролите приводит к падению ВТ в процессе электролиза (рис. 2).

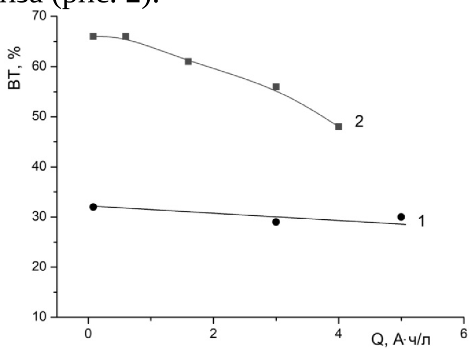


Рис. 2 Влияние степени эксплуатации электролита Q на зависимость выхода по току катодного осаждения сплава при неразделённых (1) и разделенных (2) анодном и катодном пространств. Мембрана со средним диаметром пор 0,76 мкм.

Несмотря на рост значения ВТ при использовании трековых мембран по сравнению с неразделенными пространствами этого недостаточно, поскольку ВТ все-таки снижается. Очевидной причиной снижения ВТ является наличие побочного процесса, восстановления Fe(III) до Fe (II) вследствие увеличения концентрации Fe(III) в анодном процессе на графитовом электроде и переноса его в катодное пространство. Решить возникшую проблему возможно введением растворимого железного анода, В этом случае реакция окисления с образованием Fe(III) заменяется реакцией анодного растворения с образованием Fe(II).

Таким образом, можно сделать вывод о недостаточности разделения анодного и катодного пространств, поскольку, хотя концентрацияжелеза и снижается примерно на 50% по сравнению с анолитом, это не решает проблему из-за существенного роста концентрации железа. Это позволяет поддерживать постоянство ВТ, ценой существенного роста концентрации железа в католите (рис.3).

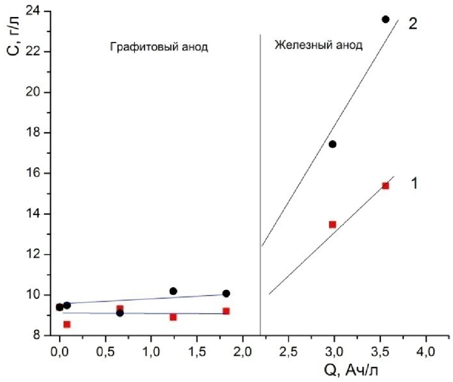


Рис. 3 Изменение концентраций железа в католите (1) и анолите (2) в процессе катодного получения сплава Fe-W при использовании разделённых анодного и катодного пространств. Мембрана со средним диаметром пор 0,42 мкм

Следствием разделения электродных пространств с использованием трековых мембранявляется тот факт, что и состав и морфология покрытий практически не изменяются при длительном электролизе. Несмотря на очевидную недостаточность разделения, основное свойство (микротвердость) сохраняется постоянным при длительном электролизе. Дальнейшие возможности совершенствования процесса электроосаждения с применением трековых мембран состоят в использовании сложных анодов [5, 6, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Eliaz N., Gileadi N. Modern Aspects of Electrochemistry.2008.V.42, P. 191-301

[2] Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48 (6). P. 491-520.

[3] Cesiulis H., Tsyntsaru N., Podlaha E., Deyang Li, Sort J. Current Nanoscience.2018. V. 14. P. 1-16.

[4] Белевский С.С., Данильчук В.В., Готеляк А.В., Лелис М., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Электр. Обработка Материалов. 2020. Том 56 (1), стр. 14-26.

[5] Ishida K., Morikawa T., Miyake M., Hirato T. J Surf Finish Soc Japan. 2016.Volume 67.Issue 9.P. 489-493.

[6] Кабанда А., Кукушкина К.В., Соболь О.Е., Ярлыков М.М., Кудрявцев В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. - 1998, -Т. VI, No3, -С. 24-28

[7] Danil’chuk V.V., Shulman A.I.,Gotelyak A.V., Yushchenko S.P., Kovalenko K.V., Dikusar A.I. Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93 (3). P. 372-377.

[8] Belevskii S.S., BobanovaZh.I., Buravets V.A., Gotelyak A. V., Danil’chuk V. V., Silkin S. A., Dikusar A. I. Electrodeposition of Co–W Coatings from Boron Gluconate Electrolyte with A Soluble Tungsten Anode // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89 (9). P. 1427-1433.

[9] Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Silkin S.A., Dikusar A.I. Surf. Eng. Appl. Electrochem.2019. V. 55 (1), P. 46-52.

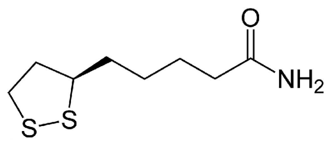
[10] Патент № 483 F1 "Способ получения нанокристаллических кобальт-вольфрамовых (Co-W) покрытий с использованием растворимых анодов" от 28.11.2017 г.

[11] Головков В.М. и др. Изв. вузов. Физика. -1998 - №4. – С.187-192.

[12] Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2019. V. 55 (2). P. 119-129.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЛИПАМИДА ПРИ ЕГО ВЫСВОБОЖДЕНИИ ИЗ КОМПОЗИТОВ С КОЛЛОИДНЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Долинина Е.С., Парфенюк Е.В.
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
terrakott37@mail.ru



Липамид является амидом хорошо известного и широко применяемого клинически антиоксиданта – α-липоевой кислоты. Согласно литературным даннвм, липамид является более мощным антиоксидантом, чем липоевая кислота [1,2]. Однако информация о его физико-химических и функциональных свойствах крайне ограничена. Наши исследования показали, что липамид, как и липоевая кислота, обладает низкой термоустойчивостью [3], а также фотоустойчивостью. Поэтому липамид был инкапсулирован в материалы коллоидного диоксида кремния, имеющего различную химию поверхности (немодифицированный, метил-, аминопропил- и меркаптопропилмодифицированный диоксид кремния). Цель данной работы состояла в изучении кинетики антиоксидантной активности липамида при его растворении и высвобождении из полученных композитов. Для исследования антиоксидантной активности использовался 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ)(DPPH) –анализ. Определение проводилось двумя методами: электрохимическим методом и спектрофотометрическим методом.Электрохимический метод основан на исследовании методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) реакции липамида со стабильным DPPH радикалом. Изменение величины тока пиков окислительно-восстановительных процессов определяется изменением концентрации DPPH и может служить для оценки антиоксидантной активности вступающего в реакцию вещества. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке со стеклоуглеродным стержнем в качестве рабочего электрода, насыщенным каломельным электродом в качестве электрода сравнения и платиновой проволокой в качестве противоэлектрода. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью потенциостата P-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка).

Спектрофотометрический метод дает возможность измерить изменения в интенсивности характеристической полосы поглощения ДФПГ(515 нм) при его реакции с липамидом. Зная интенсивность поглощения ДФПГ в начальном растворе и в растворе с липамидом, можно определить антиоксидантную активность липамида. Высвобождение липамида из композитов изучалось в среде буферного раствора с pH 7.4. Отобранные через определенные промежутки времени пробы среды высвобождения центрифугировались для отделения частиц, и в них определялась антиоксидантная активность липамида. Результаты показали, что электрохимические измерения не дали достоверных результатов по антиоксидантной активности в исследуемых растворах. Спектрофотометрический метод позволил определить кинетические зависимости антиоксидантного эффекта липамида в процессе его высвобождения. Показано, что инкапсулирование липамида в диоксид кремния способствует пролонгированному антиоксидантногму эффекту (24 ч).

1. H.L.Persson, A.L. Svensson, U.T. Brunk. // Redox. Rep. 2001. V. 6. P. 327
2. X. Li et al. // Free Radic. Biol. Med., 2008. V. 44. P. 1465
3. E.S. Dolinina, E.Yu. Akimsheva, E.V. Parfenyuk//J. Mater. Res.. 2021. V. 36. P.499

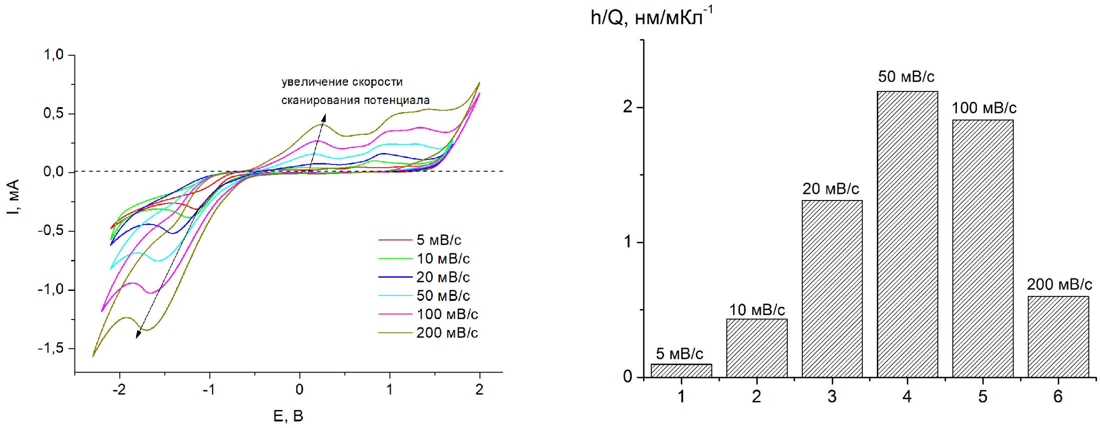
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-00040

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СКАНИРОВАНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(m-АМИНОФЕНИЛ) ПОРФИРИНА

Друзева А.А.[1], Лутовац М.[2], Чуловская С.А.[3], Кузьмин С.М.[3], Парфенюк В.И.[1,3]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2]Белградский союзный университет, Белград, Сербия
[3]Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
druzeva00@mail.ru, lutovac@mail.ru

Пленочные материалы на основе порфиринов перспективны для создания высокочувствительных сенсоров, электро- и фото- катализаторов, компонентов электронных устройств и др. При этом, информация об эффективности формирования пленочных материалов на основе порфиринов и выявление факторов, влияющих на скорость осаждения пленок является актуальной. В настоящей работе применен метод инициированного супероксид анион радикалом электрохимического осаждения [1] для формирования пленок поли-2H-5,10,15,20-тетракис(m-аминофенил)порфирина (поли-$H_2T(m\text{-}NH_2Ph)P$). Осаждение пленок осуществляли на ITO электроде в потенциодинамическом режиме при циклировании потенциала в интервале от – 1.5 до + 2 В (относительно каломельного электрода сравнения) при скоростях изменения потенциала 5, 10, 20, 50, 100 и 200 мВ/с (рис. 1а). Эффективность формирования пленки охарактеризовали отношением толщины осажденного материала к количеству электричества, пропущенного при осаждении пленки.

Проведенная серия экспериментов доказывает существенное влияние скорости изменения потенциала на эффективность формирования пленки. Спектральные характеристики материала пленки и морфология пленок при варьировании скорости изменения потенциала изменяются незначительно. Спектральные данные доказывают сохранение порфиринового макроцикла в полученных материалах и позволяют предположить применимость положений разработанных ранее [1] для описания процессов формирования поли-$H_2T(m\text{-}NH_2Ph)P$ пленок. В условиях эксперимента, наибольшая эффективность формирования пленки получена при скорости изменения потенциала около 50 мВ/с (рис 1б).



а б

Рис.1. Первые циклы ЦВА кривых раствора $H_2T(m\text{-}NH_2Ph)P$ в ДМСО (а) и оценка эффективности осаждения пленки (б) при разных скоростях сканирования потенциала.

1. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. // Electrochemistry Communications 83 (2017) 28–32

ПОИСК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ФИКСАЦИИ АЗОТА В ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ

Захарченко Т.К.[1], Дернов Г.В.[2]
[1]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
t.zakharchenko@chph.ras.ru

Фиксация азота из атмосферы – один из актуальных вопросов химической промышленности. 90% производимого в мире аммиака получают в ходе процесса Габера-Боша из N_2 и H_2 при высоком давлении и температуре. Однако, данный процесс не отвечает современным экологическим требованиям. В настоящее время ведется поиск альтернативных способов получения аммиака и его производных из молекулярного азота. Одним из перспективных направлений является электрохимическое восстановление азота [1].

Наибольшее внимание на данный момент уделяется исследованию реакции восстановления азота (РВА) в водном электролите, однако из-за близости равновесных потенциалов восстановления азота и выделения водорода из воды, а также низкой растворимости азота в воде кулоновская эффективность этого процесса редко превышает 10% даже в присутствии катализатора. Использование апротонных электролитов позволяет существенно повысить кулоновскую эффективность РВА, а при использовании в качестве отрицательного электрода активного металла РВА протекает самопроизвольно, т.е. такая электрохимическая ячейка - ХИТ. За последние несколько лет в литературе были продемонстрированы такие ХИТ на основе Li [2], Na [3], Al [4]. Их кулоновская эффективность восстановления азота составила 59, 26, 51%, соответственно. Основным продуктов разряда таких ХИТ являются нитриды соответствующих металлов. Однако представленные выше результаты основываются на единичных экспериментах, а систематическое исследование влияния состава электролита на процесс РВА в апротонных растворителях отсутствует.

В рамках данной работы были протестированы литий-азотные ячейки с электролитом на основе $LiClO_4$ в ряде апротонных растворителей – димтеилсульфоксиде, пропиленкарбонате, моноглиме, диглиме, тетраглиме. В качестве положительного электрода использовались углеродные бумаги марок TGP-H-90 (Toray) и #4412 (SIGRACET), а также никелевая пена. Было обнаружено, что в отличии от литературных данных в схожих с ними условиях разрядная емкость модельных ячеек в атмосфере аргона и азота ни в одной из вышеперечисленных систем растворитель-соль-электрод не отличается. На положительном электроде после разряда продукты восстановления азота обнаружены не были. Введение катализатора реакции восстановления азота α-MnO_2, который показал свою эффективность в работе Na-N_2 ячейки [3] так же не привел к отличиям в электрохимическом отклике ячейки в атмосфере аргона и азота. Таким образом, было установлено, что в стандартных литийсодержащих электролитах РВА не протекает и, по-видимому, требуется создавать дополнительные условия для эффективной фиксации азота такие как высокоактивный катализатор или высокое давление молекулярного азота.

1. Qing G. et al.// Chem Rev. 2020. Т. 120. № 12. С. 5437–5516.
2. Ma J.-L. et al. // Chem. 2017. Т. 2. № 4. С. 525–532.
3. Guo Y. et al. // Energ Environ Sci. 2020. Т. 13. № 9. С. 2888–2895.
4. Ge B. et al. // Energy Storage Mater. 2019. Т. 23. С. 733–740.

Работа выполнена при поддержке Гранта президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-3153.2021.1.3)

СОЗДАНИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПИРРОЛИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Каменский М.А., Ли Б., Власов П.С., Елисеева С.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
kamenskymisha@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы являются одними из наиболее распространенных портативных источников энергии в настоящее время. Одним из основных недостатков является утечка горючего и токсичного жидкого электролита на основе 1 М $LiPF_6$ и органических карбонатов. Для решения этой проблемы могут применяться различные твердотельные (или квазитвердые) электролиты с целью повышения безопасности аккумуляторов в ходе эксплуатации и увеличения стабильности работы. Гель-полимерные электролиты (ГПЭ) сочетают в себе свойства жидких и твердых электролитов и обладают рядом преимуществ, таких как высокая ионная проводимость, хорошие механические свойства, гибкость. В качестве матриц для создания ГПЭ применяются такие полимеры как полиэтиленоксид, поливинилиденфторид, целлюлоза и ее производные, поливиниловый спирт и другие [1,2].

Пирролидиновые ионные жидкости и полимерные ионные жидкости являются многообещающими компонентами для разработки ГПЭ благодаря термической и электрохимической стабильности, высокой ионной проводимости, нетоксичности и негорючести. Некоторые ионные жидкости (ИЖ) применялись в качестве компонента ГПЭ для литий-ионных аккумуляторов [3].

В данной работе были получены и изучены электрохимические свойства новых типов ГПЭ на основе пирролидиниевых катионных ионных полиэлектролитов, структура которых приведена на рис. 1. Различные замещенные полимеры и сополимеры N, N-диаллиламмония пластифицировали ионной жидкостью и смешивали с поли (N, N-диметилакриламидом).

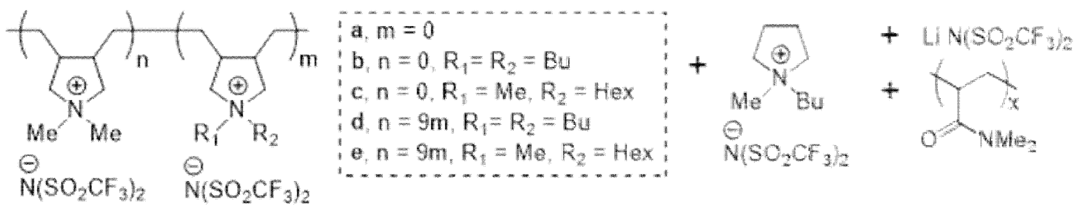


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых гель-полимерных электролитов

Методом спектроскопии фарадеевского импеданса измерена ионная проводимость ГПЭ (в диапазоне 10^{-7} – 10^{-5} См·см$^{-1}$). Оценены числа переноса ионов лития, получена структурная характеристика полимеров. Методом циклической вольтамперометрии показано, что все типы ГПЭ стабильны в катодной области потенциалов (выше 2.0 В). Получены величины удельной емкости электродных материалов на основе $LiFePO_4$ в макетах CR 2032 против Li/Li^+ с ГПЭ в качестве электролита методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 2.0 – 4.0 В при 60 °C.

Список литературы:

1. Long L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. Vol. 4, № 26. P. 10038–10039.
2. Zhao L. et al. // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 593 P. 117428.
3. Porcarelli L. et al. // Eur. Polym. J. 2018. Vol. 107 P. 218–228.

Работы были выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-56069).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 10,15,20-ТРИНИТРО-5-(4-НИТРО-ФЕНИЛ)-2,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАМЕТИЛПОРФИНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Кокорин М.С., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин Д.Б.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mihan16@bk.ru

Впервые исследованы электрохимические свойства 10,15,20-тринитро-5-(4-нитро-фенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина, содержащего NO_2-группы непосредственно в порфириновом макроцикле и в фенильном заместителе (рис.1). Тринитро-октаметилпроизводные порфирина и их комплексы могут представлять большой научный интерес, поскольку эти соединения содержат одновременно два типа заместителей различной электронной природы и функционального действия.

В среде аргона на I,E-кривых (рис.2) фиксируются 4 катодных и 2 анодных максимумов. Особенностью электрохимического поведения мононитрофенил-порфирина является более высокая обратимость процесса I, связанного с образованием катионной формы этого соединения.

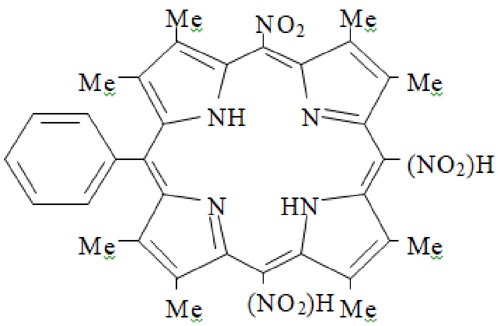


Рис.1 - структура порфирина.

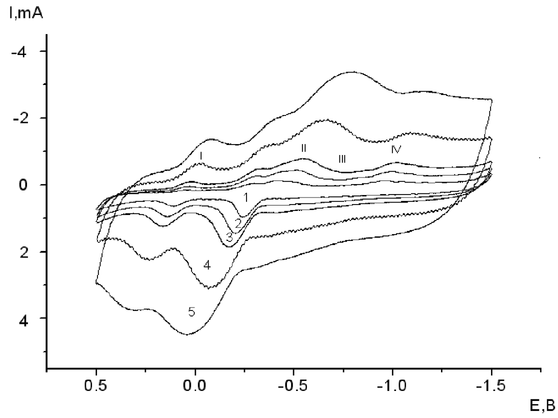


Рис.2 - Циклические I-E- кривые. Ar.

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

$$P(NO_2)_n^{2+} \underset{-e}{\overset{+e}{\leftrightarrow}} P(NO_2)_n^{*} \underset{-e}{\overset{+\,+e}{\leftrightarrow}} P(NO_2)_n \underset{-e}{\overset{+e}{\leftrightarrow}} P(NO_2)_n^{-} \underset{-e}{\overset{+e}{\leftrightarrow}} [P(NO_2)_n^{-}]^{-} \underset{-e}{\overset{*\,+e}{\leftrightarrow}} [P(NO_2)_n^{-}]^{2-}$$

Впервые исследовано поведение данного образца в реакции электровосстановления O_2. Результаты показали, что порфирин с наибольшим количеством нитрогрупп (из исследуемых) в мезо-положении - 10,15,20-тринитро-5-(4-нитро-фенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин проявляет наибольшую электрохимическую активность, где эффективное число электронов составило (3.1). Это указывает на возможное направление процесса электровосстановления кислорода, как по 2-х, так и по 4-х электронному механизму.

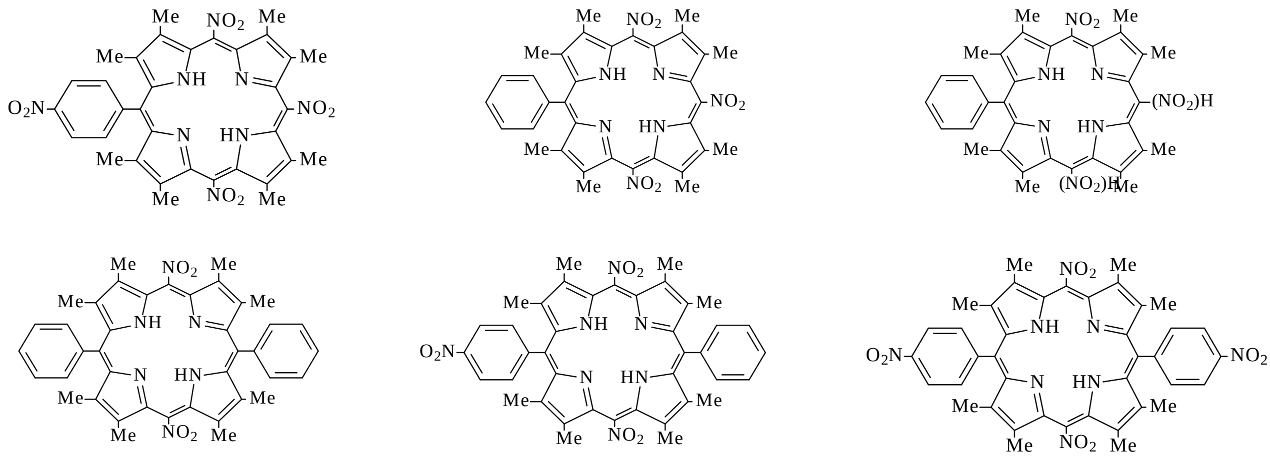
Список литературы

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

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИТРО-ФЕНИЛ-ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Кокорин М.С., Жел т ова Е.А., Семейкин А.С., Березина Н.М., Базанов М.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bazanov@isuct.ru

Нитро-октаметилпроизводные порфирина и их комплексы могут представлять научный интерес, поскольку эти соединения содержат одновременно два типа заместителей различной электронной природы и функционального действия. В данной работе методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства, оценено влияние количества функциональных заместителей в мезо-положениях (нитро-групп) и в β-положениях (алкильных групп) порфина на изменение электрохимического поведения этой группы соединений в водно-щелочном растворе.



В инертной среде на I,E-кривых для всех порфиринов фиксируются три электрохимических процесса. На основании литературных данных процессов электровосстановления октаметил-производных порфирина и ряда нитропроизводных [1-2], наблюдаемые процессы можно отнести к электровосстановлению порфиринового макрокольца и NO_2-группы.

Впервые исследовано поведение данных образцов в реакции электровосстановления O_2. Результаты показали, что данная группа порфиринов не проявляет высоких электрокаталитических свойств, и направляют протекание процесса по 2-х электронному механизму через промежуточное образование пероксид-иона. Наибольшей электрокаталитической активностью обладает соединение - 10,15,20-тринитро-5-(4-нитро-фенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин, где эффективное число электронов составило 3.1. Это указывает на возможное направление процесса электровосстановления кислорода, как по 2-х, так и по 4-х электронному механизму.

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

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СБРОСА ЖИДКИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Колесников А.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
artkoles@list.ru

Анализ деятельности ряда машиностроительных предприятий, использующих для получения продукции гальванохимические процессы обработки поверхности металлов и пластмасс, показал многочисленные проблемы, связанные с отсутствием эффективной системы очистки сточных вод от загрязнений до установленных современных норм предельно-допустимых концентраций (ПДК). В тоже время постоянно ужесточающиеся требования законодательства по сбросу сточных вод в централизованную систему канализации способствуют созданию бессточных систем водоснабжения промышленных предприятий.

Для решения указанной проблемы предлагается комбинированная схема утилизации жидких техногенных отходов, состоящая из блока очистки до ПДК (предварительной очистки) и блока замкнутого водооборота (обессоливания и утилизации концентратов). Принципиальная схема представлена на рисунке 1.

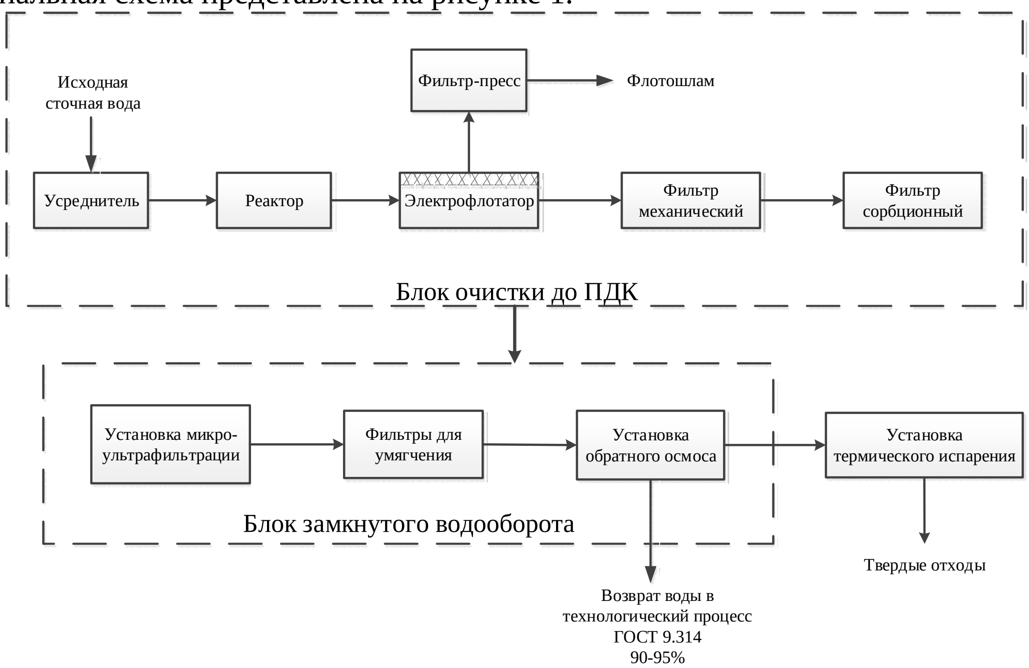


Рисунок 1 – Предлагаемая комбинированная схема утилизации жидких техногенных отходов

При реализации описанного выше подхода исключается сброс минерализованных сточных вод, и обеспечивается возврат в технологический оборот до 95% сточных вод, очищенных до уровня показателей ГОСТ 9.314 (1 кат.), что позволяет существенно сократить затраты на водоснабжение предприятия. В ходе выполнения работы разработан ресурсосберегающий вариант работы всех базовых элементов.

Предлагаемая технологическая схема позволит очищать сточную воду до современных норм ПДК за счёт высокоэффективного удаления тяжёлых и цветных металлов и органических примесей, а также позволяет обеспечить возврат части очищенной воды в тех процесс.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОДА-КОМПАКТА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА С ПЛАТИНОЙ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-РЕАКЦИЙ

Комарова Н.С.[1], Манжос Р.А.[1], Кривенко А.Г.[1]
[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
rmanzhos@icp.ac.ru

Благодаря высокой устойчивости и уникальным свойствам синтетические проводящие алмазы являются перспективными электродными материалами для применения в электрохимических сенсорах. В недавнее время начато исследование новых материалов - компактов из легированного бором алмаза [1,2]. Не смотря на все свои преимущества, общим недостатком алмазных электродов, является их низкая электрокаталитическая активность. Увеличение активности может быть достигнуто различными способами, в том числе, плазмоэлектрохимической обработкой поверхности электрода [3]. В данной работе рассмотрено влияние модифицирования электрода-компакта из синтетического алмаза с платиной на его активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и реакции выделения водорода (РВВ).

Электрод для исследований представлял собой диск алмаза с платиной, полученного в ростовой системе Pt-C, диаметром ~3.4 мм и толщиной ~2.0 мм, заполимеризованный в цилиндре из эпоксидной смолы. Содержание платины составляло ~15 ат.%. Поверхность электрода модифицировали в двухэлектродной термостатируемой ячейке (противоэлектрод – пластина графита ГР-280 площадью ~10 см^2) путём наложения 5 пакетов катодно-анодных импульсов напряжения амплитудой –150 и 300 В, длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс в растворе 1 М Na_2SO_4.

Каталитическую активность в РВК и РВВ исследовали методом вращающегося дискового электрода. Установлено, что исходный электрод проявляет заметную активность в РВК, незначительно уступающую платине, с числом электронов, участвующих в реакции, близком к 4. Для РВВ характерны несколько меньшие токи, чем для Pt-электрода. После плазмоэлектрохимической обработки поверхности электрода-компакта его каталитическая активность в РВК и РВВ существенно уменьшается. Выяснение причин такого влияния плазмоэлектрохимической модификации электрода на его активность будет являться предметом дальнейших исследований.

1. Плесков Ю.В., Кротова М.Д., Елкин В.В., Екимов Е.А. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 3.
2. Плесков Ю.В., Кротова М.Д., Елкин В.В., Екимов Е.А. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1529.
3. Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Кочергин В.К. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 7. С. 854.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

КОМБИНИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ БОРИРОВАНИЕ И ПОЛИРОВАНИЕ СТАЛИ 45

Кораблева С.С., Наумов И.М., Бутина О.Н.,
Мухачева Т.Л., Кусманова И.А., Тамбовский И.В.
Костромской государственный университет, Кострома, Россия
korablewa.sveta@mail.ru

Данная работа посвящена изучению эффективности катодного электролитно-плазменного борирования (КЭПБ) с последующим анодным электролитно-плазменным полированием (АЭПП) для повышения твердости и износостойкости стали.

КЭПБ подвергались цилиндрические образцы из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 11 мм в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 3% борной кислоты, при температуре насыщения 850°C и температуре электролита 30±2°C с последующей закалкой в электролите. Продолжительность борирования стали варьировалась от 5 до 30 минут. АЭПП после борирования при оптимальной продолжительности процесса проводили в 5%-ном растворе сульфата аммония в течение 1 и 2 минут.

Катодное борирование стали 45 и закалка в конце процесса приводят к формированию боридно-мартенситного слоя на поверхности образцов. С увеличением времени катодной обработки от 5 до 30 минут толщина диффузионного слоя возрастает от 60 до 100 мкм. При этом максимальная микротвердость 1000 HV и толщина упрочненного слоя более 150 мкм достигаются после борирования в течение 30 минут.

Коэффициент трения после борированния превышает значение коэффициента трения контрольного необработанного образца (рис. 1). Минимальное значение коэффициента трения наблюдается у борированных образцов в течение 30 минут. Массовый износ борированной поверхности ниже, чем у необработанной стали 45, и снижается от 1,3 до 3,5 раз с увеличением времени насыщения.

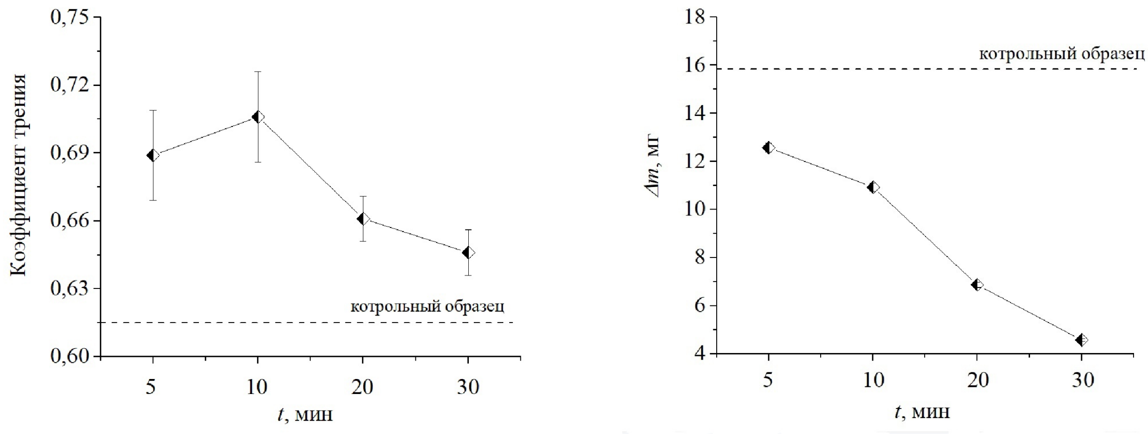


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения и убыль массы при трении стали 45 от продолжительности КЭПБ. Нагрузка 10 Н, контртело закаленная сталь ХВГ, скорость скольжения образца по контртелу 1,555 м/с, путь трения 1 км

АЭПП в растворе сульфата аммония 5% в течение 1 и 2 минут образцов, борированных в течение 30 минут, приводит к незначительному снижению поверхностной шероховатости. При этом трибологические испытания образцов показали, что полирование борированной поверхности не изменяет величину износа, что коррелирует с данными профилометрических испытаний.

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

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ШПИНЕЛИ $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$

Кочергин В.К.[1,2], Манжос Р.А.[2], Комарова Н.С.[2], Коткин А.С.[2], Кривенко А.Г.[2]
[1] Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, valerka-kochergin@yandex.ru
[2] Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук

Реакция восстановления кислорода (РВК) является основной катодной реакцией в топливных элементах и металл-воздушных батареях. В настоящее время наибольшее применение в качестве катализаторов РВК находит Pt и металлы платиновой группы [1], однако ряд недостатков, главными из которых являются высокая стоимость и низкая эксплуатационная стабильность, ограничивают их широкое применение. Поэтому поиск и создание не содержащих благородных металлов, экономически выгодных, высокоэффективных и стабильных катализаторов представляет большой исследовательский интерес. Одним из подходов к решению проблемы является разработка композитных бесплатиновых катализаторов РВК на основе графеновых структур (ГС), допированных различными p-элементами, в первую очередь N, с нанесёнными на их поверхность оксидами переходных металлов, напр. Mn, Co, Fe, Ni. Такие материалы наряду с высокой каталитической активностью характеризуются низкой стоимостью, нетоксичностью и большими природными запасами сырья для их производства. В настоящее время для синтеза ГС чаще всего используются электрохимических методы, одним из вариантов которых является подача импульсов высокого напряжения на графитовые электроды, в результате чего синтез ГС происходит в режиме электролизной плазмы. Основным преимуществом такого подхода является разнообразие режимов синтеза, что в зависимости от условий его проведения позволяет получать широкий спектр допированных, функционализированных и декорированных оксидами переходных металлов углеродных наноструктур.

В данной работе в результате одностадийного процесса был синтезирован нанокомпозит допированных азотом МГС со смешанной шпинелью на основе кобальта и марганца – FLGS-N/$Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$. Синтез был осуществлён в результате плазмолектрохимического расщепления графита в растворе 1M $NaNO_3$ + 0.005M $MnSO_4$ + 0.005M $CoSO_4$ + 0.01M меламина путем наложения чередующихся импульсов высокого напряжения различной полярности амплитудой +300 В and –150 В. Более детальное описание установки приведено в [2]. Полученный нанокомпозит был подробно охарактеризован с помощью рентгено-фазового и элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Кроме того, были получены кинетические параметры РВК методом вращающегося дискового электрода, а также проведены сравнительные исследования стабильности синтезированного и коммерческого платиносодержащего катализаторов. Показано, что на полученном нами катализаторе происходит полное восстановление кислорода в широком диапазоне потенциалов, в то же время FLGS-N/$Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ имеет лучшие характеристики стабильности, чем Pt/C.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых катализаторов РВК – нанокомпозитов углеродных наноструктур – путём плазмоэлектрохимического расщепления графита.

1. Nie Y., Li L., Wei Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction //Chemical Society Reviews, 2015, Vol. 44, no. 8, P. 2168-2201.
2. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses // Instrument. Science Technol., 2019, vol. 47, no. 5, P. 535–544.

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

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПАКТОВ ИЗ ДОПИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Кочергин В.К.[1,2], Манжос Р.А.[1], Коткин А.С.[1], Кривенко А.Г.[1]
[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
rmanzhos@icp.ac.ru

Допированный бором алмаз (ДБА) обладает рядом уникальных особенностей по сравнению с металлическими и другими углеродными электродами: широкое окно рабочих потенциалов (~3.2 В в водном растворе), низкий и стабильный емкостный ток, высокая устойчивость в кислой и щелочной среде при больших напряжениях и плотностях тока, биосовместимость. Недавно к множеству разновидностей проводящих алмазов добавились алмазные компакты – таблетки поликристаллического алмаза, получаемые при высоких давлениях и температурах путем превращения графита в алмаз. Однако, существенным недостатком ДБА является относительно низкая электрохимическая активность, особенно по отношению к необратимым реакциям, сопровождающимся внутрисферным электронным переносом (ЭП). В данной работе было изучено влияние плазмоэлектрохимической обработки поверхности ДБА-электрода на его активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и скорость ЭП ряда модельных редокс-систем.

Исходным электродом (и-ДБА) служил диск алмазного компакта диаметром ~3.4 мм и толщиной ~2.0 мм, заполимеризованный в цилиндре из эпоксидной смолы. Поверхность электрода модифицировали в двухэлектродной термостатируемой ячейке (противоэлектрод – пластина графита ГР-280 площадью ~10 см^2) путём наложения 5 пакетов катодно-анодных импульсов напряжения амплитудой –150 и 300 В, длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс в растворе 1 М Na_2SO_4 [1] – образец пл-ДБА. После этого проводили дополнительную электрохимическую активацию в 0.5 М H_2SO_4 при –1.8 В в течение 20 мин – образец акт-ДБА. Установлено, что в случае системы $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ константа скорости электронного переноса k^0 = 0.01–0.02 см/с для и-ДБА близка к полученной ранее для стеклоуглерода [1] и несколько увеличивается после обработки катодно-анодной плазмой. В случае $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ наблюдается заметное увеличение k^0 от 0.002 для и-ДБА до 0.005 см/с для пл-ДБА. При этом дополнительная электрохимическая активация не оказывает влияния на скорость ЭП редокс-реакций.

Неожиданным эффектом, не отмеченным ранее в литературе, является обнаруженное практически четырёхэлектронное восстановление кислорода на акт-ДБА. Методом РФЭС установлено существенное различие по содержанию кислородсодержащих функциональных групп на поверхности пл-ДБА и акт-ДБА, заключающееся в значительном увеличении количества карбонильных групп в последнем случае. Можно предположить, что наиболее вероятным типом карбонильных фрагментов на поверхности акт-ДБА являются хинонные группы, которые являются активными центрами четырёхэлектронного восстановления кислорода. Таким образом, впервые показана возможность предания ДБА-электроду электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода без использования металлов либо их оксидов.

1. Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Кочергин В.К. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 7. С. 854.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

Кудрякова Н.О.[1], Гришина Е.П.[1,2], Раменская Л.М. [1]
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России
nkydo@mail.ru

Низколегированные стали являются одними из наиболее распространенных конструкционных материалов, которые, однако, подвержены интенсивному коррозионному разрушению и требуют эффективной противокоррозионной защиты. Защитить поверхность от негативного окислительного воздействия позволяют тонкие термо- и химически стойкие керамические покрытия, в частности, оксидно-алюминиевые покрытия. Одним из перспективных способов нанесения тонкослойных коррозионностойких керамических покрытий является золь-гель метод, предложенный Йолдасом [1]. Ранее нами было показано [2, 3], что тонкие одно- и двуслойные пленки Al_2O_3, сформированные на стали 08кп данным методом в оптимальных условиях, обладают хорошо выраженными противокоррозионными свойствами. Представляет интерес, могут ли пленки диоксида кремния, полученные золь-гель методом, обладать противокоррозионными свойствами и составить альтернативу оксидно-алюминиевым покрытиям.

В данной работе пленки диоксида кремния формировали на образцах низколегированной конструкционной стали марки 08кп (ГОСТ 503-81), предварительно обезжиренных и активированных. Кремнезоль получали путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС, $C_8H_{20}O_4Si$, ос.ч, ТУ 2637-187-44493179-2014) при комнатной температуре в смеси вода-этиловый спирт (H_2O/C_2H_5OH, объемное соотношение 5:1) при соотношении реагирующих веществ H_2O/ТЭОС 100:1. Процесс поликонденсации кремнезоля проводили в щелочной среде при pH~9. Требуемое значение pH создавали с применением аммиака. Размер частиц кремнезоля находится в диапазоне 10-140 нм. Золь-гель переход в коллоидной системе сопровождался образованием полупрозрачного геля, который наносили на поверхность подготовленных стальных образцов. Образцы высушивали, затем термообрабатывали в атмосфере воздуха при 500 °C в течение часа. Защитные свойства полученных покрытий оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии (Solartron SI 1260A impedance analyzer) в 3.5 %-ном растворе хлорида натрия. Результаты измерений обрабатывали при помощи программ ZPlot и ZView 2.

Установлено, что эквивалентная электрическая цепь (ЭЭЦ) системы металл/SiO_2/раствор NaCl включает две постоянные времени, характеризующие резистивное керамическое покрытие и границу раздела фаз металл/электролит, что является следствием формирования покрытия, обладающего сквозными порами. Рассчитаны параметры ЭЭЦ в зависимости от времени экспозиции образцов в коррозионной среде.

Литература.

1.B.E. Yoldas. Transparent activated nonparticulate alumna and method of preparing same. US Patent No.: 3,944,658. Mar. 16, 1976.
2.Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т.27. №2. С. 59-68.
3.Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. №1. С.39-47.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Ивановской области, проект №18-43-370030_р_а

ТВЕРДОПОДОБНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-1-МЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ

Кудрякова Н.О. [1], Гришина Е.П. [1], Раменская Л.М. [1], Кириллов А.Е. [1,2]
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
kno@isc-ras.ru

Псевдо-твердые композиционные электролиты (ионогели) на основе ионных жидкостей (ИЖ) могут стать отличной заменой жидких электролитов в устройствах для хранения и преобразования энергии, позволят улучшить их функциональные и эксплуатационные свойства, а также исключить такую проблему, как вытекание электролита. В качестве гелирующего вещества при получении ионогелей наиболее оправдано применение аморфного диоксида кремния.

В данной работе проведено сравнение электрохимических характеристик (ионной проводимости и электрохимической устойчивости) ионных жидкостей 1-бутил-1-метилпирролидиния с дицианамид - анионом (BMPyrrDCA, Aldrich, > 97 %) и бис(трифторметансульфонил)имид - анионом (BMPyrrNTf$_2$, Merck, > 98 %), а также ионогелей на их основе, полученных прямым смешением ИЖ и инертной нанопористой матрицы - диоксида кремния (SiO_2, преобладающая доля частиц 79 нм).

Исследуемые ионные жидкости различаются по проводимости на порядок, особенно это различие становится заметно при переходе от положительных температур к отрицательным. Так, электропроводность BMPyrrDCA и BMPyrrNTf$_2$ при 80°C и -30°C соответственно равны 4.75 и 1.30 См/м; 0.094 и 0.007 См/м. При этом степень ионности у BMPyrrNTf$_2$ выше чем у BMPyrrDCA (0.94 и 0.8 соответственно).

Полученные на основе исследуемых ИЖ композиты тиксотропны, но показывают разное физическое состояние гелей. Ионогели на основе BMPyrrNTf$_2$ однородны в объеме во всем концентрационном диапазоне (от 1.9 до 6.1 масс. %) диоксида кремния и теряют текучесть при обычных температурах при содержании гелирующей добавки ≥ 3 масс. %. Ионогели с содержанием добавки ≥ 4 масс. % не проявляли текучести даже при температурах свыше 80°C. В отличие от ионогелей с BMPyrrNTf$_2$, образование устойчивого во времени твердоподобного электролита на основе BMPyrrDCA происходит только при содержании диоксидно-кремниевой матрицы ≥ 8 масс. %. Несмотря на многократное повышение вязкости композитов по сравнению с ИЖ и потерю текучести, добавление 7.5 масс. % SiO_2 в BMPyrrDCA приводит к уменьшению проводимости лишь на 1.6 % в области отрицательных температур и на 16.5 % в области положительных температур. Для гелей на основе ионной жидкости бис(трифторметансульфонил)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния характерно более резкое падение проводимости при потеретекучести.

Показано, что природа аниона исследуемых ионных жидкостей также оказывает влияние и на электрохимическую устойчивость как исходных ИЖ, так и полученных на их основе гелей.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Минобрнауки России № 01201260481.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ/НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Шибаева В.Д., Раменская Л.М., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
kno@isc-ras.ru

Получение новых квази-твердых ионпроводящих материалов для различного применения в настоящее время сохраняет свою актуальность и основывается на сочетании нетрадиционных электролитов, например, ионных жидкостей, обладающих уникальным сочетанием физико-химических свойств, и известных загустителей/наполнителей природного происхождения. Применение загустителей - природных биополимеров (целлюлозы, хитозана и др.) и минеральных природных ископаемых (глин, кремнезема, цеолитов и др.) обеспечивает создаваемым материалам приемлемую экологичность и снижение стоимости при хорошем уровне функциональных свойств.

Загущенные ионные жидкости (ионогели) – это электролиты нового поколения, имеющие хорошие перспективы применения в электрохимических устройствах для работы в широкой области температур. Применение биополимеров в качестве гелирующих добавок сообщает ионогелям упругость, но имеет и ряд недостатков, в частности, биополимеры не обеспечивают достаточной механической стабильности при повышенных температурах, что ограничивает температурный диапазон их применения. Улучшение механической прочности и повышение термостабильности при сохранении высокой электропроводности может быть достигнуто путем дополнительного введения в ионогель неорганических компонентов в наноструктурированном состоянии.

В данной работе, в качестве нанонаполнителя полимерной матрицы использован еще один природный легкодоступный материал - глинистый минерал.

Получены физические ионогели на основе ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImAc, Aldrich, ≥95%, содержание воды 2.3 масс.%), в которых в качестве загустителей использованы целлюлоза, глинистый минерал или их смесь:

- легкодоступный, встречающийся в природе биоразлагаемый и биосовместимый линейный полисахарид - целлюлоза (Cel, powder, ~ 20 мкм, CAS: 9004-34-6), содержание в композите 1-2 масс. % ;
- алюмосиликат с трубчатой структурой - галлуазит (Halloysite nanoclay, $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 2 H_2O$, CAS: 685445).

Ионогели получали прямым смешением навесок, затем проводили ультразвуковую обработку и выдерживали в вакуумном сушильном шкафу 24 ч при 80°C. Полученные ионогели вязкопластичные, с небольшим повышением термической устойчивости растворителя.

Изучена электропроводность ионогелей в диапазоне температур от -40 до +80 °C. Установлено, что независимо от использованного загустителя проводимость ионогелей возрастает по сравнению с исходной ионной жидкостью во всем исследуемом диапазоне температур. Рассчитаны энергия активации, температурные коэффициенты удельной проводимости, а также коэффициенты структурного сопротивления армирующих добавок. Сделано предположение о причинах, влияющих на повышение проводимости ионопроводящих систем.

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

ВЛИЯНИЕ СВЯЗЕЙ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СИСТЕМЕ Co_xTiSe_2

Кузнецова А. Ю.[1,3], Суслов Е. А.[2,3], Титов А. А.[1,3]
[1] Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[2] Уральский государственный аграрный университет, 620075, Екатеринбург, Россия
[3] Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: suslov-ea@mail.ru

Слоистые соединения TiX_2 (X=S, Se, Te) могут изменять свои свойства при интеркаляции различных металлов в межслоевое пространство. Например, внедрение 3d-металлов меняет параметры элементарной решетки, электрические и магнитные свойства. Ранее высказывалось предположение, что внедрение 3d-металлов может изменить кинетические характеристики материала при интеркаляции s-элементов. Это важно при использовании халькогенидов титана в качестве катодного материала.

При изучении системы Co-$TiSe_2$ нами было установлено, что внедрение кобальта в матрицу селенида титана дает несколько составов с различными свойствами и различными типами связей между атомами. Очевидно, что это должно повлечь изменение кинетических характеристик для внедрения лития или натрия. Для выявленных диапазонов концентраций (0<x<0,25; 0,25<x<0,45 и x>0,45), отмеченных на рисунке, должны быть разные емкости или скорости интеркаляции натрия.

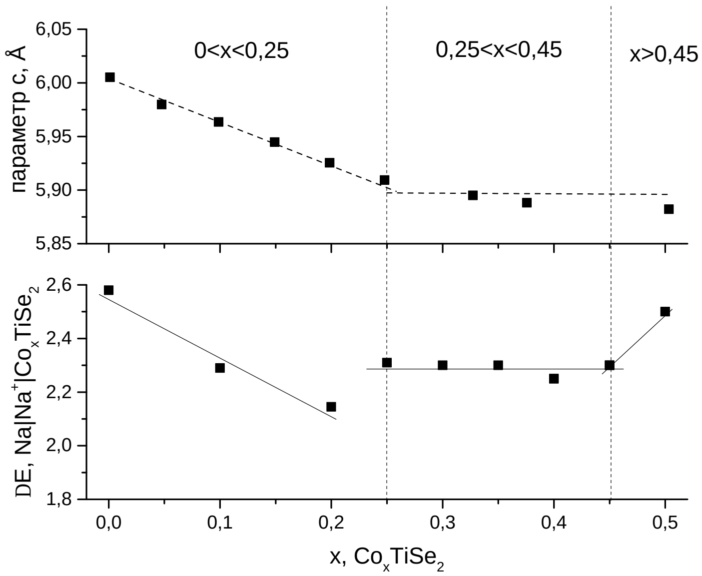


Рис. Зависимость параметра элементарной ячейки с и разности потенциалов электрохимической ячейки (ΔE) от содержания кобальта в системе Co_xTiSe_2

На текущий момент остаются непроясненными: рабочий диапазон интеркаляции щелочного металла, его позиции и каналы миграции в межслоевом пространстве. Так же интересно понимать будут ли связи между атомами щелочного металла и 3d-металла в межслоевом пространстве, и какова будет локализация электронов интеркалированных атомов.

Для проверки высказанных предположений и получения ответов на поставленные вопросы в первом приближении проведен ряд экспериментов по разряду в электрохимических ячейках $Na|Na^+|Na_yCo_xTiSe_2$ для различных значений x (0<x<0,25; 0,25<x,0,45 и x>0,45).

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00275

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Кузнецова А. Ю.[1,3], Суслов Е. А. [2,3], Титов А. Н.[1,3]
[1] Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[2] Уральский государственный аграрный университет, 620075, Екатеринбург, Россия
[3] Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: cuznecova89634485295@mail.ru

Метод ЭДС является хорошим дополнением к таким методам как ResPES, ARPES в изучении электронной структуры слоистых твердых растворов вида $M_yMe_{1-y}X_2$ (где M, Me – 3d-элемент, X – халькоген). При замещении титана в решетке матрице TiX_2 на другие 3d-элементы возможно возникновение дополнительных структурных фаз, которые методом РФА разделить достаточно проблематично. Данный метод позволяет получить информацию о термодинамических параметрах различных объектов и систем. Для соединений $M_xMe_{1-x}X_2$, обладающих широкими областями растворимости замещенного компонента, метод является незаменимым при исследовании фазовых диаграмм, термодинамических функций, диффузионной подвижности и пр.

В работе [1] были изучены системы твердых растворов $M_yTi_{1-y}Se_2$(M=Cr,V) с помощью электрохимических ячеек вида $Li|Li^+|M_yTi_{1-y}Se_2$. Методом ЭДС было показано, что при введении небольших добавок хрома уменьшается ЭДС по отношению к металлическому литию по сравнению с $TiSe_2$, но затем ЭДС восстанавливает исходные значения (Рис.1,верхний).

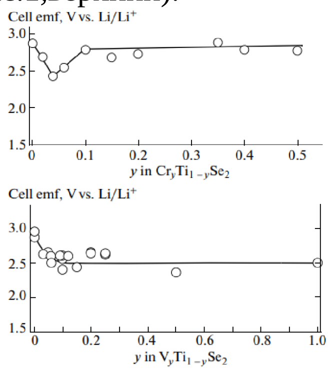


Рис.1. Зависимость ЭДС электрохимических элементов $Li|Li^+|M_yTi_{1-y}Se_2$от концентрации хрома (сверху), ванадия (снизу).

Данное восстановление связано с образованием избытка титана. Состав $Cr_{0,04}Ti_{0,96}Se_2$ имеет минимальное значение ЭДС и является граничным составом для двух режимов. При $y<0,04$ замещение приводит к компенсации электронов сверхстехиометрического титана, который неизбежно существует в межслойном пространстве из-за относительно высокого равновесного давления паров халькогена. При $y>0,04$ замещение вводит большее количество дырок, чем концентрация примесных электронов в $TiSe_2$. Это приводит к генерации дополнительного сверхстехиометрического титана, который поставляет электроны для компенсации введенных дырок. Поэтому состав $Cr_{0,04}Ti_{0,96}Se_2$ является полностью компенсированным или стехиометрическим.

Для системы $Li|Li^+|V_yTi_{1-y}Se_2$ также были получены измерений ЭДС (Рис.1, нижний). На концентрационной зависимости видно снижение ЭДС на 0,3–0,5 В по сравнению с незамещенным $TiSe_2$, причем величина этого снижения практически не зависит от y. Уровень ферми при этом увеличивается. Это поведение указывает на возможное образование локализованных квазимолекулярных состояний, связанных с замещающими атомами ванадия.

В данной работе рассмотрено изовалентное замещение титана на цирконий на примере системы $Zr_yTi_{1-y}S_2$ (y=0.1,0.2). При таком замещении (изовалентных металлов) отсутствует избыток или дефицит электронов, но может иметь место изменение в электронной структуре соединений. Этот вопрос обсуждается с точки зрения эволюции электронной структуры при замещении титана на цирконий.

1 Brezhestovskii M. S., Physics of the Solid State 57, 2078 (2015).

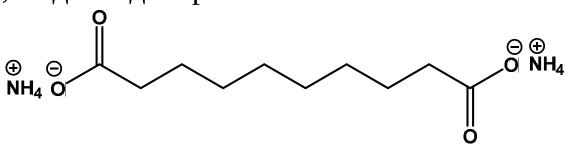
Работа поддержана грантами РФФИ № 20-03-00275 и №19-33-60031

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СЕБАЦИНАТА И ДОДЕКАНДИАТА АММОНИЯ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

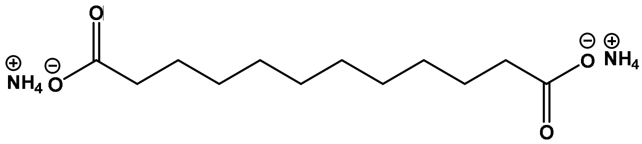
Кузнецова А.С., Жижина М.А., Мехряков А.Я., Волков С.В.
АО «Элеконд», Сарапул, Россия
kuznetsova.alex.91@gmail.com

В настоящее время в отечественной промышленности существует потребность в совершенствовании различных типов высоковольтных емкостных накопителей энергии с быстрым разрядом, используемых в импульсных источниках тока, в генераторах для испытания мощных электромашин на стойкость к ударным нагрузкам, в устройствах силовой электроники, частотно-регулируемых электроприводах, источниках питания и т.д. Соответственно, наблюдается резко возросшая потребность в алюминиевых конденсаторах с номинальным напряжением более 450 В. Таким образом, разработка серии алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов с повышенным номинальным напряжением 450-485 В, работающих в широком температурном диапазоне от минус 60°С до +100°С, является актуальной и технически обоснованной.

Известно, что электропараметры алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) напрямую зависят от характеристик используемого рабочего электролита, при этом применение готовых четвертичных аммонийных солей дикарбоновых кислот [1] позволяет в значительной мере упростить технологический процесс изготовления электролитов. Поэтому для получения высоковольтных электролитов на основе аммонийных солей карбоновых кислот были выбраны диаммонийные соли 1,8-октандикарбоновой 1 и 1,10-декандикарбоновой 2 кислот.



1



2

На первом этапе определена оптимальная концентрация 1 (0,05 М) и 2 (0,06 М), в смеси этиленгликоль : вода [2], позволяющая достичь максимальной электропроводности в выбранном диапазоне температур. Для расширения температурного диапазона и увеличения растворимости солей вводили 2-этилцеллозольв как сорастворитель, в качестве газопоглощающей добавки использовали нитроароматические соединения, для увеличения формующей способности полученных составов брали борную кислоту (не более 0,06 М), а для увеличения стабильности соли в основном составе электролита было использовано небольшое количество триэтаноламина.

Таким образом, был проведен сравнительный анализ скорректированных составов рабочих электролитов на основе себацината и додекандиата аммония. Электропараметры разработанных составов соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к электролитам для АОЭК с температурным диапазоном от минус 40 до + 105 ºС, поэтому данные электролиты предложены для проведения дальнейшего сравнительного анализа в макетах конденсаторов с рабочим напряжением 450-485 В.

1. Ue M. // Electrochemistry. 2007. V. 75. N. 8. P. 568 – 572.
2. Кузнецова А.С., Мехряков А.Я., Волков С.В. // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. X Международная научная конференция. Плес. 2019. С. 28 (110 с.).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Кузьмин С.М.[1,2], Чуловская С.А.[1], Парфенюк В.И.[1]
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Развитие работ, посвященных синергетическому эффекту в катализе, откроет путь к созданию новых промышленных катализаторов, сочетающих высокую активность и селективность [1]. В связи с этим разработка подходов к созданию биметаллических катализаторов и исследование их применения в различных процессах является актуальной задачей. В настоящей работе проведено сопоставление каталитической активности композита, полученного при совместном осаждении Mn- и Fe-комплексов порфиринов с катализаторами на основе монометаллических порфиринов. В работе использовали материалы на основе Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин – (Mn-poph), Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин – (Fe-poph) и из их смеси (Mn-poph и Fe-poph), полученные методом инициированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения [2].

Каталитическая активность полученных материалов исследована методами линейной вольтамперометрии, импедансной спектроскопии, хронокулоно- и амперометрии в насыщенной кислородом щелочной среде.

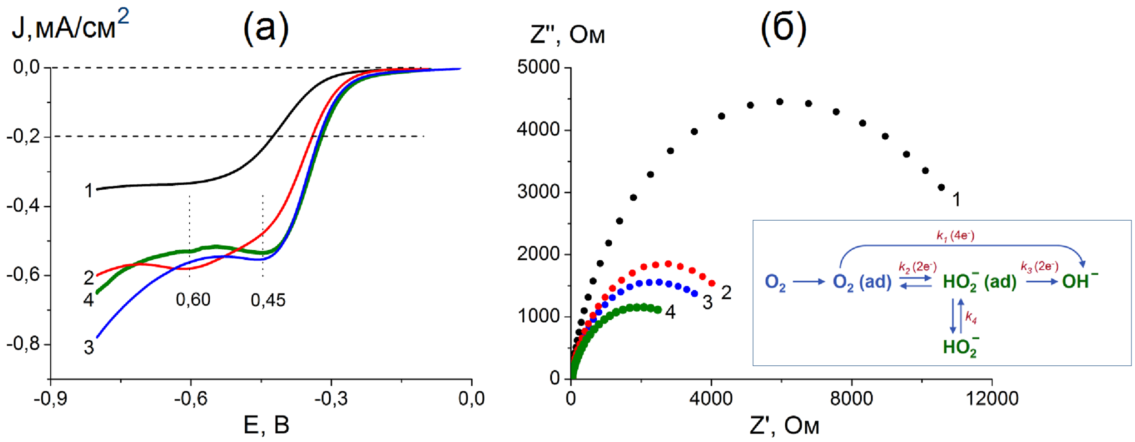


Рис. 1 Линейные вольтамперограммы электровосстановления кислорода (а) и диаграммы Найквиста межфазной границы для времени процесса 1 минута (б): на стеклоуглероде (1) и на порфириновых катализаторах Fe-poph (2), Mn-poph (3), Mn-poph и Fe-poph (4).

Различия в форме линейных вольтамперограмм могут быть объяснены изменениями функциональных зависимостей кинетических констант k_1, k_2, k_3, k_4 от потенциала (рис. 1). Совокупность полученных данных доказывает возрастание каталитической активности в ряду:

Fe-poph < Mn-poph< Mn-poph и Fe-poph

2. Kim T-S., Kim J.,Song H.C. et al // ACS Catal. 2020, 10, 10459-10467.
3. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Electrochim. Acta. 2020, 342, 136064.

ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Кузьмин С.М.[1,2], Чуловская С.А.[1], Парфенюк В.И.[1,3]
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия
[3]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Формирование биметаллических композитов актуально для создания каталитических систем [1]. Добавление второго компонента значительно повышает общую каталитическую активность по сравнению с катализаторами, где активным центром является только один металл. Поэтому формирование систем, содержащих определенное количество атомов двух различных металлов на поверхности, является актуальной проблемой.

В работе исследуется возможность формирования материалов как на основе индивидуальных металлокомплексов порфиринов, так и композитов из их эквимолярной смеси. Осаждение Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин – (Mn-poph) и Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин – (Fe-poph), (Mn-poph и Fe-poph) проводили методом инициированного супероскид анион-радикалом электрохимического осаждения [2,3] в потенциодинамическом режиме.

Спектральные исследования (рис. 1) доказывают присутствие в композите, осажденном из эквимолярной смеси порфиринов, присутствие неразрушенных порфириновых остовов, содержащих атомы Fe и Mn.

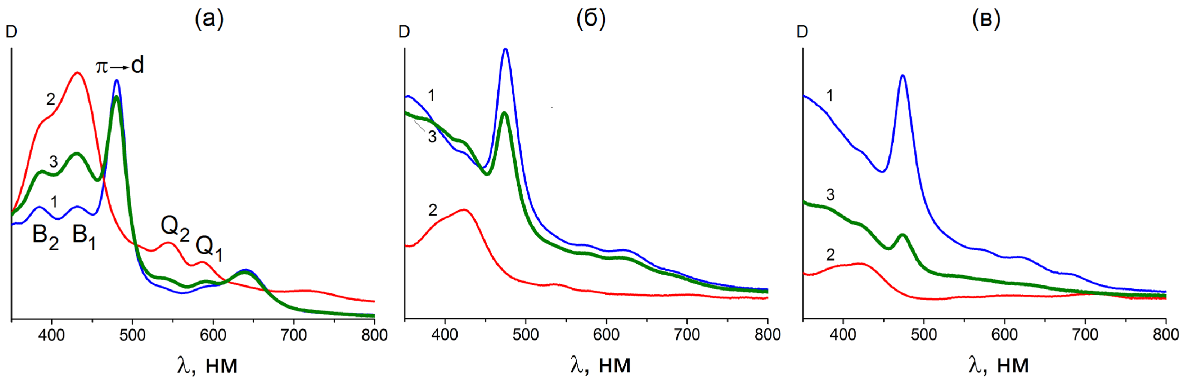


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов в ДМСО (а) и материалов, полученных при скорости развертки потенциала 20 мВ/с (б) и 100 мВ/с (в) на основе Mn-poph (1), Fe-poph (2), эквимолярной смеси Mn-poph и Fe-poph (3).

Для биметаллического композита наблюдается существенное изменение отношения полос поглощения $I_{\pi \to d}/I_{B2}$ при изменении скорости развертки потенциала, что указывает на изменение соотношения Mn- и Fe-комплексов в его составе. Это предполагает возможность варьирования соотношением Mn-poph и Fe-poph в катализаторе за счет изменения скорости сканирования потенциала.

4. Kim T-S., Kim J.,Song H.C. et al // ACS Catal. 2020, 10, 10459-10467.
5. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. // Electrochemistry Communications. 2017, 83, 28–32.
6. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Electrochim. Acta. 2018, 292, 256- 267.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ НИТРОКСИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ РЕДОКС-МЕДИАТОРАМИ

Левин О.В.[1,2], Лукьянов Д.А. [1], Кальнин А.Ю.[1,2]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
[2] Sirius University of Science and Technology, 1 Olympic Ave, 354340, Sochi, Russia

o.levin@spbu.ru

Топливные элементы считаются одной из наиболее перспективных технологий электрохимической энергетики, теоретически позволяющей достигнуть плотности энергии, сравнимой с двигателями внутреннего сгорания. Тем не менее, медленная кинетика электродных, и, в первую очередь, катодных процессов, лежащих в основе этой технологии, определяет их низкую удельную мощность и приводит к необходимости использования дорогостоящих катализаторов на основе платины, либо высоких температур рабочей зоны. В связи с этим актуальной задачей, решение которой может определить коммерциализацию низкотемпературных топливных элементов, является создание активных, дешевых и надежных катодных систем восстановления кислорода.

В настоящем докладе описывается новый тип каталитической системы для реакции электровосстановления кислорода, состоящей из модифицированного нитроксильными группами электрода и электролита с анионными редокс-медиаторами. При работе такой системы реализуются два последовательных редокс-медиаторных циклов: окисление NOx частиц кислородом воздуха и последующее окисление молекул ТЕМПО окисленными NOx частицами. Получающиеся в результате окисления ТЕМПО аминоксидные молекулы восстанавливаются на углеродном катоде. В данной системе кислород не восстанавливается ни на углеродном электроде, ни ТЕМПО медиаторной системой, зато эффективно восстанавливается NOx системой. При этом NOx частицы эффективно восстанавливаются ТЕМПО-радикалами, но практически не восстанавливаются на электроде. ТЕМПО-радикалы, в свою очередь, образуются при восстановлении аминоксидных фрагментов на углеродном электроде с малым перенапряжением. В отличии от известных аналогов [1], ТЕМПО фрагменты были иммобилизованы на электродном материале. Это позволило улучшить кинетику процесса и избежать проблем с недостаточной растворимостью ТЕМПО в водных электролитах. Кроме того, в случае загрязнения электролита в катодном пространства и его замены, расходуется только дешевый источник NOx частиц (обычно $NaNO_2$), а более дорогие ТЕМПО-соединения остаются на электроде и могут быть использованы далее.

1. Gerken, J.B., S.S. Stahl // ACS Cent Sci. 2015. V. 1. № 5. P. 234.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, НТУ «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного Фонда «Талант и успех» в рамках научного проекта № 20-33-51007.

ИССЛЕДОВАНИЕ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ IN SITU СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Леонтьев А.П., Напольский К.С.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
Leontyev@elch.chem.msu.ru

При электрохимическом окислении алюминия в кислых электролитах на его поверхности образуется пористая плёнка анодного оксида алюминия (АОА). Несмотря на интенсивное изучение, механизм её формирования остаётся предметом многочисленных споров. Наиболее популярной является модель образования АОА, согласно которой химическое растворение барьерного слоя, формирующегося на интерфейсе алюминий/электролит, ускоряется за счёт поляризации химических связей и локального увеличения температуры в процессе анодирования. В то же время существуют альтернативные представления, основывающиеся на том, что толщина барьерного слоя значительно изменяется после завершения анодирования.

Одним из немногочисленных методов, пригодных для исследования барьерного слоя в процессе анодирования, является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Измеренные в ходе работы годографы импеданса обладают достаточно сложной формой: на высоких (от 10^2 до 10^5 Гц) частотах наблюдается полуокружность, которая при уменьшении частоты переходит в петлю индуктивности (от 1 до 10^2 Гц). Однако в высокочастотном пределе спектры, измеренные в процессе анодирования (in situ) и после его завершения (ex situ), совпадают и описываются эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединённых резистора (R) и конденсатора (C). Ёмкость C соответствует ёмкости барьерного слоя АОА, толщина которого, таким образом, не изменяется после выключения поляризации.

На высоких частотах мнимая часть импеданса определяется только морфологией барьерного слоя, благодаря чему in situ СЭИ позволяет изучать эволюцию интерфейса алюминий/электролит на начальных этапах формирования пористой плёнки (рис. 1). На первой стадии анодирования происходит рост толщины барьерного слоя, сопровождающийся значительным уменьшением его ёмкости и экспоненциальным падением тока. После прохождения локального минимума плотность тока увеличивается и выходит на константу, что свидетельствует об уменьшении средней толщины барьерного слоя до стационарного значения. В процессе первого анодирования наблюдается локальный максимум плотности тока, положение которого совпадает с экстремумом на транзиенте ёмкости. Исходя из данных для второго анодирования, толщина барьерного слоя на данной стадии уже достигла стационарного значения. Таким образом, максимумы на зависимостях j(t) и C(t) являются следствием немонотонного изменения площади поверхности алюминия в процессе перестройки пористой структуры.

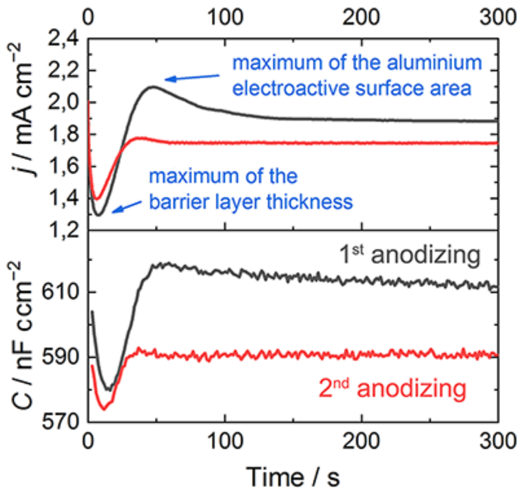


Рисунок 1. Транзиенты тока (сверху) и ёмкости барьерного слоя (снизу), измеренные в процессе первого (чёрные линии) и второго (красные линии) анодирования в 0,3 М H_2SO_4 при напряжении 10 V. Значения нормированы на видимую площадь поверхности (0,25 см^2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18-29-11097 мк и № 20-33-90277).

НАНЕСЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Леонтьев Н.А., Тихомиров П.Л., Курдогло Е.Д., Лихачева И.Е.
Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «ИСТОК» имени Шокина»,
Фрязино, Россия
organik072@gmail.com

Для надежной работы СВЧ приборов используемый теплоотводящий материал должен обеспечивать стабильный теплоотвод, сочетать в себе высокую теплопроводность и низкий коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР). Многослойные композитные материалы на основе композиций из слоев бескислородной меди и слоев материала с низким КТЛР – молибден (Cu/Mo/Cu) или псевдосплав МД-40 (Cu/МД-40/Cu) удовлетворяют этим требованиям, а также позволяют снизить массогабаритные характеристики СВЧ приборов.

Целью выполнения работы является: создание технологии подготовки и нанесения гальванического функционального покрытия (под сварку и высокотемпературную пайку) на композитные материалы с повышенными теплофизическими свойствами; испытания этих образцов после нанесения на них функционального покрытия.

При подготовке поверхности изделий из Cu/Mo/Cu и Cu/МД-40/Cu необходимо точно соблюдать время травления. В качестве раствора травления выбран раствор смеси кислот с тиомочевинной, время обработки 10-20 секунд. В случае превышения времени травления происходит растравливание поверхности медной пластины. Более короткое время травления недостаточно для подготовки поверхности молибдена (МД-40) на торцевой поверхности образца, что в дальнейшем приведет к отслаиванию гальванического покрытия. При работе с многослойным композитным материалом обработка с использованием ультразвука недопустима, так как может привести к расслаиванию материала.

В качестве покрытия для многослойного композитного материала типа Cu/Mo/Cu и Cu/МД-40/Cu, было выбрано никелирование с предварительным нанесением тонкого слоя гальванического никеля с последующим отжигом в водороде при 800 °С. После чего, при необходимости, можно наносить различные сочетания гальванических покрытий.

Все образцы выдержали следующие испытания: контроль прочности сцепления функционального покрытия был проведен методом нагрева, согласно п.5.9 ГОСТ 9.302-88; испытание на воздействие изменения температуры среды, с максимальным значением температуры 85 С и минимальным значением -65 С, проводили методом 205-1 согласно ГОСТ 20.57.406-81; испытание на воздействие повышенной влажности воздуха: относительная влажность воздуха 98% при температуре 40 С, проводили методом 207-2 согласно ГОСТ 20.57.406-81.

Данные композитные материалы с повышенными теплофизическими свойствами можно использовать для производства деталей СВЧ приборов. Никелевое покрытие дает возможность пайки таких деталей и обеспечивает более долгий срок службы изделия.

ЗАМЕНА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРИПОЕВ ТИПА ПМГ20 НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ СПЛАВА (ПРИПОЯ) ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДЬ-ГЕРМАНИЙ

Леонтьев Н.А., Шибаев Б.А., Лихачева И.Е., Курдогло Е.Д.
Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «ИСТОК» имени Шокина», Фрязино, Россия
shibaev_boris@mail.ru

В связи с тенденцией микроминиатюризации электровакуумных приборов необходимо решение технологических вопросов пайки миниатюрных деталей и узлов, так как классический метод пайки за счет металлургических припоев для данных приборов не всегда приемлем.

Целью данной работы является: исследования по выяснению возможности получения электролитическим способом сплавов из цианистого электролита медь-германий (с содержанием германия в сплаве 20%), в качестве высокотемпературного припоя и замены пластин ПМГ20; исследования возможности осаждения сплава медь-германий на подложки из различных материалов; определение скорости осаждения и выхода по току в интервале плотности тока от 0,5 до 3,0 А/дм^2; проведение испытаний на воздействие повышенной влажности воздуха: относительная влажность воздуха 98% при температуре 40 С, проводили методом 207-2 согласно ГОСТ 20.57.406-81 и проведение контроля прочности сцепления функционального покрытия методом нагрева, изгиба и рисок, согласно п.5.9 ГОСТ 9.302-88.

Осаждение сплава медь-германий производили на образцы из нелегированной стали марки СТ10 ГОСТ19904-90, нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т ГОСТ 5582-75, меди марки ДПРНМ М1 ГОСТ859-2014, латуни марки ДПРНТ ЛС-59-1 ГОСТ 931-90, ковара марки 29НК ГОСТ 14080-78 и молибдена марки МЧ ТУ48-19-472-93. Наносили покрытие толщиной 1, 3 и 6 мкм при комнатной температуре, плотность тока 1 А/дм^2. На образцах толщиной 3 мкм проводили контроль прочности сцепления методом нагрева, изгиба и рисок.

В ходе работы были получены зависимости скорости осаждения сплава от плотности тока и зависимость катодного выхода по току от плотности тока.

Процесс электроосаждения сплава на катоде сопровождается сильным выделением водорода, выход по току сплава медь-германий не превышает 50% и с повышением плотности тока уменьшается (определение выхода по току проходило в интервале плотности тока от 1 до 3 А/дм^2 с шагом 0,5 А/дм^2).

Скорость осаждения сплава стабильна, толщина осадков сплава, полученных в рабочих условиях электролиза, воспроизводиться с точностью ±1 мкм.

Электролит медь-германий с содержанием германия в сплаве 20% имеет более высокий показатель скорости осаждения и выхода по току в сравнении с электролитом медь-германий с содержанием германия в сплаве 9-12%, представленным в работе [1].

1. Технический отчет № 158-5021 Исследование процессов электролитического осаждения припоев на основе индия, меди, германия и серебра / Трубачева Г.А., Лапина Л.Н. – Фрязино, 1975. – С.60.

БИПОЛЯРНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Манжос Р.А.[1], Кочергин В.К.[1,2], Комарова Н.С.[1], Коткин А.С.[1], Кривенко А.Г.[1]
[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
rmanzhos@icp.ac.ru

Малослойные графеновые структуры (МГС), допированные гетероатомами (N, P, S и B), и/или их нанокомпозиты с оксидами переходных металлов обладают заметной каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и являются перспективными кандидатами для замены платиновых катализаторов в катодах топливных элементов и металл-воздушных батарей. В данной работе использована «закрытая» схема биполярного плазмоэлектрохимического синтеза МГС путём расщепления графита в двух отдельных ячейках, при которой биполярный электрод (БЭ) находится в полностью разделённых катодных и анодных пространствах различных по составу электролитов.

Плазмоэлектрохимическое расщепление графита проводили на установке, разработанной в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН [1]. Использовали различные электролиты: 1 М Na_2SO_4 в ячейке I и 0.3 М Na_2SO_4 + 0.02 М $CoSO_4$ в ячейке II. Импульсы напряжения амплитудой 300 В подавали на фидерные электроды, имеющие по сравнению с БЭ существенно бóльшую площадь поверхности, и на погруженных в раствор графитовых частях БЭ в ячейке I происходила генерация анодной плазмы, а в ячейке II – катодной плазмы. В результате в ячейках I и II были получены МГС и нанокомпозит МГС с оксидами кобальта (Co_xO_y/МГС), соответственно.

Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что МГС представляют собой тонкие графеноподобные структуры, которые в случае Co_xO_y/МГС покрыты мелкодисперсными оксидами кобальта. По данным РФЭС содержание углерода и кислорода в МГС и Co_xO_y/МГС составляет 77.9 и 20.5 ат.% и 70.4 и 26.0 ат.%, соответственно. Согласно C1 s РФЭ-спектрам высокого разрешения поверхность малослойных графеновых структур функционализирована различными кислородсодержащими группами (эпоксидными, карбонильными и карбоксильными). Co 2p РФЭ-спектр высокого разрешения Co_xO_y/МГС свидетельствует о том, что в состав нанокомпозита входят оксиды Co (II) и (III), объёмное содержание которых по данным EDX-анализа может быть оценено в 40–45 масс. %.

Активность полученных катализаторов в реакции восстановления кислорода (РВК) была исследована методом вращающегося дискового электрода. Установлено, что для МГС и Co_xO_y/МГС наблюдается уменьшение перенапряжения РВК, а число электронов, участвующих в РВК, составляет 2.4–2.5 и ~3.9 для МГС и Co_xO_y/МГС, соответственно. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов РВК на основе нанокомпозитов углеродных структур с оксидами переходных металлов путём электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала.

1. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P. // Instrument. Science Technol. 2019.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5 при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №.19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 20 КАТОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЕЙ

Наумов И.М., Бутина О.Н., Авакян В.С., Пская Е.К., Кораблева С.С., Мухачева Т.Л., Кусманов С.А.
Костромской государственный университет, Кострома, Россия
Naymov993@gmail.com

Данная работа посвящена изучению возможности повышения твердости и износостойкости стали 20 катодной электролитно-плазменной нитроцементацией (КЭПНЦ).

КЭПНЦ подвергались цилиндрические образцы из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм в электролите, содержащем 10% нитрата аммония и 10% глицерина, при температуре насыщения 900°C и температуре электролита 30±2°C с последующей закалкой. Продолжительность нитроцементации стали варьировалась от 5 до 30 минут для выявления оптимального времени насыщения.

Катодная нитроцементация сопровождается интенсивным высокотемпературным окислением поверхности. После обработки в течение 20 минут толщина сформированного оксидного слоя превышает 100 мкм, что указывает на превалирование высокотемпературного окисления над действием разрядов и объясняет уменьшение шероховатости от 1,0 до 0,6 мкм с увеличением продолжительности процесса. Толщина нитроцементованного слоя возрастает с увеличением времени обработки от 60 до 100 мкм.

Изучение распределения микротвердости в модифицированном слое показало, что максимальные микротвердость 980 HV и толщина упрочненного слоя более 300 мкм достигаются после КПЭНЦ при 900°C в течение 30 минут (рис. 1). В этих же условиях, согласно трибологическим испытаниям, достигается минимальный коэффициент трения и износ (рис. 2), когда толщины наружного оксидного, нитроцементованного и упроченного слоя имеют максимальное значение.

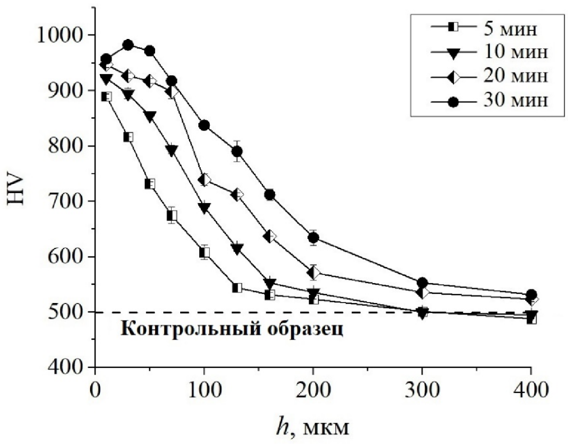


Рис. 1. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после КЭПНЦ. Пунктирная линия на графике означает микротвердость стали 20 после объемной закалки в электролите

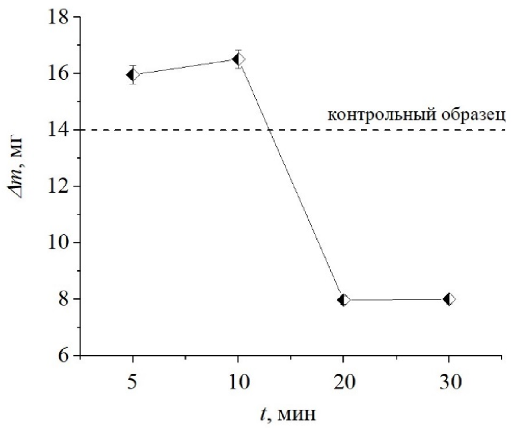


Рис. 2. Убыль массы при трении при варьировании времени обработки. Нагрузка 10 Н, скорость вращения образца 1,555 м/с, путь трения 1 км, контртело – закаленная сталь ХВГ

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

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И РАСХОДА КОЛЛОИДНЫХ ДОБАВОК ПРИ РАБОТЕ НА ПОВЫШЕННЫХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Новикова Д.Д.[1], Юрьев А.И.[1], Большакова О.В.[1], Шеханов Р.Ф.[2]

[1] ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

В настоящее время Цех электролиза меди Медного завода увеличивает нагрузку на серии электролизных ванн, при этом работа передела осуществляется на плотностях тока более 300 А/м^2 и выше. Повышение плотности тока, является одним из путей интенсификации процесса электролитического рафинирования меди, обеспечивающий увеличение производительности передела электрорафинирования. Однако увеличение плотности тока приводит к росту дефектов поверхности катодной меди при наличии способствующих тому факторов, ухудшаются технико-экономические показатели процесса электрорафинирования: снижается катодный выход по току, растут удельный расход электроэнергии и выход брака. Основным браковочным критерием является наличие на катодной поверхности и верхней кромки катодов плотных дендритов различного типоразмера.

Целью проведенной работы было сохранение качественных характеристик медных катодов при увеличении катодной плотности тока более 300 А/м^2.

На основании ранее проводимых исследований установлено, что сохранение качественных показателей катодных осадков при увеличении катодной плотности тока до 340 А/м^2 может быть достигнуто при следующем составе электролита, г/дм^3: Cu - 53-55; H_2SO_4 – 160-170; Ni – 20-24, Cl- - 0,050.

Подбор оптимального расхода коллоидных добавок для указанного состава товарного электролита при повышенных плотностях тока проводили в рамках настоящих исследований. Лабораторные исследования проводили при следующих удельных расходах ПАВ, г/т: клей мездровый – 80-110; тиомочевина (ТМ) – 65-80; тиомочевина предварительно выдержанная в медном электролите при температуре 50-60 ^{0}C в течение 24 часов - 50-60 г/т.

По результатам проведенных лабораторных исследований по определению оптимального коллоидного режима электролита установлены следующие зависимости:

- при снижении активной концентрации клея в электролите, зафиксировано снижение качества и внешнего вида поверхности полотна медного катода;
- при увеличении плотности тока происходит снижение концентрации тиомочевины в электролите при ее идентичном расходе
- при использовании тиомочевины, предварительно обработанной в товарном электролите в течении 24 часов отмечена обратная зависимость, так при увеличении плотности тока концентрация тиомочевины при ее идентичном расходе возрастает. Однако при использовании предварительно обработанной тиомочевины отмечена тенденция к ухудшению качества поверхности и химического состава катодов.

В ходе лабораторных исследований определен оптимальный коллоидный режим для каждой из тестируемых плотностей тока для получения медных катодов с минимальным содержанием примесных компонентов и минимальными дефектами поверхности полотна катода.

УСТАНОВЛЕНИЕ ПУТИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕТОДОМ ВДЭК

Панченко Н.В.[1,2], Богдановская В.А.[1], Новиков В.Т.[1], Андреев В.Н.[1]
[1]Институт Физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Стабилизация супероксид-ион радикала ($O_2^{\bullet-}$) – промежуточного продукта восстановления кислорода в апротонном электролите за счёт взаимодействия с сольватированным молекулами растворителя катионом Li^+ – один из подходов к оптимизации накопления/окисления неэлектропроводного пероксида лития (Li_2O_2) на положительном электроде, и, следовательно, к реализации высоких характеристик $Li–O_2$ источника тока. Целью настоящей работы является определение методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) промежуточного продукта и пути реакции восстановлении кислорода (РВК) в зависимости от сольватирующей способности по Li^+ электролитов 0.25 M $LiClO_4$ в ДМСО и ацетонитриле (АН). Вольтамперограммы (ВА), полученные на ВДЭК, представлены на рис.1. При записи ВА на диске в широкой области потенциалов на кольце удерживали потенциал 3 В, обеспечивающий окисление Li_2O_2 [1]. В таблице приведены значения катодных и анодных зарядов, затраченных на восстановление O_2 ($Q_{Д,к}$) и окисление Li_2O_2 ($Q_{Д,а}$) на диске, а также на окисление продуктов восстановления кислорода на кольце ($Q_К$), определённые из ВА.

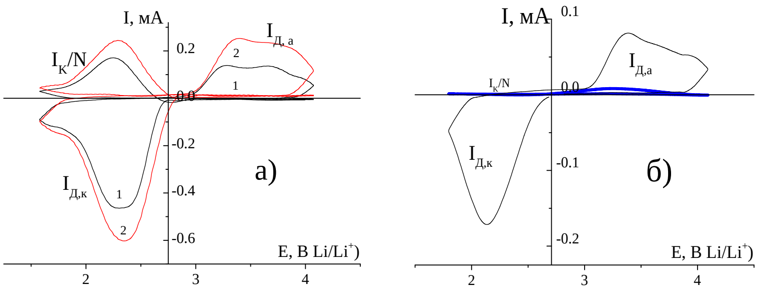


Рис.1. ВА на ВДЭК в электролите 0.25 M $LiClO_4$: а) – ДМСО, б) – АН. ω (об/мин): 1100 – а)1, 1500 – а)2, б);. ν = 100 мВ/с. Стеклоуглеродный диск, золотой кольцевой электрод.

Таблица. Электрохимические характеристики кислородной реакции

$LiClO_4$в	ω, об/мин	ν, мВ/с	$Q_{Д,к}$,	$Q_{Д,а}$	$Q_К$
			мКл		
ДМСО	1100	100	3.2	1.28	0.96
	1500		4.1	2.42	1.72

Отсутствие максимума тока на кольце в АН (рис. 1б) при потенциалах 2.27–2.30 В (Li/Li^+), характерного для ДМСО (рис.1а), указывает на образование Li_2O_2 через восстановление кислорода на электроде в адсорбированном состоянии. В ДМСО стабилизация $O_2^{\bullet-}$ сольватированным катионом Li^+ увеличивает время его жизни, и способствует переходу $O_2^{\bullet-}$ в объём раствора и на кольцо [1]. На это указывают высокие величины тока, фиксируемого на кольцевом электроде (рис.1а, $I_К/N$). В ДМСО возрастание скорости вращения электрода ω приводит к увеличению параметров $Q_{Д,к}$ $Q_К$ и $Q_{Д,а}$, что связано с улучшенным подводом участников реакции к поверхности электрода и более полным переносом продуктов восстановления кислорода на кольцевой электрод. Доля Li_2O_2, образовавшегося в объеме раствора, в различной степени распределяется между кольцом, диском и объёмом раствора в зависимости от скорости вращения электрода. Это следует из отношения величин ($Q_{Д,а}$ + $Q_К$)/$Q_{Д,к}$, выражающего обратимость реакции.

Результаты показывают, что в ДМСО и АН преобладает разный путь формирования Li_2O_2. Высокая стабилизация частицы $O_2^{\bullet-}$ и Li^+ в ДМСО способствует формированию Li_2O_2 в объёме раствора, что приводит к его последующему осаждению в виде структуры, вызывающей снижение перенапряжения анодного процесса окисления Li_2O_2 и, следовательно, увеличивающей эффективность окисления продукта.

Литература

1. Walter Torres et al.// Journal of The ECS, vol. 161, № 14, (2014), 2204–2209.

ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ ИЗ ЛИГНИНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Попова О.В.[1] , Сербиновский М.Ю.[2]
[1]Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Южный федеральный университет, Таганрог, Россия
olvp2808@rambler.ru

Химическая чистота графита из гидролизного лигнина предполагает его пригодность для применения в новых инновационных материалах и технологиях, поэтому была исследована возможность его применения в качестве матрицы при синтезе различных соединений внедрения графита. Электрохимическим методом синтезировали бисульфат графита с различными ступенями окисления. В свою очередь, из бисульфата графита формовали мембраны, фильтры, получали терморасширенный графит (ТРГЛ) (рис. 1).

Плотность ТРГЛ при свободном расширении составляла 2,4…4,0 г/дм^3, что соответствует I и I + II ступени степени окисления графита. Частицы ТРГЛ имеют нанослоистую структуру. Гранулометрический состав ТРГЛ в основном представлен частицами с размерами менее 50 мкм.

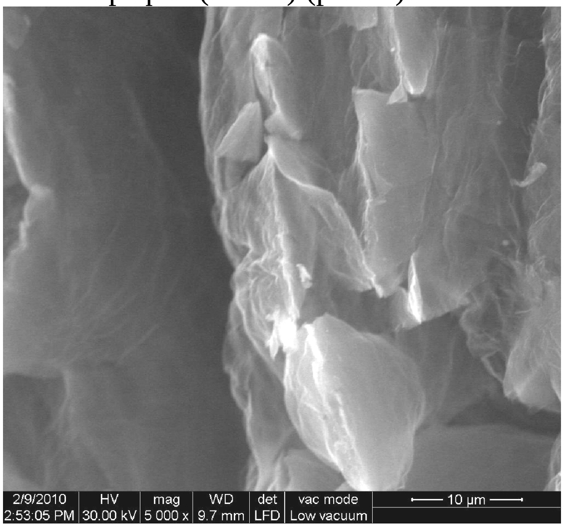


Рис. 1. Микроструктура ТРГЛ (´5000)

Из ТРГЛ изготавливали электроды для химических источников тока и электрохимического синтеза органических соединений. Электроды представляли собой сетчатый токоотвод из никеля или нержавеющей стали с нанесенным с двух сторон уплотненным терморасширенным графитом. Исследовали электровосстановление нитросоединений на катодах из ТРГЛ. Удельная поверхность электродов на основе ТРГЛ – не менее 50 м^2/г, перенапряжение водорода > –1,5 В. Потенциал выделения водорода на таком электроде не достигается, и процесс восстановления нитросоединения до аминосоединения становится единственным электродным процессом.

В качестве матрицы для интеркалирования лития ТРГЛ превосходит другие графитовые материалы и может быть использован как компонент электродов ХИТ, а именно для получения графитового электрода с высокой удельной емкостью (720 Вт^{x}ч/кг) для литий-ионного аккумулятора.

ТРГЛ обладает более чем на порядок большей маслоемкостью по сравнению с другими графитовыми материалами, поэтому его использование в качестве компонента антифрикционных самосмазывающихся полиамидных композитов позволяет в широких пределах регулировать содержание масла в материале, играющего одновременно роль пластификатора и антифрикционного компонента, и обеспечивать высокую прочность и антифрикционные свойства [1]. По сравнению с чешуйчатым графитом расслоение терморасширенного графита на отдельные графеновые нанопластинки существенно улучшает электрические, термические и механические свойства при низких объемных долях наполнителя.

1. Serbinovsky M.Yu., Popova O.V., Shkurakova O.E. // Journal of Friction and Wear. 2019. T. 40. № 4. C. 309.

ИЗМЕНЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Постников А.А., Юров Ю.Ю., Пузевич Е.Н.
Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище
им. генерала армии В. Ф. Маргелова, Рязань, Россия
airman-84@yandex.ru

Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи находят самое широкое применение в ВС РФ. В условиях возрастающих требований к электроэнергетическому обеспечению объектов военного назначения проблема оперативного и достоверного определения емкости свинцово-кислотных аккумуляторных батарей может быть решена путем измерения такого параметра, как внутреннее сопротивление переменному току инфранизкой частоты.

В работе предложена модель изменения внутреннего сопротивления свинцово-кислотного аккумулятора при воздействии переменного тока. Раскрыт механизм изменения разности концентрационных потенциалов вблизи пористых электродов свинцово-кислотного аккумулятора при поляризации его переменным током инфранизкой частоты с учетом их полной площади поверхности, оцениваемой по модели реальных электродов, выполненных в форме параллелепипеда с кубической укладкой помещенных внутрь него шаров с диаметром, равным диаметру пор реальных электродов.

При значениях диаметров пор d = 2 мкм, соответствующие положительному электроду, а d = 7 мкм – отрицательному, получено, что полная площадь поверхности отрицательных электродов батареи типа 6СТ-190 примерно в 3,5 раза меньше, чем положительных. Это позволяет сделать вывод о том, что количество электричества, которое способна отдать батарея во внешнюю цепь, лимитируется отрицательными электродами.

Расчеты, выполненные в соответствии с [1], позволили установить, что протекание через свинцово-кислотную батарею переменного тока в диапазоне частот от 10 до 20 Гц не приведет к изменению токовых характеристик активной массы. Эти частоты стороны характеризуют процессы диффузии в батарее, поэтому такой параметр, как разница концентрационных потенциалов обладает довольно высокой чувствительностью.

Уточнена модель изменения объема электролита, участвующего в токообразующих процессах, отличающаяся от ранее известных тем, что в ней учитывается такая конструктивная особенность, как тип применяемого сепаратора. Предложенные уточнения позволили учитывать дополнительный электролит, объем которого, например, для батареи типа 6СТ-190, достигает $1{,}19 \cdot 10^{-4}$ м^3. Это позволяет дополнительно учесть в расчетах количество электричества, которое способна отдать батарея во внешнюю электрическую цепь, равное примерно 14 А·ч, что составляет более 7 %.

Предложенная модель изменения внутреннего сопротивления позволила разработать способ оценки готовности свинцово-кислотных аккумуляторных батарей военного назначения, основанный на зависимости емкости от внутреннего сопротивления, отличающийся тем, что оно определяется при воздействии переменного тока инфранизкой частоты с учетом полной площади поверхности пористых электродов, объема электролита, изменения концентрационных потенциалов.

Список литературы

[1] Любиев О. Н. Математическое моделирование электрохимических систем. Новочеркасск : НПИ, 1979. 84 с.

ДЕФЕКТНОСТЬ В МЕДНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ $CuCrSe_2$

Постников М.С.[1], Суслов Е.А.[1,2], Титов А.Н.[1]
[1]Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия
Mithanya0403@gmail.com

Мультиферроидные магнитоэлектрические материалы, которые одновременно проявляют сегнетоэлектричество и ферромагнетизм, в последнее время стимулировали резко возросшее количество исследовательских работ в связи с их научным интересом и значительными технологическими перспективами в новых многофункциональных устройствах.

Природные мультиферроидные однофазные соединения встречаются редко, и их магнитоэлектрические отклики либо относительно слабы, либо возникают при температурах, слишком низких для практического применения. В мультиферроидных материалах связующее взаимодействие между различными параметрами порядка может приводить к новым эффектам, таким как магнитоэлектрический МЭ-эффект.

Мультиферроик $CuCrSe_2$ имеет структуру близкую к структуре делафоссита. Но в отличие от делафоссита, где атомы Cu занимают центрально-симметричную окта-позицию, в $CuCrSe_2$ атомы Cu занимают один из наборов тетра-позиций, смещённый вниз или вверх от середины межслоевого пространства. Это делает структуру $CuCrSe_2$ лишённой центра симметрии.

Образец $CuCrSe_2$ синтезирован методом твердофазной реакции. Простые элементы взвешивались в нужных соотношениях и помещались в кварцевую ампулу откачанную до 10^{-5} Торр. Синтез проводился при 1000 ^{o}C.

Дефектность по меди фазы $CuCrSe_2$ исследована методом кулонометрического титрования на приборе «Потенциостат-Гальваностат P-2X». Из полученных данных видно, что фаза $CuCrSe_2$ устойчива вплоть до концентраии меди 0.95. При дальнейшем выходе меди из фазы происходит фазовый переход в дефектный по меди $CuCr_2Se_4$. Установлена область гомогенности по медной подрешетке $CuCrSe_2$, которая составляет 5 мольных %.

Благодарности

Настоящая работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» № АААА-А18-118020290104-2. М.С. Постников благодарит Институт физики металлов имени М.Н. Михеева за поддержку его работы по государственному заданию Минобрнауки России по теме «Спин», которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УрО РАН № 21-11/мол»

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛИРОВАНИЕ АЗОТИРОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

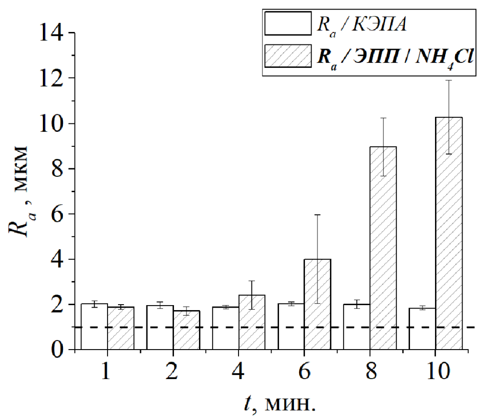
Сокова Е.В., Белов Р.Д., Бесчетникова К.И., Мухина А.К.,
Горохов И.С., Наумов А.Р., Кусманов С.А.
Костромской государственный университет, Кострома, Россия
ekaterina.sokova44@gmail.com

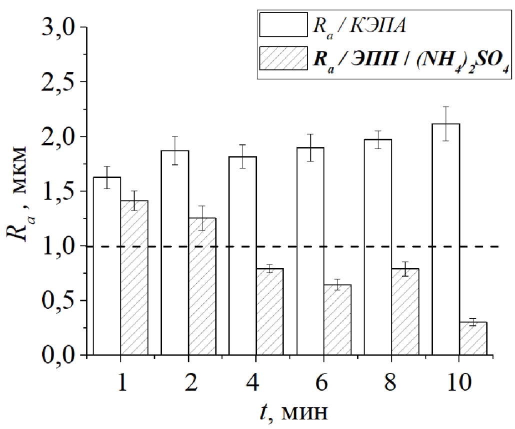
Данная работа посвящена изучению особенностей анодного электролитно-плазменного полирования азотированной стали 45 в растворах электролитов, содержащих хлорид или сульфат аммония.

Электролитно-плазменному полированию (ЭПП) подвергались цилиндрические образцы из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 11 мм после катодного электролитно-плазменного азотирования (КЭПА) в течение 10 минут при 750°С в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% аммиака. Полирование проводили при температуре 80^{o}С в электролитах, содержащих 5% сульфата аммония или 3% хлорида аммония, в течение 1–10 минут при напряжении 300 В и расходе электролита 1,0 л/мин.

Катодное азотирование стали 45 в оптимальных по температуре и продолжительности условиях в среднем в 2 раза увеличивает шероховатость образцов (R_a = 2,0±0,3 мкм) по сравнению с исходной поверхностью. Установлено, что после ЭПП азотированных образцов в 3%-ном растворе хлорида аммония с увеличением времени обработки шероховатость поверхности сначала не изменяется, а затем увеличивается (рис. 1) в результате неравномерного удаления оксидного слоя, сформированного при КЭПА.

Полирование азотированной стали в 5%-ном растворе сульфате аммония снижает шероховатость поверхности образцов и коррелирует с временем процесса (рис. 2). При этом, ЭПП в течение 1–4 минут не значительно снижает максимальную микротвердость (до 1000 HV) и толщину упрочненного слоя, что свидетельствует о преимущественном растворении оксидного слоя, сформированным высокотемпературным окислением при КЭПА, и рельефных участков (кратеров и изломов), образовавшихся под действием электрических разрядов при катодном процессе.





Пунктирные линии на графиках означают шероховатость поверхности образцов до КЭПА и КЭПА+ЭПП

Рис. 1. Шероховатость поверхности азотированных образцов до и после ЭПП в 3%-ном растворе хлорида аммония при варьировании времени обработки

Рис. 2. Шероховатость поверхности азотированных образцов до и после ЭПП в 5%-ном растворе сульфата аммония при варьировании времени обработки

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

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

Сотничук С.В.[1,2], Росляков И.В.[1,3], Трусов Л.А.[1], Кушнир С.Е.[1], Напольский К.С.[1,4]
[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]ВНИИА им. Н.Л. Духова, Москва, Россия
[3]Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
[4]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
sotnya777@mail.ru

Создание бездефектных пористых структур на основе анодного оксида алюминия (АОА) с дальними позиционным и ориентационным порядками возможно путём анодирования алюминия с предварительно сформированными на его поверхности периодическими углублениями, выступающими в качестве зародышей пор. Существующие исследования по анодированию алюминия с массивом зародышей на поверхности с целью создания бездефектных пористых плёнок АОА рассматривают металл как изотропную среду. Однако известно, что кристаллографическая ориентация алюминия оказывает существенное влияние на структуру пористой системы, которая формируется в процессе самоорганизации при анодировании металла в кислых электролитах.

Целью настоящей работы является исследование влияния кристаллографической ориентации алюминия на структуру бездефектных пористых плёнок АОА, полученных анодированием металла с периодическим массивом углублений на поверхности.

В качестве исходного материала выступали монокристаллы Al(111) и Al(100). Гексагональный массив углублений с периодом структуры 107,4 ± 0,5 нм формировали с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) с использованием двухлучевой станции NVision 40. Для устранения негативного эффекта внедрения ионов галлия в приповерхностный слой алюминия в ходе экспериментов структурировали сплошной оксидный слой барьерного типа, который выступал в качестве жертвенного, с дальнейшим переносом углублений на поверхность алюминия с помощью дополнительной стадии анодного окисления. Изменение структуры массивов в ходе серии последовательных анодирований в 0,3 М щавелевой кислоте при 41 В исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с последующим статистическим анализом изображений.

Установлено, что в случае Al(111) мозаичность структурированных областей (φ) демонстрирует плавный рост и достигает 8° при общей толщине АОА ~ 150 мкм вне зависимости от ориентации рядов затравок пор в плоскости алюминия. Более существенное влияние оказывает кристаллографическая ориентация на локальный позиционный порядок: доля пор в гексагональном окружении (ψ) для случая расположения рядов затравок пор вдоль <110> составляет 91%, а вдоль <112> – 88% при общей толщине АОА ~ 100 мкм. Близкого значения ψ = 88% можно добиться анодированием Al(111) без предварительного формирования массива углублений на поверхности. В случае Al(100) параметр φ составляет 4° и практически не зависит от толщины и ориентации рядов затравок пор в плоскости. Величина ψ составляет ~ 95% и незначительно изменяется с увеличением общей толщины. Отметим, что указанная степень порядка не достижима при долговременном анодировании неструктурированного Al(100) – в данном случае параметр ψ не превышает 87%.

Таким образом, максимальная степень упорядочения пор достигнута путём анодирования монокристаллов Al(100) со структурированной поверхностью.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 19-73-10176).

ТЕМПЛАТНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОНИТЕЙ ЗОЛОТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ СЛАБОЙ СВЯЗИ В ГИБРИДНЫХ ДЖОЗЕФСОНОВСКИХ ПЕРЕХОДАХ

Сотничук С.В.[1,2], Скрябина О.В.[3,4], Столяров В.С.[2,4], Шишкин А.Г.[4], Напольский К.С.[1,4]
[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]ВНИИА им. Н.Л. Духова, Москва, Россия
[3]Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
[4]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
sotnya777@mail.ru

Современные области нано- и микроэлектроники постоянно требуют поиска новых технологических решений, позволяющих уменьшить размер электронных схем и логических элементов. Одним из перспективных направлений является создание сверхпроводящих гибридных структур, в основе которых лежат свойства слабых связей (джозефсоновских переходов). Данная работа посвящена исследованию джозефсоновских переходов на основе единичных нанонитей золота. Для формирования нанонитей был использован метод темплатного электроосаждения в пористые матрицы анодного оксида алюминия (АОА).

Плёнки АОА изготавливали при помощи двухстадийного анодирования высокочистого алюминия в 0,3 М $H_2C_2O_4$ при 40 В или в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В, в зависимости от требуемого диаметра пор. Осаждение золота осуществляли при комнатной температуре в трёхэлектродной ячейке из раствора электролита Экомет 04-ЗГ при потенциале E_d = –1,0 В. Для увеличения скорости зародышеобразования перед осаждением задавали импульс E_{imp} = –1,2 В длительностью 0,1 с. Во время проведения эксперимента раствор электролита постоянно перемешивали при помощи магнитной мешалки со скоростью 400 об/мин. Извлечение нанонитей из матрицы АОА проводили в 1,25 М растворе NaOH с добавлением 4 г/л поливинилпирролидона (ПВП), позволяющего уменьшить эффект агрегации нитей. Суспензию нанонитей наносили на подложки Si/SiO_x, а затем с помощью электронной литографии и магнетронного напыления изготавливали планарные сверхпроводящие контакты из ниобия.

В работе были получены образцы нанонитей золота диаметром 30 и 60 нм и длиной до 20 мкм. Анализ РЭМ-изображений сколов Au/АОА нанокомпозитов свидетельствует о равномерном заполнении каналов матрицы металлом. Фазовый состав нанонитей подтверждён данными РФА. Для массивов нанонитей диаметром 60 нм наблюдается текстура вдоль направления [200], что может свидетельствовать об их преимущественно крупнокристаллической структуре. В нанонитях меньшего диаметра текстура менее выражена. Данные ПЭМ подтверждают корреляцию структуры и диаметра нитей: для 60-нм нанонитей монокристаллические участки достигают длины 700 нм, в то время как для нанонитей диаметром 30 нм их средняя длина не превышает 100 нм. Использование стабилизатора ПВП позволяет сформировать длинные единичные нити золота, пригодные для дальнейшего исследования транспортных свойств. Обнаружено, что для нанонитей диаметром 60 нм при уменьшении длины слабой связи от 520 до 180 нм значение критического тока увеличивается от 3 до 36 мкА (при T = 1,2 K). Критическая температура при этом возрастает от 1,7 до 5 K. Структуры на основе 30-нм Au нанонитей демонстрируют джозефсоновское поведение лишь при длинах слабой связи меньше 300 нм, при этом значения критического тока достигают 14 мкА. В обоих случаях плотности критического тока демонстрируют высокое значение, равное $1{,}6\cdot10^6$ А/см^2. Разработанная методика открывает новые перспективы изготовления джозефсоновских переходов на основе нанонитей, которые могут быть использованы в сверхпроводящей квантовой электронике.

Работа выполнена при поддержке грантов РНФ №18-73-10151 и РФФИ № 19-02-00981, № 18-29-11097мк.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Стаханова С.В.[1], Рассохов Л.В.[2], Лепкова Т.Л.[2], Кречетов И.С.[2], Свириденкова Н.В.[1], Астахов М.В[2].
[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
sstahanova@muctr.ru

Электроды двойнослойных суперконденсаторов (СК) создаются из пористых углеродных материалов (УМ), значения удельной площади поверхности которых достигают 3000 $м^2$/г. Несмотря на то, что СК все активнее применяются в качестве накопителей энергии, к настоящему времени вопрос об оптимальных параметрах пористой структуры УМ, использующихся в качестве электродов СК, окончательно не решен. Систематические исследования проведены для модельных систем, таких, как карбидный уголь [1], но литературные данные относительно недорогих УМ со сложной иерархией мезо- и микропор, например, активированных углей, противоречивы.

В данной работе был проведен анализ влияния параметров пористой структуры активированных углей, полученных карбонизацией и активацией волокнистых целлюлозных материалов [2], на удельную емкость изготовленных на их основе электродов СК. В качестве электролита использовали 1 М раствор тетрафторобората 1,1-диметилпирролидиния (DMP·TFB) в ацетонитриле. Емкость ячеек СК определяли методом гальваностатического заряда-разряда при плотности тока 1 А/г, обычно использующейся при эксплуатации СК высокой мощности. Для анализа были выбраны 12 образцов УМ, которые были разделены на три группы – полностью микропористые (группа I), с долей мезопор 20-25 % (группа II) и содержащие больше 40 % мезопор (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики пористой структуры и удельная ёмкость углеродных материалов в ячейках СК с электролитом DMP·TFB в ацетонитриле

Группа УМ	Удельная площадь поверхности УМ, $м^2$/г	Доля микропор от общего объема пор, %	Удельная ёмкость УМ, $мкФ/см^2$	Удельная ёмкость УМ, Ф/г
I	1600-1700	100	5,1-6,5	85-90
II	1200-1300	75-80	9,1-9,2	110-112
III	1500-1900	< 60	3,0-5,9	75-105

Показано, что наиболее высокая удельная ёмкость достигается для УМ с удельной площадью поверхности 1200-1300 $м^2$/г, имеющих, кроме микропор, мезопоры, на долю которых приходится около четверти общего объема пор. Кроме того, УМ этой группы обеспечивают наиболее высокую ресурсную стабильность СК.

1. Simon P., Gogotsi Y. // Nature Materials. 2008. V. 7. P. 845-854
2. Астахов М.В., Казенас Е.Е., Калашник А.Т., Климонт А.А., Лепкова Т.Л., Стаханова С.В. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 9. С. 128-133.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Стенина Е.В.[1], Свиридова Л.Н.[1], Кривенко А.Г.[2], Кочергин В.К[2]
[1]Московский государственный университет имени. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия
[2]Институт проблем химической физики РАН 132432, Черноголовка, Московская обл., просп. академика Семенова, 1, Россия
slianan@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение катионов ферриценния и кобальтициния, а также комплексов этих катионов и ферроцена с кукурбит[7]урилом (CB7) на стеклоуглеродном (СУ) и ртутном электродах. На Hg-электроде методом спектроскопии электрохимического импеданса были также выполнены исследования адсорбционных свойств изучаемых соединений.

Адсорбционное поведение металлоценовых катионов не изучалось вследствие высокой электрохимической активности этих соединений. Катион кобальтициния (Coc^+), для которого $E_{1/2}$=-1.12 В, представляет в этом ряду исключение. В данной работе впервые были получены зависимости дифференциальной емкости от потенциала в растворах, содержащих как свободный Coc^+ , так и его комплекс с CB7 (Coc^+ Ì CB7) и сделаны выводы относительно адсорбционных свойств этого катиона в области потенциалов, предшествующих его восстановлению.

Следует подчеркнуть, что редокс-реакции катионов ферриценния, а также супрамолекулярных комплексов этих катионов и ферроцена с CB7 на Hg-электроде протекают в области потенциалов, неблагоприятных для формирования ими адсорбционных слоев при потенциалах, предшествующих началу электрохимических процессов. В случае комплекса катиона кобальтициния с CB7 такой слой формируется, так что в реакции электровосстановления (ЭВ) участвуют комплексные частицы, находящиеся в его составе, при этом имеет место падение скорости реакции по сравнению с ЭВ свободного катиона и переход механизма переноса электрона от квазиобратимого к необратимому. При этом экспериментальные данные удовлетворительно описываются как уравнением Рэндлса-Шевчика для замедленного переноса электрона, так и уравнением Лавирона для необратимой электрохимической реакции адсорбированных на электроде частиц. Супрамолекулярный комплекс катиона ферриценния с CB7 в области потенциалов, предшествующей его ЭВ, практически не адсорбируется на Hg-электроде, соответственно отсутствует влияние этого фактора на механизм электродных реакций с его участием.

Выявленные существенные различия процессов гетерогенного переноса электрона для Hg- и СУ-электрода в случае Coc^+ Ì CB7 объяснены принципиально разным адсорбционным поведением этого супрамолекулярного комплекса на этих электродах, а именно формированием им прочных слоев адсорбата на Hg- электроде и отсутствием этих процессов на СУ-электроде.

На основе литературных и полученных в настоящей работе данных найдены более точные, по сравнению с приведенными в литературе оценками, значения констант комплексообразования катиона ферриценния и кобальтоцена с кукурбит[7]урилом ($7\times10^9 M^{-1}$ и $1\times10^8 M^{-1}$, соответственно).

АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ В СОСТАВЕ БПЛА

Степанов С.В.
Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище
radvam62@mail.ru

Анализ характера современных боевых действий войск и перспектив развития вооружения и военной техники, а также опыт современных вооруженных конфликтов за последнее десятилетие показывают, что на смену «классическим войнам» приходят войны с локальными боевыми действиями без выраженной фронтовой линии боевых действий, в которых важную роль играют комплексы с беспилотными летательными аппаратами (БЛА).

Целью данной работы являлось исследование возможностей использования аккумуляторных батарей в качестве основного источника энергии БЛА и влияния условий эксплуатации на энергетические характеристики аккумуляторов. На испытаниях моделируются изменения температуры и атмосферного давления окружающей среды, механические ударные воздействия, вибрации, изменения ориентационного положения, воздействие ионизирующих излучений и другие условия эксплуатации предполагаемого источника постоянного тока. Техническая готовность аккумуляторов определяется экспериментально имитацией критически сложных климатических условий: температура окружающего воздуха от минус 40°С до плюс 60°С, с порывами ветра до 15 м/с. с изменением углового положения до 50^0 угл. и более. В настоящее время на большинстве БЛА применяется литий-полимерный тип АКБ «LiPO» или литий-ионный «Lilon» [1]. Они используются в диапазоне рабочих температур при заряде/разряде в пределах 0…+40°С /-20…+40°С. При применении комплексов с БЛА в различных условиях эксплуатации (средства морского базирования, применение в горных условиях, в условиях равнинно-пустынной местности и т.д.), длительные импульсные перегрузки, большие изменения ориентационной устойчивости оказывает отрицательное воздействие на электрический двигатель летательного аппарата [2]. Для повышения устойчивости в различных слоях атмосферы (на высотах до 4000 м) и надежности пуска электрического двигателя БЛА предложено использовать аккумуляторные элементы питания электрохимической системы: литий/дисульфид железа ($LiFeS_2$) или литий диоксид марганца($LiMnO_2$). Они позволяют обеспечить высокую надежность и отличные характеристики при эксплуатации и имеют высокую емкость и более низкое внутреннее сопротивление, исключительно малые токи саморазряда и высокую степень герметичности, что позволяет справляться с высокими нагрузками и обладают улучшенными низкотемпературными характеристиками, при длительном хранении до 10 лет.

Проведённые имитационные испытания на БЛА типа Supercam S350 показали сохранение зарядной емкости АКБ на протяжении всего эксплуатационного цикла, без предварительной подготовки при температуре окружающего воздуха до минус 40°С. Таким образом, данная АКБ позволяет:

содержать в постоянной готовности к боевому применению БЛА;

исключить время и трудозатраты для заряда;

увеличить продолжительность полета летательного аппарата (время мониторинга над подстилающей поверхностью) до 5 часов (вместо 2 часов в настоящее время);

увеличить гарантийный срок хранения (ГСХ) на элемент до 10 лет, на секции до 5 лет (вместо 12 месяцев в настоящее время);

за счет снижения массы АКБ на (0,5-0,7 кг) улучшить полезную нагрузку (оптико-электронные средства ведения воздушной разведки) на БЛА.

1. Аппарат беспилотный летательный Т5МЭ. Руководство по эксплуатации Т5МЭ. 000000 РЭ. – Казань: АО «Эникс», 2014. – С. 157.

2. Кулюшин Д.М. // Комплекс с беспилотным летательным аппаратом самолетного типа Supercam S350. Руководство по эксплуатации, редакция 5 – Ижевск: ООО «Финко», 2018. – С. 128.

УСТРОЙСТВО ИЗМЕРЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ИМПЕДАНСА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Тазина Т.В[1]., Волков С.С.[2], Постников А.А.[2]
[1]Рязанский государственный медицинский университет, Россия
[2]Рязанское высшее воздушно-десантное командное училище,
tazina@inbox.ru

Целью данной работы являлась разработка устройства измерения проводимости растворов электролитов и биологических жидкостей по постоянному току, суммарного активного и реактивного сопротивления (импеданса) по переменному току и раздельного измерения индуктивной и емкостной составляющих реактивоного сопротивления.

Устройства измерения проводимости и импеданса растворов электролитов и биологических жидкостей находятся в центре внимания исследователей различных специальностей в свете применения в различных областях научной и практической деятельности, в том числе в медицине. Ограничивающим фактором при этом является их низкая чувствительность. Известен ряд измерительных устройств, например, устройство измерения проводимости и импеданса растворов электролитов и биологических жидкостей, содержащее два электрода, между которыми размещается раствор электролита, емкость для раствора электролита, источник постоянного напряжения, измеритель тока и измеритель напряжения электродов. Данное устройство работает по принципу пропускания переменного тока заданной величины через раствор электролита в гальваническом элементе и определения падения напряжения между электродами. По величине падения напряжения и тока определяют импеданс раствора и судят о концентрации ионов в электролите. Недостатком такого устройства также является низкая чувствительность к изменениям состояния ионов, обусловленная сложностью и низкой чувствительностью измерения переменных токов в сумме с большими постоянными составляющими, отсутствием в известном устройстве средств выделения переменных сигналов на фоне больших шумовых переменных сигналов.

Техническое решение нашего устройства направлено на повышение чувствительности определения проводимости растворов электролитов по постоянному и переменному току и расширение его функциональных возможностей, в том числе для применения в медицине. Оно достигается тем, что устройство измерения проводимости и импеданса растворов электролитов и биологических жидкостей, дополнительно содержит генератор переменного напряжения низкой и инфранизкой изменяемой частоты, генератор переменного напряжения высокой частоты. Принцип действия устройства основан на воздействии на ионную составляющую раствора электролита постоянным электрическим полем, полем переменного напряжения инфранизкой частоты и модулирующим высокочастотным полем малой амплитуды и регистрации высокочастотной составляющей переменного тока. Подбором соотношением частот, амплитуд и фаз напряжений определяются резонансные условия для низко- и высокочастотоной составляющих, по котороым определяются реактивные составляющие переменныхársсосталяющих тока раствора электролита. Применение метода синхронного детектирования позволяет увеличить чувствительность измерений на 3-4 порядка раз и разделять вклад в проводимость ионов разных масс и зарядов.

1.Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: "Высш.школа",1975. – 568 с
2. Фрумкин А.Н. Сб. Основные вопросы современной электрохимии. М.: Мир, 1965. С.302 -330

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Тесакова М.В.[1], Л. К. Викол[2,],Кузьмин С.М.[1], Парфенюк В.И.[1,2]
[1]Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Материалы на основе углерода, такие как активированный уголь (углеродная сажа), углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и графен, среди прочего, играют важную роль в решении проблем, связанных с практическим применением в энергетике [1-2]. Углеродистые материалы могут быть отличным выбором для использования в качестве электродных подложек [3]. Для повышения эффективности использования углеродистых материалов производят модификацию поверхности электродов комплексами металлов (неблагородных) для создания новых электродных систем, способных восстанавливать молекулярный кислород. Среди этих комплексов встречаются соединения аза-макроциклического типа, такие как фталоцианины и порфирины, которые обладают превосходными окислительно-восстановительными свойствами, что делает их кандидатами на модификацию электродных подложек с целью электрокатализа нескольких реакций, таких как реакция восстановления кислорода [4] реакция выделения водорода [5] и восстановление диоксида углерода [6].

Ранее нами показана каталитическая активность полипорфирновых пленок, полученных электрохимическим методом, в реакции электровосстановления кислорода. Для повышения каталитической активности полипорфириновых пленок нами получены пленки композита на основе Fe- и Mn-комплексов 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина. Создание композитных катализаторов должно быть эффективным способом разработки высокоэффективных неплатиновых катализаторов, которые могут обеспечить удовлетворительный результат при практическом использовании. Характеристики полученного композита сравнивали с характеристиками пленок на основе индивидуальных порфиринов. Основываясь на наших выводах, мы предлагаем некоторые потенциальные будущие направления создания электродов на основе углерода, модифицированных полипорфиринами, для электрокаталитического восстановления кислорода.

Каталитическая активность полипорфириновых пленок была исследована методами линейной вольтамперометрии, импедансной спектроскопии, хронокулоно- и амперометрии. Каталитически активные пленки получены электрохимическим методом на электроде из сткулоуглерода со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Исследование каталитической активности полученных материалов проводили в насыщенной кислородом щелочной среде (0.1 М KOH).

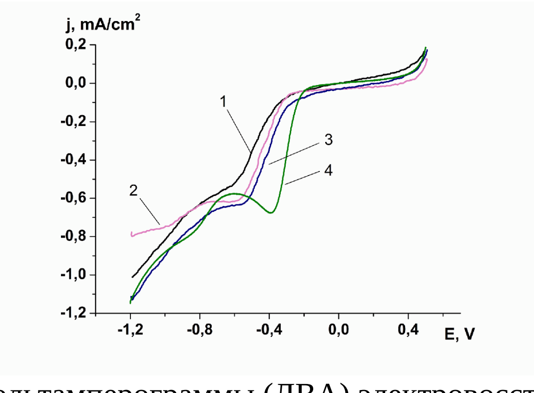


Рисунок 1. Линейные вольтамперограммы (ЛВА) электровосстановления кислорода на стеклоуглероде (1) и на порфириновых катализаторах Fe(III)ClT(3-NH_2Ph)P (2), Mn(III)ClT(3-NH_2Ph)P (3), Mn(III)ClT(3-NH_2Ph)P + Fe(III)ClT(3-NH_2Ph)P (4).

Изменения на ЛВА процесса электровосстановления кислорода при использовании СУ-электродов с полипорфириновыми пленками однозначно указывают на протекание каталитического процесса на поверхности полипофиринов (рис. 1). Сопоставление характеристик процесса электровосстановления кислорода на различных пленках позволят построить ряд каталитической активности полипорфиринов: поли-FeClT(3-NH_2Ph)P < поли-MnClT(3-NH_2Ph)P < поли-FeClT(3-NH_2Ph)P+MnClT(3-NH_2Ph)P. При обработке ЛВА-кривой процесса электровосстановления кислорода можно наблюдать две области: при низких и высоких перенапряжениях с линейной зависимостью в Тафелевских координатах (рис. 2). При низких и высоких перенапряжениях наименьший наклон в Тафелевских координатах получен для процесса на композитной пленке, что также позволяет предположить наибольшую эффективность композитного электрокатализатора.

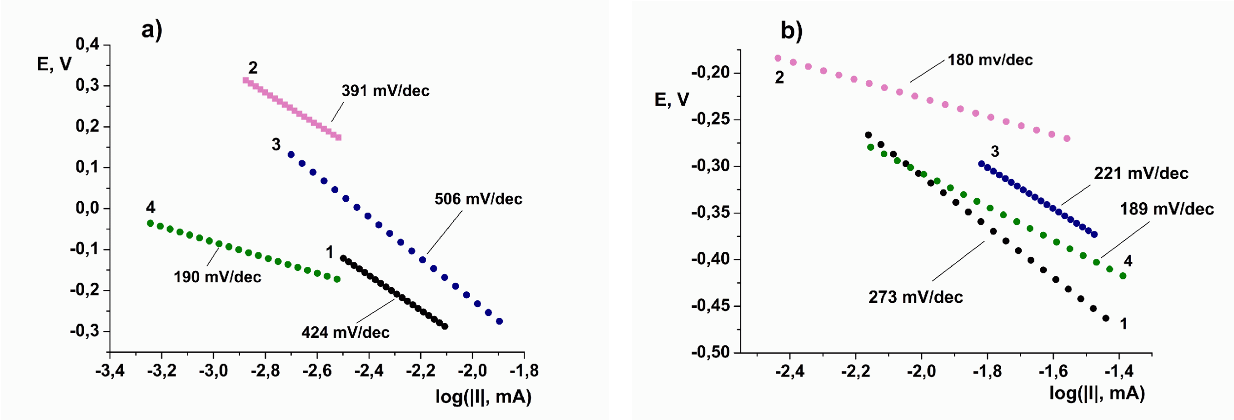


Рисунок 2. Тафелевские наклоны для процесса электровосстановления кислорода на стеклоуглероде (1) и на порфириновых катализаторах: Fe(III)ClT(3-NH_2Ph)P (2), Mn(III)ClT(3-NH_2Ph)P (3), Mn(III)ClT(3-NH_2Ph)P + Fe(III)ClT(3-NH_2Ph)P (4) в насыщенном кислородом 0.1 М КОН при низких (а) и высоких (б) перенапряжениях.

Результаты оценки каталитической активности полипорфиринов, полученные различными методами, находятся в хорошем согласии между собой и указывают на более высокую каталитическую активность композита на основе двух металлокомплексов по сравнению с пленками индивидуальных порфиринов, что позволяет говорить о присутствии синергетического эффекта. Полученные результаты являются основой для создания новых эффективных электрокаталитических систем на основе порфиринов для реакции электрокаталитического восстановления кислорода.

Список литературы:

1. Ding Ch.-H., Tang J.-J., Chen Sh., Liu Zh-Q., Li N. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017. V. 17. N. 2. P. 1438-1442.

2. Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I., Berezina N.M. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 86. N. 1. P. 9-13.

3. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3906–3924.

4. Do M.N., Berezina N.M., Bazanov M.I., Gyseinov S.S., Berezin M.B., Koifman O.I. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. P. 615–623.

5. Wang L., Zhang Z., Li M., Li Q., Wang B., Wang S., Zhou H., Mao B. // Chem. Cat. Chem. 2020. V. 12. P. 2469 – 2477.

6. Liu J.-H., Yang L.-M., Ganz E. // J. Mater. Chem. A. 2019. V.7. P. 11944-11952.

ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Тесакова М.В.[1], Л. К. Викол[2], Парфенюк В.И.[1,2]
[1]Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Электроповодящие полимеры — новый класс материалов, которым уделяется огромное внимание в современных научных исследованиях. Традиционные электропроводящие полимерные материалы представляют собой композиции на основе полимеров с электропроводящими наполнителями. В настоящее время появились материалы, в которых электропроводностью обладают уже сами макромолекулы или определенным образом построенные межмолекулярные образования (полимеры), включающие в свой состав как органические макромолекулы, так и неорганические ионы. Создание новых проводящих полимерных материалов невозможно без совершенствования методов их получения и без изучения свойств мономеров-предшественников.

В представленной работе электрохимическим методом получены проводящие полипорфириновые пленки, используя различные подходы в реализации процесса электроосаждения. В работе рассмотрены различные факторы, влияющие на процесс электрополимеризации и свойства образованных полипорфириновых пленок. Полипорфириновые пленки получены на основе замещенных тетрафенилорфинов и их металлокомплексов в процессе электроокисления.

Для получения пленок использовались различные растворители: дихлорметан и этанол. Выбор растворителя определялся, в первую очередь, растворимостью порфиринов. 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфин хорошо растворяется в этих двух растворителях. На его примере рассмотрено влияние режимов осаждения, используемого растворителя и фоновой соли на электрополимеризацию и свойства полученных пленок. Исследование процесса электроосаждения пленок исследовали с использованием метода электрохимического кварцевого микробаланса. Использование различных растворителей и фоновых солей оказывает влияние на морфологию поверхности, пористость и толщину пленок.

На основе результатов анализа полученных пленок спектральными методами нами определены новые связи между макрогетероциклами, за счет которых образуются полипорфирины.

Морфология поверхности и толщина пленок изучены с использованием метода атомно-силовой микроскопии и электронной сканирующей микроскопии.

Изучение электропроводящих свойств и допирование пленок проводили с использованием спектроэлектрохимического метода. Электропроводность полипорфириновых пленок, вероятно, обеспечивается за счет протекания редокс-процессов (допирования) и включения анионов фонового электролита в полипорфирин (легирование).

Электроосажденные полипорфириновые пленки на основе металлокомплексов были исследованы на каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода. Для повышения каталитической активности полипорфириновых пленок нами получены пленки композита на основе Fe- и Mn-комплексов 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина. Характеристики полученного композита сравнивали с характеристиками пленок на основе индивидуальных порфиринов. Определено, что композит на основе двух металлокомплексов проявляет наибольшую каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода. Создание композитных катализаторов должно быть эффективным способом разработки высокоэффективных неплатиновых катализаторов, которые могут обеспечить удовлетворительный результат при практическом использовании.

ВЛИЯНИЕ МНОГОКОМПОНЕТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ИТТРИЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КУПРАТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Титова С.Г., Пряничников С.В., Черепанова Л.А., Ведмидь Л.Б.
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
sgtitova@mail.ru

Высокоэнтропийный (обладающий большой конфигурационной энтропией) сверхпроводящий купрат $Y_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ (далее R-123) синтезирован твердофазным методом. Окислительно-восстановительные свойства исследованы с помощью термоанализа на приборе NETZSCH Jupiter STA 449 F3 (Рис. 1).

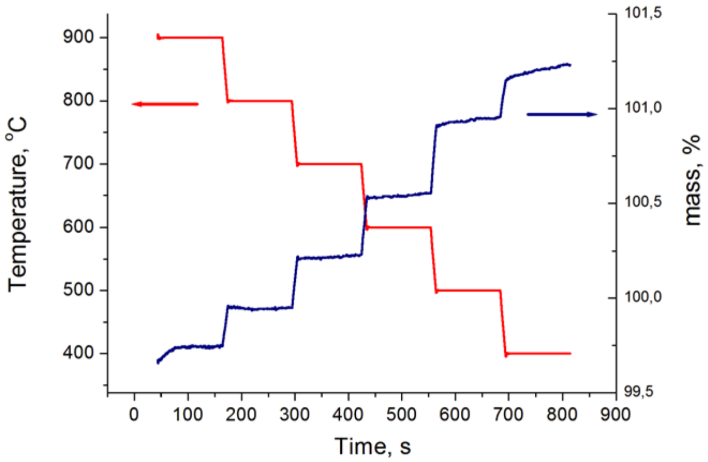


Рис. 1 –Термогравиметрические кривые для образца R-123.

Содержание кислорода варьировали с помощью дополнительных отжигов (Таблица 1). Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu-Kα), графитовый монохроматор. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c определены с помощью магнитометрии на вибромагнетометре CFS-9T-CVTI, критический ток определен методом Бина.

Таблица 1. – условия синтеза и свойства образцов R-123

Условия отжига	Dm, %	Содержание кислорода, y	Степень орторомбичности (b-a)/(b+a)	T_c, K
400, кислород	0	6.95	0.00668	83
400, воздух	0.262	6.85	0.00659	74
500, воздух	0.388	6.678	0.00724	61
600, воздух	0.32	6.536	0.00598	47
700, воздух	0.27	6.416	0.00482	43

Максимум степени орторомбичности (b-a)/(b+a) для R-123 наблюдается вблизи y~ 6.7, в отличие от Y-123, для которого степень орторомбичности максимальна при y~ 7.0. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для R-123 ниже, чем для Y-123 с соответствующим содержанием кислорода. При этом критические токи для состава R-123 оказались значительно выше, чем для Y-123.

Влияние многокомпонентного замещения по подрешетке иттрия на химическую стабильность, коэффициент теплового расширения и кинетику окислительно-восстановительных процессов обсуждается.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ДОНОРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ К ОКТАЭДРИЧЕСКИМ КЛАСТЕРНЫМ КОМПЛЕКСАМ РЕНИЯ

Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Гайфулин Я.М.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
ulananton@mail.ru

В последние несколько десятилетий, изучение свойств различных органических молекул, координированных в качестве лигандов к кластерным ядрам $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ (Q = S или Se), представляет интерес для исследователей [1]. Данные кластеры представляют собой октаэдрический фрагмент, в котором шесть атомов Re(III) связаны ковалентными связями и дополнительно координированы по граням октаэдра восемью лигандами μ_3-Q. Благодаря делокализованным молекулярным орбиталям, кластерное ядро является электрохимически активным фрагментом, степени окисления атомов в котором неразличимы между собой. Подобно одиночным катионам металлов, ядро оказывает влияние на положение потенциалов электрохимических переходов лигандов, что может служить основой для создания функциональных и супрамолекулярных соединений [2]. Было показано, что при координации к кластерному ядру некоторые редокс-активные N-донорные терминальные лиганды образуют блок незаполненных лиганд-центрированных орбиталей, расположенный ниже по энергии, чем бывшие металл-центрированные НСМО до координации этих лигандов [3]. Наличие таких свободных лиганд-центрированных орбиталей позволяет данным кластерам принимать электроны при относительно небольших потенциалах, что делает их перспективными с точки зрения электрохимических приложений.

В данной работе мы представляем изучение электрохимических свойств ряда N-донорных ароматических молекул, координированных к кластерному ядру $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) с образованием соединений с общей формулой $[Re_6Q_8(L')_4(L'')_2]^n$, где Q = S или Se; L' = 4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этилен, 4,4'-триметилендипиридин, 4-аминопиридин, 4-трет-бутилпиридин и 4-аминопиразин; L'' = Cl^- , Br^- или CN^-.

Было показано, что координация представленных органических молекул к кластерному ядру приводит как к изменению потенциалов электрохимического восстановления лигандов, так и к изменению электрохимического поведения кластерного ядра, что говорит об изменении электронной структуры кластерного комплекса в целом. Так, потенциалы восстановления координированных N-донорных молекул не только смещаются в положительную или отрицательную стороны, в зависимости от типа органического лиганда, но также происходит изменение обратимости процессов по сравнению со свободными молекулами. Кроме того, наблюдается изменение потенциалов протекания лиганд-центрированных процессов в зависимости от внутренних халькогенидных лигандов. Дальнейшее изучение полученных соединений в перспективе позволит применять их в гомогенном электрокатализе, а высокая симметрия позволяет рассматривать данные кластерные комплексы в качестве строительных блоков для получения супрамолекулярных соединений.

Список литературы:
1. Cordier S. et al. // J. Clust. Sci. 2015. Т. 26. №. 1. С. 53,
2. Pinkard A., Champsaur A. M., Roy X. // Acc. Chem. Res. 2018. Т. 51. №. 4. С. 919,
3. T. Yoshimura et al. // Inorg. Chem. 2011. Т. 50. №. 20. С. 9918.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70112.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ С ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ) И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Фазлеева Р.Р.[1], Насретдинова Г.Р.[1], Осин Ю.Н.[1], Губайдуллин А.Т.[1], Мамедов В.А.[1], Янилкин В.В.[1]
[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
rezeda.fazleeva@iopc.ru

Катализируемые металлами химические и электрохимические реакции представляют интерес для востребованных энерго- и ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий получения практически полезных веществ и материалов, для создания систем преобразования энергии (топливные элементы, фотокаталитические системы).

Для эффективного катализа реакций в жидкой фазе, в которой и проводится абсолютное большинство химических реакций, перспективны псевдогомогенные металлические нанокатализаторы – моно- и би(поли)металлические наночастицы (НЧ-М), инкапсулированные в оболочке стабилизатора и/или связанные на поверхности диспергированных или растворенных носителей.

В данной работе мы сообщаем об эффективном медиаторном электросинтезе НЧ-М (М = Ag, Au, Pd, Pt и Rh) в присутствии поли(N-винилпирролидона) (ПВП, 40000 D) и наноцеллюлозы (НЦ) (наностержни - l = 5946 ± 4819 нм, d = 147 ± 38 нм; нановолокна – l = ~ 2500 нм, d = 57 ± 36 нм) с использованием в качестве медиаторов бензимидазо[1′,2′:1.2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалина (BIQOQ) и метилвиологена (MV^{2+}) в среде ДМФА и в «зеленом» растворителе, воде, соответственно.

Результатами синтезов являются нанокомпозиты сферических НЧ Ag (11 ± 3 нм), Au (78 ± 27 нм), Pd (4 ± 1 нм), Pt (34± 14 нм), Rh (33 ± 20 нм) в ДМФА с использованием в качестве медиатора BIQOQ и НЧ Ag (28 ± 8 нм), Au (10 ± 3 нм), Pd (5 ± 1 нм), Rh (31± 13 нм, 1.3 ± 0.4 нм) в водной среде с использованием медиатора MV^{2+}. НЧ-М инкапсулированы в оболочку ПВП и полностью или частично связаны на поверхности НЦ и диспергированы в объеме раствора. Полученные нанокомпозиты проявляют каталитическую активность в реакции восстановления п-нитрофенола боргидридом натрия в водной среде.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00007.

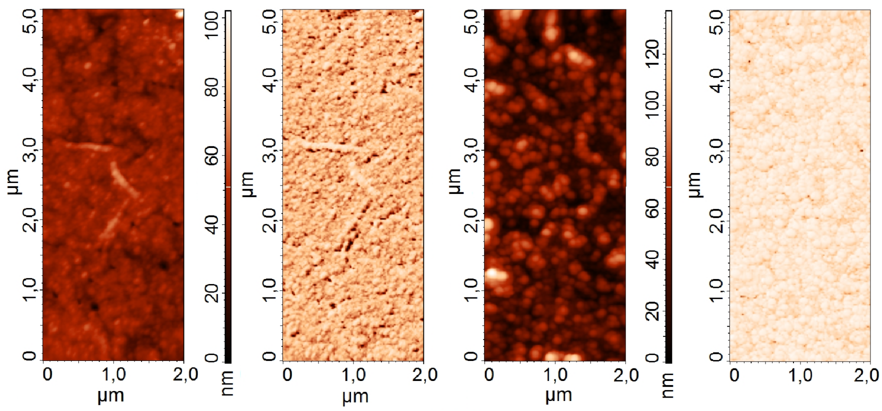
ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК

Филимонова Ю.А.[1], Кузьмин С.М.[1,2], Чуловская С.А.[1], Парфенюк В.И.[1]
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Порфирины находят широкое применение не только в живой природе, но и во многих областях науки и техники. Плёнки на основе порфириновых соединений могут быть использованы в качестве компонентов катализаторов, солнечных элементов, сенсоров, оптических и электронных устройств, защитных покрытий и др. В частности, перспективным является использование полипорфириновых плёнок в качестве электрохромных материалов, за счёт их существенного изменения спектральных характеристик при изменении потенциала [1].

Ранее нами было установлено, что электрохимическое осаждение, инициированное супероксид анион-радикалом, может быть успешно применено для формирования полипорфириновых пленочных материалов [2]. В настоящей работе показано влияние положения функционального заместителя на электрохимическое формирование и их морфологию, спектральные и электрохромные свойства. Полипорфириновые пленки получены на основе Zn комплексов тетракис-5,10,15,20–(3-гидроксифенил)порфирина (ZnT(3-OHPh)P) и тетракис-5,10,15,20–(4-гидроксифенил)порфирина (ZnT(4-OHPh)P).

Продемонстрировано, что предложенный метод позволяет получать достаточно однородные полимерные покрытия, с глобулярной структурой, низкой шероховатостью и высокой сплошностью (рис. 1).



а б

Рис. 1. АСМ-изображения топологии поверхности и фазового контраста поли-ZnT(3-OHPh)P (а) и поли-ZnT(4-OHPh)P (б) пленок на ITO.

Установлены области потенциалов, в которых поли-ZnT(3-OHPh)P и поли-ZnT(4-OHPh)P пленки изменяют свои спектральные характеристики и охарактеризована величина этих изменений. Показано, что спектральные изменения на полученных полипорфириновых плёнках из ДМСО квазиобратимы.

1. Savenije T.J., Koehorst R.B.M., Schaafsma T.J. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 720.
2. Филимонова Ю.А., Холодков И.В., Чуловская С.А. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27. № 4. С. 12.

Выражаем благодарность Центру коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (ИХР РАН, Иваново).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ni-Cr И Co-Cr

Фишгойт Л.А., Князев А.В., Кочергин В.К.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
dddyyyaq@gmail.com

Хромоникелевые и хромокобальтовые сплавы важны для изучения вследствие того, что могут рассматриваться в качестве альтернативных материалов для кардиостентов взамен дорогостоящих платиновых. Следует отметить тот факт, что токсические свойства никеля и кобальта, а также собственно хрома, теряются в сплавах, которые, к тому же, показали хорошую биосовместимость. Синтез методом электрохимического осаждения является наиболее простым и быстрым, не требующим больших энерго - и временных затрат и позволяющий контролировать состав и свойства полученных образцов.

Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме из растворов солей, содержащих катионы хрома, никеля и кобальта. Рабочим электродом служила медная пластина, вспомогательным – платина, измерения проводились относительно нхсэ на приборе IPC – pro, совмещенным с пк.

Основной проблемой электроосаждения биметаллических сплавов является неаддитивность соотношения восстановленных металлов одноименным катионам в растворе. Причиной тому – кинетическое торможение разряда комплексных соединений хрома относительно второго компонента (никеля или кобальта).

В данной работе варьированием параметров синтеза (плотность тока, время, температура, состав и буферирование раствора) были получены сплавы систем Ni-Cr и Co-Cr с различным содержанием хрома, оценены их состав, толщина, состояние (дефектность) поверхности, а также выход по току реакций электровосстановления.

Показано, что кинетические затруднения электровосстановления хрома относительно никеля достаточно легко преодолимы варьированием параметров синтеза, в то время, как в системе Co-Cr удалось получить только два состава, где содержание хрома превышало 4 ат. %. С учетом дефектности (наличия микротрещин) поверхности, выхода по току, а также наличия в полученном сплаве продуктов недовосстановления, удалось выбрать только один состав из всей серии, с содержанием хрома 4,8 ат. %. В системе Ni-Cr мы имеем серию составов, отвечающих всем, перечисленным выше, характеристикам и имеющими выход по току выше 60 %. Следует отметить, что осажденные слои имеют сферолитные составляющие и толщина слоя обеих систем не превышает 10-15 мкм и не увеличивается от времени осаждения. При увеличении же катодного тока, размеры сферолитов увеличиваются и нарушается адгезия к поверхности.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ

Чекунова М.Д.[1], Тюнина Е.Ю.[2]
[1]ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет», Иваново, Россия
[2] ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Одной из фундаментальных научных задач по развитию физико-химических основ процессов переноса заряда (перемещения заряженных частиц) является выявление эффектов среды на электрохимические характеристики электролитных систем [1]. В работе проведено обобщение и анализ экспериментальных данных по удельной электропроводности растворов $LiAsF_6$ в ряде неводных растворителей с различной диэлектрической проницаемостью (e) и динамической вязкостью (h) при 298.15 К, таких как пропиленкарбонат (e=64,92; h=2,53 мПа×с), g-бутиролактон (e=39,1; h=1,73 мПа×с), N-метил-2-пирролидон (e=32,2; h=1,67 мПа×с), ацетонитрил (e=35,9; h=0,341 мПа×с), N,N-диметилформамид (e=36,7; h=0,82 мПа×с), диметилсульфоксид (e=46,5; h=1,99 мПа×с), тетрагидрофуран (e=7,58; h=0.46 мПа×с), метилацетат (e=6,68; h=0,364 мПа×с) [2].

Изотермы зависимости удельной электропроводности от концентрации для исследуемых растворов характеризуются четким максимумом и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела-Амиса [2], за исключением системы $LiAsF_6$ – ацетонитрил. Применение уравнение Аррениуса [3] позволило определить энергии активации процесса переноса заряда, которые для всех исследуемых электролитных систем линейно зависят от концентрации ионофора в растворе. Показано, что для растворов гексафтоарсената лития в апротонных растворителях (при концентрации ионофора 0,7 моль/кг) энергия активации процесса переноса заряда повышается в последовательности: тетрагидрофуран < метилацетат < ацетонитрил <N,N-диметилформамид < диметилсульфоксид < g-бутиролактон < N-метил-2-пирролидон < пропиленкарбонат. При этом увеличение их удельной электропроводности наблюдается в ряду: пропиленкарбонат < N-метил-2-пирролидон < диметилсульфоксид < g-бутиролактон < тетрагидрофуран < N,N-диметилформамид < метилацетат < ацетонитрил. Выполнена дифференциация вкладов ионофора и растворителя в энергию активации переноса заряда.

Растворы $LiAsF_6$ в растворителях с высокими значениями диэлектрической проницаемости характеризуются высокой степенью ионизации соли; в данных системах реализуется ион-миграционный механизм переноса заряда. Для растворов $LiAsF_6$ в малополярных растворителях рассматривать перемещение ионов как движение «шаров» в вязкой среде не всегда корректно, поскольку наряду с традиционным ион-миграционным типом, существует дополнительный механизм электропроводности - ионотропный тип переноса заряда. С ростом концентрации электролита $LiAsF_6$ в неводном растворе возрастает доля ионофора, существующего в виде ионных пар и димеров, которые создают условия для образования более сложных квазичастиц (квадруполей, агрегатов), наподобие сетки водородных связей в воде [4]. Рассмотрены корреляционные соотношения между электрохимическими свойствами электролитных систем и молекулярными параметрами используемых неводных растворителей.

1. Е.Ю. Тюнина, М.Д. Чекунова. Электрохимия, 2021, 57, 152-161.
2. Izutsu K. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.
3. Erdey-Gruz T. Transport Phenomena in Aqueous Solutions, Budapest: Akademiai Kiado, 1974. 420 p.
4. Е.Ю. Тюнина, М.Д. Чекунова. Изв. выс. учебн. завед. Хим. и хим. технол., 2015, 58, 112-115.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ОЛОВА С НИКЕЛЕМ, КОБАЛЬТОМ И ЦИНКОМ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Туркина Н.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля, кобальта, цинка, и разработан ряд комплексных электролитов на основе оксалата аммония для получения двойных сплавов Sn-Co, Sn-Ni и Sn-Zn.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах Sn^{2+}–M^{2+}–$C_2O_4^{2-}$–NH_3–F^-–Cl^-–SO_4^{2-} (M = Co, Ni, Zn), и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. Начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 120 г/л, $SnSO_4$ – от 0 до 20 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 120 г/л, $NiCl_2 \times 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $CoCl_2 \times 6H_2O$ – от 0 до 55 г/л, $ZnCl_2$ – от 0 до 70 г/л, $SnCl_2 \times 2H_2O$ – от 0 до 45 г/л, NH_4F – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, NaCl – от 0 до 5 г/л, KCl – от 0 до 210 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C.

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата P-30J «Элинс». Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп и меди. Анализ структуры покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver 47 Pro (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Phenom Pro X с интегрированной системой энерго-дисперсионного спектрального анализа (EDS) и с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием щелевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда.

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

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

ВЛИЯНИЕ АРКТИЧЕСКОГО КЛИМАТА НА ДЕСАНТИРОВАНИЕ АККУМУЛЯТОРНОЙ ТЕХНИКИ

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

В настоящее время доставка снабженческих грузов и техники, парашютным способом, в сложных климатических условиях является актуальной темой исследований, примером тому, может послужить десантирование в районы Крайнего Севера. Данное направление рассмотрим на основе проведенной научно-исследовательской работы по подготовке и отработке методики десантирования парашютно-грузовых систем П-7 и ПГС-1000 с самолета ИЛ-76-МД при десантировании дизельного авиационного топлива ТС-1 и оценка качества состояния аккумуляторных батарей при десантировании мотовездеходов парашютным способом в сложных климатических условиях на дрейфующую полярную арктическую станцию «Барнео».

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

Исследование показали, что десантирование аккумуляторных батарей в составе действующих машин (мотовездеходы и др.) оказывают повышенные силовые воздействия в формуле ударных импульсов на корпус и внутреннее крепления электродных блоков (борны, активная масса, выводы). Действие ударных импульсов на материалы АКБ в условиях, особо низких температур оказывается более критичным, чем в условиях предусмотренными техническими требованиями[2]. Разработаны крепления аккумуляторной батареи, которые максимально предохраняют ее от вибрации в момент десантирования из самолета ИЛ-76МД. Посадочное место для АКБ усиливалось амортизатором и амортизационной прокладкой. Крепление АКБ в боковые стенки корпуса мотовездехода с амортизационной прокладкой, максимально предохраняют ее от разрушения внутренних электродов, а также при воздействии динамического удара в момент приземления. Перед десантированием мотовездеходов производится зарядка АКБ постоянным током с последующим контролем степени заряженности слаботочными методами.

Библиографический список

1. Тимофеев Ю.Л., Тимофеев Н.Л., Ильин Н.М. Электрооборудование автомобилей: Устранение и предупреждение неисправностей. – М.: Транспорт, 2014. 301 с.
2. Хохлов, Н.И. Эффективность, надежность и испытание оружия и систем вооружения [Текст]: учебное пособие для вузов / Н.И. Хохлов [и др.]. – Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. – 268с.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕРИЯ

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

Конверсионные хроматные покрытия широко используются в качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием алюминия и его сплавов. Высокие антикоррозионные и адгезионные характеристики покрытий, а также простота осуществления технологического процесса обеспечили их широкое применение в промышленности

Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до 200 мг/м^2 Cr^{6+}, законодательства многих государств существенно ограничивают, либо вовсе запрещают применение конверсионных хроматных покрытий.

В последние годы в качестве альтернативы хроматным слоям на алюминии и его сплавах в мировой практике все чаще используются наноразмерные адгезионные покрытия, полученные из растворов на основе солей редкоземельных металлов.

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения адгезионных защитных церийсодержащих конверсионных покрытий под ЛКП на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены экологически опасных процессов хроматирования.

Разработан раствор для нанесения защитных-адгезионных церийсодержащих покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены токсичного процесса хроматирования в автомобильной и других отраслях промышленности [1].

Разработанный раствор, содержит: 5-10 г/л $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, 30-40 мл/л H_2O_2, 0,5-1,5 г/л и сложный эфир галловой кислоты.

Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формируются в растворе с pH=2-3, при температуре 18-25°С и продолжительности процесса 10-15 мин. Оптимальная температура сушки 120-160°С,

Формирующиеся в приведенных условиях покрытия состоят из оксидов церия CeO_2, Ce_2O_3, а также оксид алюминия Al_2O_3.

Введение сложного эфира галловой кислоты (в количестве 0,5-1,5 г/л) в рабочий раствор приводит к изменению химического состава формирующихся покрытий, а именно к исключению в его составе CeO_2. Это способствует увеличению защитной способности покрытий.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что разработанные церийсодержащие покрытия превосходят по защитной способности широко применяемые в настоящее время хроматные покрытия. Разработанные покрытия обладают хорошими адгезионными свойствами и выдерживают воздействие высоких температур без деградации защитных свойств. Снижение адгезии после 750 часов коррозионных испытаний в соляном тумане составляет 13,0 и 13,8 % для церийсодержащих и хроматных покрытий соответственно. Толщина церийсодержащих покрытий составляет 280-320 нм.

1. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A. et al. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 1. P. 132-144.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Х-2020-028»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
ksyusha-orlova-98@mail.ru

Покрытия сплавом Zn-Ni, которые используются в качестве замены канцерогенных покрытий из кадмия, в последнее время получают широкое распространение [1]. Данные покрытия отличаются малой токсичностью, низкой скоростью коррозии, хорошей адгезией, высокой термической стабильностью. Покрытия сплавом цинк-никель имеют декоративный внешний вид и, в зависимости от условий осаждения, могут быть матовыми, полублестящими или блестящими. Область применения таких покрытий весьма обширна. Цинк-никелевые покрытия применяются в жёстких условиях эксплуатации в аэрокосмической, судостроительной, транспортной промышленности и электронике. Известно применение сплавов Zn-Ni в качестве промежуточного слоя между керамическим покрытием и стальной основой для улучшения коррозионных и адгезионных свойств плазменного керамического покрытия [2]. В настоящее время для электроосаждения сплавов цинк-никель в РФ находят практическое применение импортные технологии. Отечественные разработки в этой области относятся к 80-м годам 20-го века и не нашли практического использования, так как не удовлетворяют высоким современным требованиям по рассеивающей способности, стабильности и ресурсу электролитов.

В настоящем исследовании был разработан щелочной электролит на основе алифатического аминосодержащего органического лиганда (далее L15) для нанесения гальванических блестящих покрытий сплавом Zn-Ni на поверхность стальных деталей следующего состава (моль/л): Zn^{2+} 0,07-0,2; Ni^{2+} 0,03-0,06; L15 0,2-0,8; pH 13-14, t 22 °C.

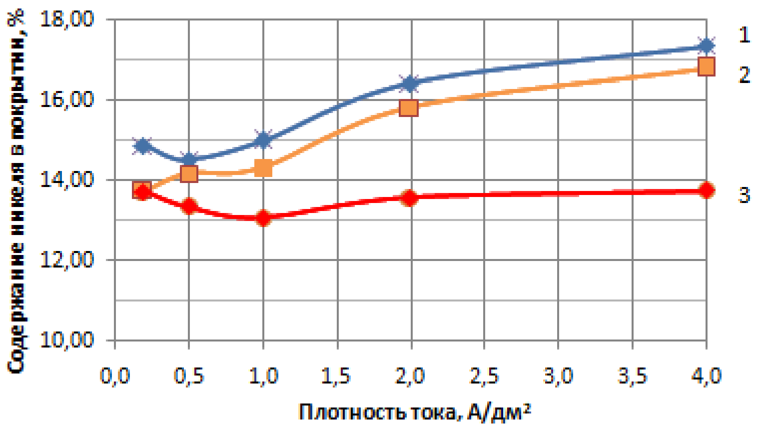


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии от плотности тока при мольном отношении Ni^{2+}/L15 0,1 и различных концентрациях ионов никеля в электролите (моль/л): 0,06 (1); 0,04 (2); 0,03 (3)

Было выявлено оптимальное мольное отношение Ni^{2+}/L15, оно составляет 0,1. Из данных, представленных на рисунке 1, можно заметить, что уменьшение концентрации ионов никеля в растворе при сохранении оптимального мольного отношения Ni^{2+}/L15 приводит к снижению содержания никеля в сплаве. Было показано, что уменьшение концентрации ионов никеля в электролите до 0,03 моль/л обеспечивает необходимое массовое содержание никеля в формирующемся покрытии (12-14%). Указанное содержание никеля в сплаве гарантирует максимальную коррозионную стойкость покрытия при сохранении электрохимического характера защиты стальной основы. Состав покрытия сплавом цинк-никель постоянен во всем диапазоне исследуемых плотностей тока (0,2–4 А/дм^2).

Список литературы

1. S. Ghaziof, W. Gao // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 622. P. 918.
2. A.M. Alfantazi, J. Page, U. Erb // J. Appl. Electrochem. 1996. Vol. 26. No 12. P. 1225.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
ksyusha-orlova-98@mail.ru

В настоящее время сплавы Zn-Ni широко востребованы благодаря своим отличным свойствам, к которым относятся высокая коррозионная стойкость, хорошая прочность сцепления с основой, высокая твёрдость и микротвёрдость, хорошая износостойкость [1]. Такие сплавы часто применяются для повышения долговечности стальных кузовов автомобилей, соединения стальных проводов, производства крепёжных изделий, в качестве электрических катализаторов, защитных покрытий для алюминиевых сплавов, электротехнических и строительных материалов [2].

В данной работе был исследован щелочной полилигандный электролит для электрохимического осаждения покрытий сплавом цинк-никель следующего состава (моль/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1-0,2; NaOH 2-4; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03-0,06; L10 (алифатический амин с молекулярной массой, не превышающей 200 единиц) 0,075-0,225; L15 (алифатический амин с молекулярной массой, не превышающей 300 единиц).

Было выявлено, что при pH 13-14, температуре 22-25 ^{o}C, концентрации ионов цинка в электролите 0,2 моль/л, ионов никеля 0,06 моль/л, L10 0,075-0,15 моль/л, L15 0,15-0,225 моль/л формируются матовые и полублестящие покрытия сплавом Zn-Ni со стабильным содержанием никеля 12-15 %, которое обеспечивает не только механическую, но и электрохимическую защиту стальной основы. Из графиков, представленных на рисунке 1, видно, что сплав с таким содержанием никеля образуется в широком интервале катодных плотностей тока от 0,2 до 5 А/дм^2, это позволяет наносить данные покрытия на изделия сложной формы.

Были выбраны оптимальные мольные отношения компонентов в электролите: Ni^{2+}/Zn^{2+} 0,3 и Ni^{2+}/(L10+L15) 0,2. При этом мольное отношение L10/L15 варьируется от 0,33 до 1. Было выявлено, что при повышении концентрации L15 в растворе с сохранением мольного отношения Ni^{2+}/(L10+L15) 0,2, внешний вид покрытия улучшается, L15 придаёт сплаву цинк-никель декоративный блеск. Также было установлено, что внешний вид цинк-никелевых покрытий улучшается с повышением концентрации ионов никеля в электролите. Повышение плотности тока негативно сказывается на качестве покрытия сплавом Zn-Ni, с увеличением катодной плотности тока до 3 – 5 А/дм^2 сплав теряет декоративный блеск.

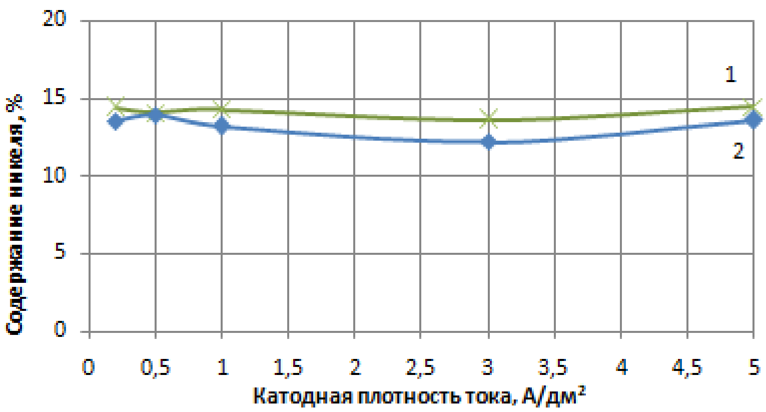


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока

Катодный выход по току сплава составляет 70 – 96 %.

Список литературы
1. C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana // J. Coat. Technol. Res. 2012. Vol. 9. No. 1. P. 71.
2. G. Sheela, M. Pushpavanam, S. Pushpavanam // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. No 6. P. 627.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРАТА N,N-ДИМЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Стаханова С.В., Щербаков В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия, shcherb@muctr.ru

Тетрафтороборат N,N-диметилпирролидиния (DMP·TFB) является перспективным электролитом для создания высокоэффективных устройств накопления и рекуперации энергии – двойнослойных суперконденсаторов (СК) [1]. Несмотря на то, что электролиты на основе DMP·TFB уже используются в ряде коммерческих СК, электропроводность (ЭП) растворов DMP·TFB в полярных растворителях в широком интервале концентраций и температур слабо изучена. В настоящей работе результаты кондуктометрических исследований разбавленных растворов DMP·TFB в ацетонитриле (АН) использованы для выяснения влияния температуры на удельную электропроводность (ЭП) этих растворов и на её энергию активации E_k.

Энергия активации $E_к = RT_2^2 \dfrac{k_3 - k_1}{k_2(T_3 - T_1)}$ растворов DMP·TFB в АН рассчитывалась на основе измеренных при температурах T_1, T_2 и T_3 величин удельной ЭП $κ_1$, $κ_2$ и $κ_3$ (R – универсальная газовая постоянная). Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов DMP·TFB в АН от температуры приведена на рис. а. Наблюдаемое во всех исследованных растворах снижение E_k с повышением температуры объясняется разрушением при нагревании собственной структуры раствора, что облегчает перемещение ионов под действием внешнего электрического поля.

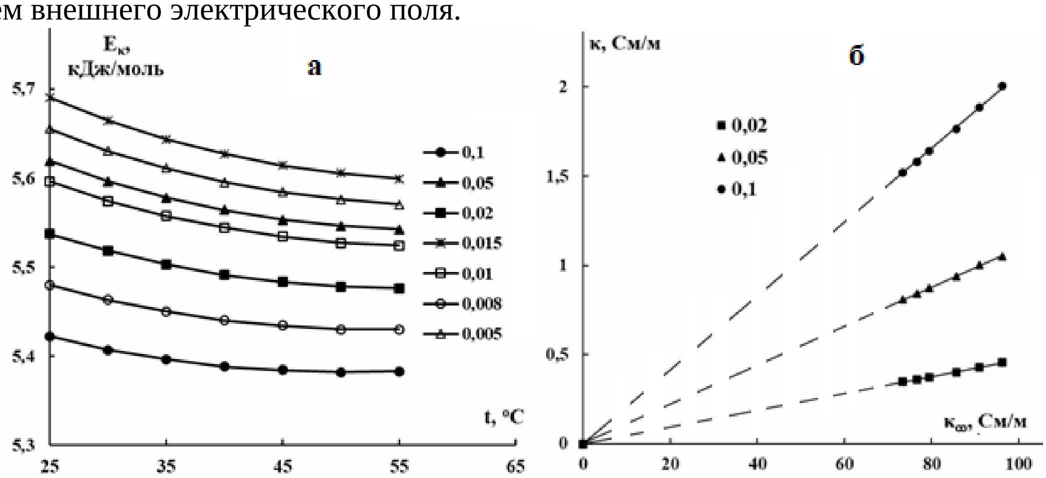


Рис. Зависимость энергии активации электропроводности E_k растворов DMP·TFB в ацетонитриле (АН) от температуры (а) и удельной электропроводности (ЭП) этих растворов κ от предельной высокочастотной ЭП $κ_\infty$ АН; значения концентраций (моль/кг) указаны на графиках

Возрастание с ростом температуры удельной ЭП растворов DMP·TFB κ обусловлено повышением при нагревании величины предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП $κ_\infty$ самого растворителя – ацетонитрила ($κ_\infty = ε_sε_o/τ$, $ε_sε_o$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость, τ – время дипольной релаксации [2]). Как следует из рис. б, с ростом температуры κ растворов DMP·TFB в АН увеличивается прямо пропорционально $κ_\infty$ ацетонитрила. Рассматриваемая зависимость описывается уравнением $κ = k\ κ_\infty = k\ ε_sε_o/τ$, в котором коэффициент пропорциональности k возрастает с ростом концентрации.

1. Galimzyanov R. R., Stakhanova S. V., Krechetov I. S. at al. // Journal of Power Sources, 495 (2021) 229442.
2. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. //Электрохимия, 45 (2009) 986.

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ХРОМИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Трофимова Е.Н., Абрашов А.А.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

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

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

С учетом актуальности замены растворов, содержащих ионы шестивалентного хрома, была исследована возможность разработки раствора позволяющего осаждать на цинке хромитные покрытия черного цвета.

Известно, что для получения черных хромитных пленок, растворы помимо ионов Cr^{3+} и Ni^{2+}, уксусной и азотной кислот могут содержать серосодержащее неорганическое или органическое соединение. С учетом литературных данных и предварительных экспериментов в качестве объекта исследования был выбран раствор следующего состава:

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – 90 г/л, $Ni(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ – 16 г/л, CH_3COOH – 40 мл/л, HNO_3 – 20 мл/л

Для получения покрытий черного цвета, было изучено использование в качестве серосодержащей добавки следующие соединения: роданид аммония, сульфид натрия, тиосульфат натрия, тиомочевина, гидроксиламин сернокислый. Оказалось, что черные покрытия хорошего качества начинают формироваться при содержании в рабочем растворе тиосульфата натрия в количестве 24-26 г/л. Положительных эффектов от введения других веществ, содержащих в своем составе серу, не наблюдалось.

Выявлено, что введение в рабочий раствор лимонной или винной кислоты в количестве 5-10 г/л благоприятно сказывается на качестве получаемых покрытий, слои становятся более компактными и более однородными по цвету.

Известно, что как хромитные покрытия, как самостоятельные, обладают низкой защитной способностью и коррозионной стойкостью.

В настоящей работе исследовано влияние различных пропитывающих составов в качестве финишных покрытий. Установлено, что пропитка черных хромитных покрытий в растворе композиции на основе силиката натрия в течение 0,5-1 минуты не приводит к ухудшению внешнего вида покрытий. При длительной пропитке происходит снижение качества покрытий, связанное, по-видимому, с подтравливанием хромитного слоя в щелочном (pH=10-12) растворе.

Были проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана. Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на черных хроматных покрытиях составляет 72 ч. а следы белой коррозии на черных пропитанных хромитных покрытиях появляются после 76 ч. испытаний.

Таким образом, разработана технология нанесения черных хромитных покрытий, которые по свойствам сопоставимы с черными хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева.
Номер проекта Х-2020-027»

ГИБРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИКО - ЭРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Беньковский Ю.В.
Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко, Тирасполь, Молдова (Приднестровье)
dimedrolums@gmail.com

Одним из направлений совершенствования методов получения покрытий с улучшенными свойствами может быть использование гибридных технологий, сочетающих различные способы воздействия на поверхность.

Целью данной работы является изучение свойств гибридных электрохимико – эрозионных покрытий, сочетающих гальваническое покрытие никеля или хрома на электроэрозионные композиты, полученные на стали Ст3 обрабатывающим электродом из твердого сплава Т15К6 при различных энергиях разряда.

На основе экспериментального моделирования и определения микрорассеивающей способности электролитов определены электролиты и режимы электроосаждения, обеспечивающие повышение выравнивающей способности получаемых гибридных покрытий. При получении гибридных покрытий важную роль играет шероховатость поверхности, получаемой при электроэрозионной модификации. На рисунке представлена зависимость параметра выравнивания Р от толщины нанесенного покрытия. Показано, что наилучшее выравнивание наблюдается при осаждении никеля на электроэрозионный композит. Выравнивание с меньшей скоростью до определенной толщины электроосаждаемого слоя происходит и при осаждении хрома на электроэрозионный композит. Таким образом, очевидно, что электролиты никелирования и хромирования, наиболее пригодны для использования в гибридных покрытиях, подложкой для которых является электроэрозионный композит.

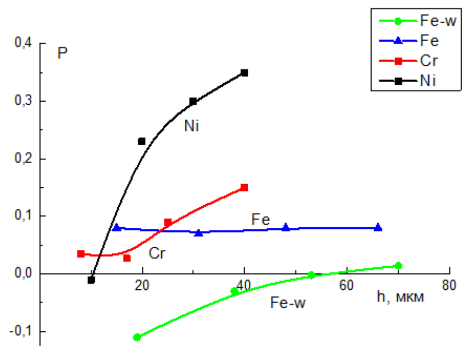


Рис. Зависимость параметра выравнивания от толщины покрытия.

Установлено, что выход по току гальванических поверхностных слоев гибридных покрытий как для никеля, так и для хрома соответствует значениям выхода по току типовых гальванических покрытий для данных электролитов на плоские поверхности и не зависит от шероховатости электроэрозионных композитов.

Износостойкость получаемых гибридных покрытий более чем на порядок величины превышает износостойкость контртела из закаленной стали 45 в соответствующей паре трения и многократно увеличивается с увеличением пути трения. В таблице представлены результаты измерений износа гибридного покрытия, сочетающего электроэрозионный композит Ст3-Т15К6 с гальваническим Ni, с нарастающим путем износа.

Путь м	Гибридное покрытие		Контртело Сталь 45		Коэфф. трения
	Износ в граммах	Износ в ng/Nm	Износ в граммах	Износ в ng/Nm	
800	0,0827	5168,75	0,0415	2593,75	0,72
1600	0,0040	250	0,0073	456,25	0,50
2400	0,0006	37,5	0,0030	187,5	0,45

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИНА

Вишнёва Л.Ю.[1], Тесакова М.В.[2], Парфенюк В.И.[1,2]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Создание новых материалов на основе порфиринов с целью придания им новых специфических свойств, определяемых порфиринами, представляет широкий интерес в современных исследованиях. Интерес к созданию материалов на основе порфиринов вызван большим количеством потенциальных применений этих соединений в таких областях, как создание фоторезисторов и химических сенсоров, в оптоэлектронике и нанотехнологии, в электрокатализе, медицине и т.д.

В представленной работе электрохимическим методом получены полипорфириновые пленки на основе 5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфина ($H_2T(4\text{–}Py)P$). Электрополимеризация проводилась из раствора в дихлорметане методом циклической вольтамперометрии. Для установления характера полимеризации и определения химического состава плёнок нами записаны ИК-спектры и электронные спектры поглощения мономеров порфиринов и полипорфириновых плёнок. Для изучения Red/Ox-процессов в пленках использовали спектроэлектрохимический метод. Для этого записывали электронные спектры поглощения пленок, электроосажденных на ITO-электродах, при пошаговом изменении потенциала. Для изучения морфологии поверхности и определения толщины плёнок использовали метод атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

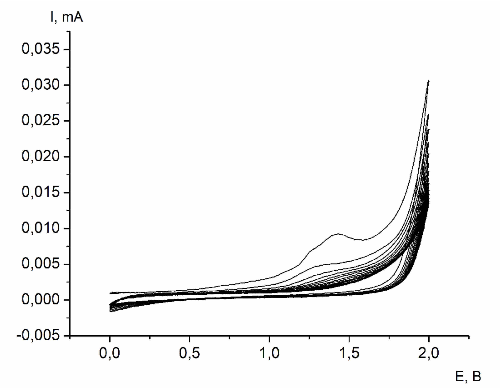


Рис. 1. ЦВА процесса электрополимеризации $H_2T(4\text{–}Py)P$.

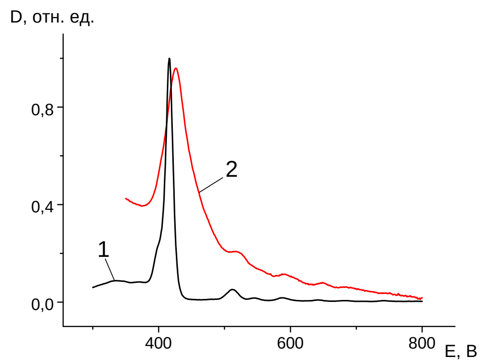


Рис. 2. Электронный спектр поглощения: 1 — мономера $H_2T(4\text{–}Py)P$, 2 —поли–$H_2T(4\text{–}Py)P$.

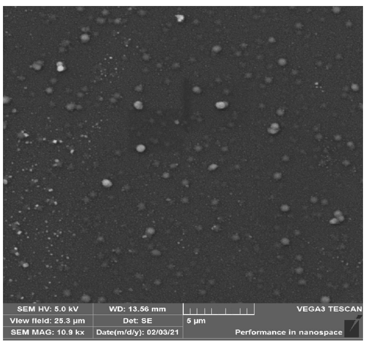


Рис. 3. Морфология поверхности плёнки поли-$H_2T(4\text{–}Py)P$.

В интервале потенциалов от 0 до +2 В в процессе электроокисления исследуемого порфирина образуется плотно сцепленная с поверхностью электрода полипорфириновая плёнка. На основе спектральных исследований можно предположить, что электрополимеризация происходит с участием пиридиловых заместителей через образование бипиридиновых фрагментов. Поверхность плёнки однородная, на поверхности наблюдаются шарообразные структуры. Средний размер микронеровностей поверхности плёнки составляет около 10 нм. Имеются некоторые выступы размером не более 40 нм.

ПАРАМЕТРЫ ОКСИДА Ag(I), АНОДНО СФОРМИРОВАННОГО НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Zn

Грушевская С.Н., Бочарникова М.Ю., Введенский А.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
nesterovamarija18@gmail.com

Селективное растворение (СР) сплавов системы Ag-Zn приводит к появлению поверхностного слоя, обогащенного серебром и сверхравновесными вакансиями [1]. Такое состояние поверхности может существенно повлиять на свойства растущих оксидов. Цель работы – определить характер влияния структурно-вакансионной дефектности поверхности, заданной условиями предварительного СР Ag,Zn-сплавов, на свойства анодно сформированного оксида Ag(I).

Сплавы системы Ag-Zn ($N_{Zn} \leq 30$ ат.%) подвергали 60-секундному этапу СР цинка в деаэрированном 0,01 М HNO_3 + 0,09 М KNO_3 (pH 2,16) при потенциалах E_{CP} (таблица). По модели, представленной в [1], рассчитаны значения концентрации сверхравновесных вакансий N_v, характеризующих структурно-вакансионную дефектность поверхностного слоя сплавов. Обнаружено, что с увеличением E_{CP} она повышается (таблица). После СР сплавы переносили в деаэрированный раствор 0,1 М KOH (pH 12,89) для формирования оксида Ag(I) при потенциале E (таблица) и регистрации фототока. Для генерации фототока образец освещали в импульсном режиме сверхярким светодиодом с длиной волны λ = 470 нм при интенсивности облучения $F_0 = 1{,}64 \times 10^{14}$ фотон/с$\times$см^2.

Таблица. Параметры оксида Ag(I), анодно сформированного на Ag.Zn-сплавах с различным уровнем структурно-вакансионой дефектности поверхностного слоя

E, В	Сплав	E_{CP}, В	$N_v\,10^4$, ат.%	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см$^{-1}$	W, нм	$N_D \cdot 10^{-14}$, см$^{-3}$
0,55	Ag5Zn	0,42	17,1	0,32	731	4,01
		0,52	22,0	0,51	451	10,5
		0,62	65,3	0,99	233	39,3
0,53	Ag10Zn	0,41	3,45	0,90	257	29,4
		0,51	6,40	0,93	248	31,6
		0,61	7,99	1,04	221	40,0
0,51	Ag15Zn	0,40	0,98	0,90	255	27,0
		0,50	2,10	1,09	212	39,0
		0,60	3,17	1,57	147	81,7
0,49	Ag20Zn	0,40	0,29	0,91	253	24,3
		0,50	0,39	1,11	208	36,1
		0,60	0,93	1,30	177	50,0
0,47	Ag30Zn	0,40	0,09	0,42	544	4,61
		0,50	0,14	0,43	532	4,83
		0,60	0,35	0,79	291	16,1

Положительные значения фототока указывают на преобладание донорных дефектов в структуре оксида Ag(I). Обработка зависимости фототока от толщины пленки по модели, представленной в [2], позволяет оценить некоторые структурные и оптические параметры оксида Ag(I) (таблица). С ростом N_v ширина области пространственного заряда W снижается, а коэффициент поглощения света α и концентрация донорных дефектов N_D увеличиваются.

Литература:

1. Козадеров О.А., Введенский А.В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж: Научная книга, 2014. 288 с.
2. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А., Ганжа С.В. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах. Воронеж: Научная книга, 2016. 296 с.

ХУДОЖЕСТВЕННОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ДИАДЕМЫ

Егорова В. В., Румянцева К.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия.
E-mail: egorovavika1999@mail.ru

Диадема - это украшение для головы в форме венца, которое раньше служило показателем статуса его владельца. В наше время диадема превратилась в украшение, предназначенное для особых торжественных случаев, которое нередко можно увидеть на модных показах, различных мероприятиях, например Met Gala, концертах и, конечно же, на косплей фестивалях.

В связи с этим в ходе изучения аналогов на рынке бижутерии целесообразно рассмотреть изготовление качественной ювелирной бижутерии. Актуально использовать металл основы из недрагоценных сплавов с последующим гальваническим покрытием из благородных металлов, а также в качестве вставок - кристаллы Swarovski вместо драгоценных и полудрагоценных камней.

Как самый распространенный и перспективный выбран способ литья по выплавляемым моделям. Перед нанесением покрытия предусмотрены все стандартные этапы подготовки поверхности. Условия получения хорошо сцепленных покрытий наиболее благоприятны при использовании смешанного железистосинеродистого электролита. Такой электролит по всем показателям не уступает цианистому и вместе с тем по профессиональной вредности несравненно безопаснее его. Серебро в нем присутствует в виде цианистого комплекса, но не содержит свободного цианида. Из электролита осаждаются светлые мелкокристаллические покрытия, обладающие высокой прочностью сцепления с основным металлом, в частности с медью и ее сплавами, без какой-либо специальной обработки. Таким образом, поверхность изделия приобретает комплекс требуемых свойств как с эксплуатационной, так и с эстетической точек зрения.

Список литературы:

1. Берсирова, О.Л. Электроосаждение серебра/ О.Л.Берсирова , С.В. Бык, В.С. Кублановский.– Киев: МИЦ МЕДИНФОРМ. 2013. – 168 с. ил
2. Мутылина,И.Н. Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы:учеб.пособие/И.Н.Мутылина.- Владивосток: Изд-во ДВГТУ,2005.-236 с.

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКАМИ ЦКН-34 и ЦКН-32

Ершова Т.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
tanya.ersh@yandex.ru

На способность к пайке оловянных покрытий и сплавов олова большое влияние оказывают примеси металлического и неметаллического характера в электролитах. При хранении и в процессе эксплуатации электролитов ионы Sn(II) окисляются до ионов Sn(IV), которые гидролизуются с высокой скоростью с образованием метаоловянной кислоты. Мелкодисперсные частицы метаоловянной кислоты включаются в состав покрытия и ухудшают его функциональные свойства.

Для удаления частиц метаоловянной кислоты в электролитах оловянирования и предотвращения окисления олова научно-производственной компанией НПП «СЭМ. М» были предложены композиции ЦКН-34 и ЦКН-32.

В работе рассмотрено влияние композиций ЦКН-34 и ЦКН-32 на процесс осаждения сплавов олово-цинк и олово-висмут.

Электрохимические покрытия сплавами олово-висмут и олово-цинк наносили на образцы из меди. Толщина покрытий составляла 6 мкм. Предварительную подготовку поверхности осуществляли стандартным способом. Осаждение сплава олово-цинк проводили из хлористо-аммонийного электролита, сплава олово-висмут – из сернокислого электролита. Введение композиций осуществляли в соответствии с рекомендациями производителя.

Подтвержден положительный эффект от введения рассматриваемых композиций в электролиты для осаждения сплавов, заключающийся в стабилизации растворов после удаления метаоловянной кислоты с помощью добавки флокулянта ЦНК-34 и предотвращения окисления олова при введении антиоксиданта ЦКН-32.

Установлено, что введение указанных композиций в проработавшие определенное время (рабочие) электролиты оказывает положительное влияние на внешний вид покрытий. Осадки становятся более мелкокристаллическими, снижается шероховатость. Так, Ra покрытий олово-висмут, полученных из свежеприготовленного электролита составляет 0,83 мкм, из рабочего электролита, с накопившейся метаоловянной кислотой – 1,1мкм, из рабочего электролита с применением композиции ЦКН-34 и ЦКН-32 - 0,57 мкм. Аналогичные закономерности наблюдаются и при осаждении сплава олово-цинк: Ra покрытий олово-цинк, полученных из свежеприготовленного электролита составляет 0,85 мкм, из рабочего электролита, содержащего метаоловянную кислоту – 1,28мкм, из рабочего электролита с композициями ЦКН-34 и ЦКН-32 - 0,71 мкм. Снижение шероховатости, выравнивание поверхности осадка происходит, очевидно, за счет удаления из электролита взвеси метаоловянной кислоты, ухудшающей структуру покрытия.

Установлено, что рассматриваемые композиции практически не оказывают влияние на коррозионную стойкость покрытий сплавами олово-висмут и олово-цинк.

ВЫБОР ЭЛЕКТРОЛИТА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ СТАЛИ

Ершова Т.В., Антонова А. А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tanya.ersh@yandex.ru

В промышленности используются различные электролиты химического никелирования: как кислые, так и щелочные; одноразовые и растворы, выдерживающие несколько корректировок состава. По мере накопления исследований в области химического восстановления металлов, выявления новых факторов, определяющих скорость течения реакции и так же развития методов корректирования и очистки растворов, технология процесса никелирования непрерывно совершенствуется. Перед предприятиями довольно часто возникает проблема выбора электролита и наиболее оптимальной технологической схемы процесса.

С целью выбора наиболее экологичного и недорогого электролита для осаждения покрытия Ni-P химическим способом на конкретном производстве были получены сравнительные характеристики для трех известных растворов: щелочного, содержащего хлористый никель, лимоннокислый натрий, гипофосфит натрия, аммоний хлористый и аммиак водный (pH=8-9); кислого, содержащего сернокислый никель, гипофосфит натрия, калий йодистый, соляную кислоту (pH = 4,5 -5,5); универсального электролита разработки фирмы «ATOTECH», содержащего композиции Nichem 2505A,Nichem 2505B и Nichem 2505C (pH = 4,7 – 5,0).

Химическое покрытие наносили на стальные образцы марки сталь 10. Механическая подготовка осуществлялась на предприятии и заключалась в шлифовании или пескоструйной обработке. Затем проводили стандартные операции обезжиривания и активирования.

Покрытия из исследуемых электролитов по внешнему виду и сцеплению с основой отвечают требованиям ГОСТ 9.302-88.

Получены сравнительные характеристики работоспособности электролитов. Установлено, что наименее скоростным является кислый раствор. Кроме того, в кислом электролите скорость осаждения никелевого покрытия резко снижается уже при повторном использовании электролита и процесс практически перестает протекать, если проводить осаждение в той же порции раствора в третий раз. Щелочной электролит химического никелирования допускает многоразовое использование. При пятикратной загрузке скорость осаждения покрытия снижается более чем в 1,5 раза, однако электролит остается работоспособным. Наиболее высокая скорость процесса никелирования наблюдается в универсальном электролите. При использовании раствора в пятый раз без корректировки по компонентам скорость наращивания никеля снижается только в 1,3 раза.

Измеренная на приборе ПМТ-3 микротвёрдость увеличивается для образцов с покрытиями из исследуемых растворов в направлении: кислый электролит (572 кГ/мм^2) ® щелочной электролит (614 кГ/мм^2) ® универсальный электролит (1693,5 кГ/мм^2).

С помощью ускоренных коррозионных испытаний и климатических испытаний показано, что никелевые покрытия, полученные из всех электролитов, являются стойкими (имеют значение 5 по десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов).

На основании сравнения технологических схем химического никелирования показано, что использование универсального электролита фирмы «ATOTECH» сокращает время процесса химического никелирования почти в 2 раза, повышая таким образом ресурсоэффективность производства и должно привести к сокращению финансовых затрат и повышению экологической безопасности производства.

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АНИЛИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Бейсенбекова М.Е., Ордабаева А.Т.
Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан
nmiva@mail.ru

Металл-углеродные ультрадисперсные частицы Me/C (Me = Cu, Ni) получены термолизом композитов анилиноформальдегидного полимера (АФП) с гидроксидами (оксидами) металлов, синтезированных введением соли металла in situ поликонденсации анилина с формальдегидом. Термическая обработка композитов АФП + $Ni(OH)_2$ и АФП + CuO проведена при 400, 500 и 700°C с ограниченным доступом кислорода. Фазовый состав приготовленных композитных металл-углеродных частиц изучен методом рентгенофазового анализа (РФА).

Медь-углеродные композиты, термически обработанные при 400, 500 и 700°C, характеризуются соотношениями Cu/сажа, равными 1,0: 3,3; 1,0:2,6 и 1,0:2,0, соответственно. Согласно данным РФА, в фазовых составах первых двух композитов присутствуют кристаллические фазы оксида меди (I) (Cu_2O) с пиками высокой интенсивности на рентгенограмме и CuO в малом количестве. В составе композита Cu/C (700°C), помимо оксидов меди, уже при термической обработке появляются кристаллические фазы нуль-валентной меди (Cu^0), восстановленной продуктами разложения АФ-полимера.

Никель-углеродные композиты, обработанные при 400 и 500°C, кроме углеродной составляющей, имеют в своих составах оксид никеля NiO. В составе композита Ni/C (700°C) также появляются кристаллические фазы восстановленного металла с малым содержанием.

Термически обработанные медь- и никель-углеродные композиты были применены в качестве электрокатализаторов в процессе электрогидрирования ацетофенона (АФ). Эксперименты выполнены в диафрагменной электрохимической ячейке при силе тока 1,5 А и температуре 30°C в водно-спиртово-щелочной среде католита. Катод – горизонтально расположенная медная пластина, плотно прилегающая к дну электролизёра, анод – Pt-сетка. Проведённые исследования показали, что все приготовленные медно-углеродные композиты проявляют электрокаталитическую активность в исследуемом процессе, которая повышается в ряду Cu/C(400°C) < Cu/C(900°C) < Cu/C(700°C). Скорость электрокаталитического гидрирования АФ возрастает по сравнению с его электрохимическим восстановлением на Cu-катоде в 2-3,6 раза, степень превращения АФ достигает 86%. РФ-анализами установлено, что в композитах, содержащих оксиды меди, осуществляется их электрохимическое восстановление с образованием металлической меди, катализирующей электрогидрирование АФ. При этом её содержание выше в композите Cu/C (700°C).

Никель-углеродные композиты, прошедшие обработку при 400 и 500°C и практически не содержащие в своих составах восстановленного никеля, электрокаталитической активностью в исследуемом процессе не обладают. В электрохимической системе восстановления катионов никеля из NiO в заданных условиях не происходит. Композит Ni/C (700°C), в составе которого присутствовали кристаллические фазы термически восстановленного никеля, также проявил электрокаталитическую активность, повысив скорость электрогидрирования АФ в 2,6 раза. Выход метилфенилкарбинола (известного душистого вещества), согласно хроматографическим данным, составил 77%.

ПОЛУЧЕНИЕ СУБСТАНЦИИ ОКСИКОБАЛАМИНА ГИДРОХЛОРИДА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВИТАМИНА B_{12}

Конарев А.А.
Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия
konarev.niopik@gmail.com

В последнее десятилетие ведется большая исследовательская работа по созданию каталитических бинарных и многокомпонентных систем препаратов с терапевтическим противоопухолевым эффектом, одним из компонентов которых является препарат «Оксикобаламин-лио» [1]. Последний представляет собой сухую инъекционную форму оксикобаламина гидрохлорида (ОК) (химическое название: Co^{α}-(5,6-диметилбензимидазолил)-Co^{β}-гидроксикобамид, $C_{62}H_{89}CoN_{13}O_{15}P \cdot HCl$) – производного витамина B_{12}. Исходным сырьем для получения лекарственного препарата является субстанция ОК.

Высокую эффективность и низкую токсичность эта каталитическая система показывает при лечении опухолевых плевритов, обладая как противоопухолевым, так и плевросклерозирующим эффектом [2].

Разработанная в АО «Синтез» (г. Курган) технология опытно-промышленного производства ОК представляла собой фотолиз витамина B_{12} ультрафиолетовым светом в спектральном диапазоне от 274 до 354 нм в присутствии кислорода воздуха с последующей хроматографической очисткой образовавшегося ОК с использованием молекулярного адсорбента Полисорба, Анионита АВ-17-20 и окиси алюминия и выделением готового продукта кристаллизацией из водно-ацетонового раствора. Организация производства ОК по приведенной выше технологии требует больших капитальных вложений и технологически трудоемка.

В научной и патентной литературе приводится ряд способов получения ОК из витамина B_{12}, заключающихся в восстановлении Co^{3+} цианокобаламина до Co^{2+} с отрывом CN-группы и обратном окислении Co^{2+} до Co^{3+} с одновременным образованием ОК, в частности, химические, каталитические, фотохимические и электрохимические

Химические методы восстановления витамина B_{12} в ОК имеют следующие недостатки: нестабильность используемых восстановителей, медленное и неполное протекание реакции с одновременным значительным разрушением целевого продукта, а также сложность обеспечения условий реакции и необходимость регенерации серебра. Недостатком каталитических методов является необходимость использования дорогостоящих металлов или их солей.

Известный электрохимический метод получения ОК также не представляет возможности его применения в промышленном масштабе из-за использования ртутного катода и потенциостатического режима восстановления витамина B_{12}. Поэтому нами разработан электрохимический способ получения ОК, заключающийся в восстановлении Co^{3+} цианокобаламина до Co^{2+} на титановом катоде в водном растворе соляной кислоты в мембранном электролизере, окислении Co^{2+} до Co^{3+} с образованием ОК и последующим выделением продукта из раствора и его очисткой, который апробирован в опытно-промышленном масштабе в ФГУП «ГНЦ «НИОПИК».

При этом определены технологические параметры электросинтеза ОК, в частности, плотность тока, температура, материал катода, концентрация исходного витамина B_{12}, которые позволяют получать целевой продукт с выходом по веществу 80,0-90,0%.

1. Сыркин А.Б., Жукова О.С., Кикоть Б.С. и др. // Рос. хим. ж. 1998. Т. 42. № 5. С. 140.
2. Пат. 2438667 Рос. Федерация. № 2010149468/15; заявл. 06.12.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ В АММИАЧНОЙ БУФЕРНОЙ СРЕДЕ

Конарев А.А.
Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия, konarev.niopik@gmail.com

Препаративное электровосстановление ароматических и гетероциклических нитрозо- и нитросоединений в соответствующие амины, как правило, с высоким выходом по веществу и по току проводится в кислой среде (5-15 % раствор серной или соляной кислот). В этом случае католит обладает высокой коррозионной активностью, что затрудняет выбор катодного и конструкционного материалов для электролизера. Кроме того, в сильнокислых средах последующая стадия восстановления гидроксиламинопроизводных в амин тормозится побочной реакцией – выделения водорода, что приводит к накоплению промежуточного продукта –гидроксиламинопроизводного в реакционных растворах наряду с целевым аминосоединением. Так в случае электровосстановления 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина в растворе серной кислоты с концентрацией 10-15 % содержание гидроксиламинопроизводного достигает до 15-20 % [1]. Ниже приведены примеры наших исследований, показывающих возможность электровосстановления нитрозо- и нитросоединений до аминов в аммиачно-буферных средах.

В аммиачно-буферной среде на катоде из нержавеющей стали Х18Н10Т эффективно протекает электровосстановление 4-нитробензамида в соответствующий амин. При этом выход 4-аминобензамида по веществу достигает 89,0-92,0%, а по току 60,0-66,0%. Температура плавления выделенного продукта составляет 179,5-180,0° С (лит.т.пл.178,0-183,0° С).

Разработана лабораторная технология получения 1,3-диметил-4-амино-5-формилурацила, промежуточного продукта в синтезе теофиллина, в аммонийной буферной среде путем электровосстановления 1,3 –диметил-4-амино-5-нитрозоурацила с концентрацией 13,5-14,5% на сетчатом катоде из нержавеющей стали Х18Н10Т при плотности тока 7,0-8,0 А/дм^2 и температуре 40,0-45,0°С до диаминопроизводного с последующим его формилированием. Суммарный выход формилурацила по веществу составляет 80,0-83,0%, по току 60,0-64,5%, а энергоемкость процесса 9,6-9,8 кВт·ч/кг. Из электрохимически полученного формилурацила был синтезирован теофиллин, качество которого соответствовало требованиям ГФ Х изд.

Для восстановления 2-нитро-4-хлорфенола используются сернистые щелочи, в результате чего образуется большое количество серосодержащих сточных вод (43 т сточных вод на 1 т аминопродукта). Методами полярографии, поляризационных измерений на стеклоуглероде и электролиза при контролируемом потенциале показано, что электровосстановление 2-нитро-4-хлорфенола предпочтительно проводить в аммиачной буферной среде. При этом на катоде из нержавеющей стали Х18Н10Т при плотности тока 10-15 А/дм^2 и температуре 65-70 °С выход 2-амино- 4-хлорфенола по веществу и по току составляет 94,0-95,0% и 85,0-90,0% соответственно, а выход целевого продукта по выделению из раствора достигает 80,0-82,0 %.

Для препаративного восстановления диаммонийной соли 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина в соответствующую аминодисульфокислоту также предпочтительна аммиачная буферная среде с рН 7.0-8.4, обеспечивающая на катоде из никеля марки Н3 или нержавеющей стали марки Х18Н10Т выход аминодисульфокислоты нафталина по веществу и по току соответственно 97,5 – 98,5 % и 65,0 – 72,2 % при плотности тока - 10 - 15 А/дм^2 и температуре 50 - 70 ˚С. Эти условия электролиза апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках с мембранным электролизером фильтр-прессного типа на токовую нагрузку соответственно 10-15 А и 80-100 А[1].

1. Конарев А.А. // Электрохимия. 2021. Т.57. № 3. С. 171.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОХЛОРИДА 5-АМИНО-4-ОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Конарев А.А.
Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия, konarev.niopik@gmail.com

Гидрохлорид 5-амино-4-оксопентановой кислоты (5-АЛК), применяемый для фотодиагностики и фотодинамической терапии злокачественных опухолей различной локализации, а также для лечения кожных заболеваний, получают каталитическим гидрированием соответствующего нитросоединения на палладиевом катализаторе в кислой метанольной среде при температуре 20-50°С и давлении до 10 атм. Альтернативным методом получения 5-АЛК может быть ее электрохимический синтез из метилового эфира 5-нитро-4-оксопентановой кислоты (МЭ 5-НЛК).

Методами полярографии, вольтамперометрии на стеклоуглероде, электролиза при контролируемом потенциале и препаративного гальваностатического синтеза исследовано электровосстановление МЭ 5-НЛК. На основании полярографических исследований разработана оригинальная методика одновременного определения метилового эфира 5-НЛК и продуктов его восстановления: МЭ 5-АЛК и 5-АЛК, а также промежуточно образующегося гидроксиламинопроизводного в фоновом боратном буфере с pH 8,2-9,2, которая применяется для анализа растворов, полученных после электролиза и катализа. Установлено, что продуктами электровосстановления МЭ 5-АЛК являются соответствующие гидроксиламино- и аминосоединения, а также хлористый аммоний и гидрохлорид монометиламина, соотношение которых зависит от условий электролиза. Эти же продукты образуются при каталитическом гидрировании МЭ 5-НЛК, но в меньших количествах.

Изучено влияние материала катода, количества электричества, температуры, природы растворителя, концентраций исходного нитросоединения и соляной кислоты, а также конструкции электролизера на выход и качество целевой 5-АЛК. Показано, что при восстановлении МЭ 5-НЛК с концентрацией 0,16 М на катодах из меди, никеля, титана и графита затруднено электровосстановление кето-группы. При пропускании теоретически необходимого количества электричества процесс протекает с преимущественным образованием гидроксиламинопроизводного, выход которого зависит от материала электрода и составляет 40,7- 65,9 % при конверсии МЭ 5-НЛК 77,4-83,0 %. При полной конверсии нитросоединения и гидроксиламинопроизводного при плотности тока 5,0 А/дм^2 и температуре 45-47°С на исследованных катодах в емкостном электролизере выход 5-АЛК по веществу и по току составляет соответственно 41,2-59,0 % и 12,7-18,7 %. Наибольший выход 5-АЛК достигается на медном катоде.

В пилотном электролизере фильтр-прессной конструкции в аналогичных условиях выход 5-АЛК по веществу и по току возрастает до 78,9 % и 37,6 % соответственно, а выход по выделению из раствора составляет 62,3 % с содержанием основного вещества в продукте 90,0 - 92,0 %. Для обеспечения фармакопейного качества 5-АЛК требуется её очистка электродиализным методом по методике, приведенной в работе [1].

Для повышения селективности электровосстановления МЭ 5-НЛК в 5-АЛК необходимо интенсивное перемешивание католита, поддержание потенциала электрода в интервале -0,9 – -1,1В (нас.к.э.) варьированием плотности тока в ходе электролиза и обеспечение инертной атмосферы в катодном пространстве электролизера подачей азота в ходе электролиза.

1. Конарев А.А., Лукъянец Е.А. //Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 10. С. 1550.

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ ГИДРОКСИДА В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ

Конарев А.А. [1], Варламов Д.А.[2], Грибов Б.Г.[2], Ранчина Е.Н.[2]
[1] Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия, konarev.niopik@gmail.com
[2]Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», Зеленоград, Россия.

Для отказа от закупок безметальных проявителей за рубежом требуется разработка отечественной технологии производства концентрата тетраметиламмония гидроксида (ТМАГ), на основе которого можно будет производить безметальные проявители.

Для масштабирования и корректировки технологии получения концентрата ТМАГ мембранным электролизом растворов хлорида тетраметиламмония, а также для наработки концентрата целевого продукта в ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» разработана и смонтирована опытно-промышленная электрохимическая установка с мембранным электролизером фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку от 300 до 450 А,

На опытно-промышленной установке на катоде из титана ВТ1-0 при анодной плотности тока 10-11 А/дм^2, температуре 44 - 45 ºС и катионообменной мембране Флемион 811 выход ТМАГ по веществу составляет от 91,4 до 92,2 %, а выход по току от 51,1 до 59,4 %. Аналогичные результаты достигаются на опытной установке с токовой нагрузкой 80-100А, что указывает на хорошую воспроизводимость ранее полученных экспериментальных данных. В то же время энергоемкость на опытно-промышленной установке составляет от 1,1 до 1,2 кВт·ч/кг, что существенно ниже, чем на опытной установке – от 3,9 до 4,7 кВт·ч/кг.

Для оценки съема концентрата ТМАГ с одной операции электролиза варьировали загрузку исходного хлорида тетраметиламмония в интервале от 2,45 до 6,54 кг на одну операцию (таблица).

Результаты масштабирования различной загрузки исходного хлорида тетраметиламмония на опытно-промышленной установке. Концентрация хлорида тетраметиламмония 29,9 %, плотность тока – 11 А/дм^2, мембрана – Нафион 324, температура от 45 до 47 ºС, катод – титан ВТ1-0.

Масса хлорида тетраметиламмония, на одну операцию, кг	Съем 25 %-ного раствора ТМАГ, кг	Концен-трация хлорид-ионов, %	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Энергоем-кость, кВт·ч/ кг	Удельная произво-дительность, кг/м^2· ч
2,45	7,8	0.00020	92,0	52,0	1,12	7,57
4,70	12,1	0,00030	91,3	52,4	1,12	7,38
5,80	16,3	0.00012	94.0	56,7	1,06	7,54
6,54	19,9	0.00012	92,7	54,1	1,09	7,69

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что при варьировании загрузки исходного хлорида тетраметиламмония от 2,45 до 6,54 кг съем 25%-ного концентрата ТМАГ изменяется от 7,8 до 19,9 кг. При этом достигаются близкие технико-экономические показатели процесса получения ТМАГ, в частности, выход ТМАГ по веществу и по току, энергоемкость процесса и удельная производительность электролизера. Однако содержание хлоридов в концентрате ТМАГ, как показали наши исследования, существенно меньше при использовании катионообменной мембраны Нафион 324 по сравнению с мембраной Флемион 811.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ФОРМИАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Кузнецов В.В.[1,2], Балабанова О.А.[1], Жуликов В.В.[1,2], Железнов Е.В.[3], Тележкина А.В.[1]
[1]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[3]EKOL s.r.o., Ледеч-над-Сазавоу, Чехия
vitkuzn1@mail.ru

Разработка водных электролитов хромирования на основе соединений Cr(III) – одна из актуальных задач современной гальванотехники. Такие растворы в перспективе могли бы заменить токсичные и коррозионно-активные растворы на основе оксида хрома(VI), все еще использующиеся в промышленности. Основным недостатком электролитов «трехвалентного» хромирования, разработанных к настоящему времени, является нестабильность работы, приводящая к невозможности осаждения толстых (> 10 мкм) износостойких слоев хрома. Применение хромовых покрытий, полученных из растворов на основе Cr(III) в качестве декоративных также встречает трудности, что связано с их более темным цветом по сравнению с осадками, полученными из стандартного электролита хромирования.

В настоящее время получили распространение формиатные, оксалатные и глицинатные электролиты «трехвалентного» хромирования. Формиатные растворы «трехвалентного» хромирования требуют проработки и через некоторое время выходят из строя, что, по-видимому, вызвано электроокислением формиат-ионов на аноде.

Исходный состав водного электролита для осаждения хрома был следующим (моль/л): $Cr_2(SO_4)_3$ – 0.5, HCOONa – 1.4. pH растворов поддерживали равным 2.0±0.05 при помощи концентрированных растворов серной кислоты и гидроксида натрия. Поверхность медных образцов очищалась механически. Затем в качестве раствора травления применяли концентрированную HCl. После травления образцы промывали водой. Затем образцы погружали в раствор $K_2Cr_2O_7$ для активации поверхности и снова промывали.

Электроосаждение хромовых покрытий проводили на поверхность предварительно подготовленных медных флажков S = 10 см^2 при плотности тока 0.12 А/см^2 и температуре 22±2 °C в ячейке без разделения катодного и анодного пространств. В качестве анода использовали сетку платинированного титана. После проведения электролиза оценивали внешний вид полученных покрытий. Наиболее качественные покрытия получены с предварительной проработкой 180 минут и при времени осаждения 40-60 минут и представлены на рисунке 1.

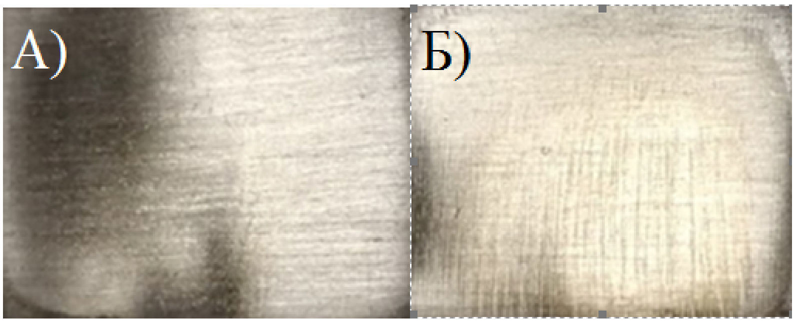


Рисунок 1. Хромовые покрытия, полученные из формиатного электролита. А) – время осаждения 40 минут, Б) – время осаждения 60 минут.

Электрохимическая стабильность электролита составила 288 (А×ч)/л, это может быть объяснено образованием ионов Cr^{+2} в электролите и их дальнейшем окислении на аноде до Cr^{+3}, которое происходит при более низком более низком потенциале чем окисление формиат-иона, в данном случае не требуется корректировка электролита по формиат-иону.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ ОТХОДОВ СПЛАВОВ ВНЖ В АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии Наук, Москва, Ленинский пр-т 49,
olyakolya@mail.ru

Гидрометаллургические методы переработки лома и отходов тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖ с целью извлечения наиболее ценного компонента - вольфрама - являются наиболее перспективными с точки зрения экологической безопасности, потребления электроэнергии и возможности получения чистых соединений этого металла [1-5]. Электрохимическая переработка отходов сплавов ВНЖ в растворах карбоната аммония исключает применение экологически опасных реагентов, а также может позволить упростить процесс извлечения вольфрама из электролита, сократить расход промывных вод, число стадий промывок и обеспечить получение качественной товарной продукции.

Анодное поведение отходов сплава ВНЖ (масс.%: 78,8 W, 15,2 Ni, 6,0 Fe) и его фазовых составляющих - вольфрама и сплава $Fe_{0,36}Ni_{0,64}$ [4] в растворах $(NH_4)_2CO_3$ представлено на рисунке (скорость развертки потенциала 1 мВ/с, Pt противоэлектрод, Ag/AgCl электрод сравнения). Видно, что увеличение концентрации карбоната аммония с 0,5 до 1,0 М значи-

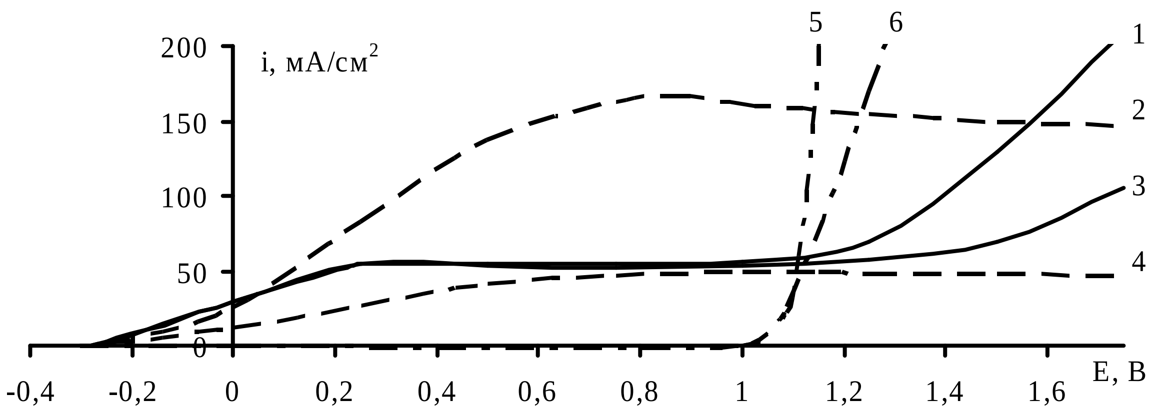


Рисунок. Поляризационные кривые отходов сплава ВНЖ (1, 3), вольфрама (2, 4) и сплава $Fe_{0,36}Ni_{0,64}$ (5, 6) в растворах $(NH_4)_2CO_3$ с концентрацией: 1 ,2 ,6 - 1,0 М, 3, 4, 5 - 0,5 М.

тельно ускоряет окисление вольфрама (кривые 2, 4), но не оказывает существенного влияния на процесс анодного окисления сплава ВНЖ (кривые 1, 3), что может быть связано с образованием более плотных карбонатных пассивирующих пленок на железоникелевой компоненте сплава. В результате электролиза вольфрам переходит в раствор, из которого может быть осуществлено осаждение паравольфрамата аммония, его промывка и перекристаллизация.

Полученные результаты могут быть применены в разработке электрохимической технологии переработки отходов тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖ в аммиачно-карбонатных электролитах с целью наиболее простого и быстрого получения чистых солей вольфрама.

1. Kovalenko V., Kotoc V.// Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. №12. vol.108. P.61-66.
2. R.A. Latypov, E.V. Ageeva, G.R. Latypova// MATEC Web of Conferences.2019. 298(3):00125.
3. Kalyan Kamal S.S., Vimala J. // Materials Today Communications. 2017. vol.11. P.174-178.
4. Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A.// Russian Metallurgy. 2021. №5. P.586-593.
5. Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A.// Russian Metallurgy. 2019. №5. P.507-510.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА И ФАРАДЕЕВСКАЯ СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПРИ ВЫСОСКОРОСТНОМ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Ликризон Е.В.
Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Молдова
humanth@mail.ru

ЭХРО — метод изготовления деталей из металлов и сплавов с заданными формой, размерами и качеством поверхности, в котором металл с заданных мест заготовки удаляется путем локального электрохимического растворения [1]. Данный метод обработки нашел свое применение при обработке металлов и сплавов сложной формы из хромоникелевых сплавов и титановых сплавов.

Метод электрохимической размерной обработки является уникальным процессом электрохимии. Исходя из того, что данный процесс осуществляется при высоких плотностях тока и высоких потенциалах, то обработка металлов и сплавов ведется в условиях значительного удаления от термодинамического равновесия. При этом важнейшую роль процессе анодного растворения играет термокинетическая неустойчивость. Данный процесс наблюдается при достижении критических температур, где осуществляется разрушение поверхностной оксидной пленки, образовавшейся в процессе обработки и, следовательно, происходит увеличение скорости растворения.

Хотелось бы отметить, что исследования, проведенные в работе [2] приводят нас к следующим утверждениям:

1. При обработке исследованных хромоникелевых сталей в электролитах, используемых при ЭХРО, импульсами микросекундного диапазона при плотностях тока до 100 А/см^2 можно пренебречь «двойнослойными» эффектами и весь протекающий ток рассматривать как фарадеевский.

2. В импульсных условиях при скважностях s ≥ 2 достигается предельная для исследованных хромоникелевых сталей скорость фарадеевского растворения (~0,18 мг/Кл), не зависящая от природы стали и электролита, длительности импульса и скважности. Обнаруженная «предельная» скорость растворения соответствовала 50% выхода по току растворения для использованной в экспериментах коррозионностойкой стали Х18Н10 и 68% для жаропрочной ХН35ВТ.

3. Повышение скорости растворения и выхода по току возможно при переходе к постоянному току той же плотности (при повышении dc – снижении скважности). При этом определяющую роль играет рост поверхностной температуры (рисунок 1).

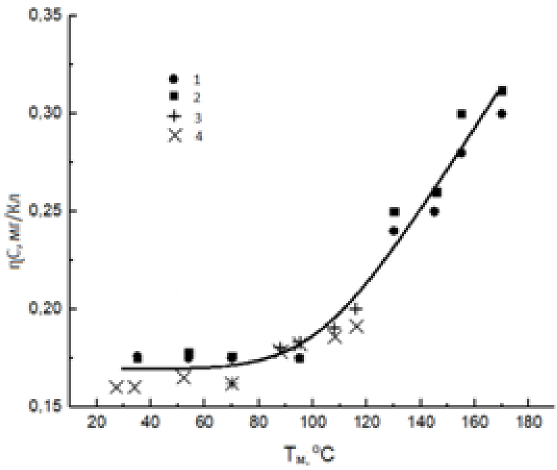


Рисунок 1 - Зависимость фарадеевской скорости растворения от измеренной поверхностной температуры при растворении сталей Х18Н10 (1,2) и ХН35ВТ (3,4) в хлоридном (1,3) и нитратном (2,4) электролите

4. Изменение длительности импульса при постоянной скважности не влияет на температуру поверхности

5. Высказана гипотеза об определяющей роли анодных окисных пленок в достижении конкретных значений скорости растворения и выхода по току при импульсной ЭХРО.

Результаты экспериментов, представленные на рисунке 1, показывают, что присутствует единая возрастающая кривая, которая не зависит от состава исследованных хромоникелевых сталей.

Подведя итог к вышесказанному, можно выразить следующее суждение, что присутствуют несколько влияний температурных показателей:

1. Температурные показатели до 100 градусов, при которых значения фарадеевской скорости растворения не превышает 0,2 мг/Кл

2. Температурные показатели выше 100 градусов, при которых показатель фарадеевской скорости растворения доходит до значений 0,32 мг/Кл

Принципиальным отличием титанового сплава от хромоникелевых сталей является значение фарадеевской скорости растворения в импульсных условиях и при использовании постоянного тока. При обработке хромоникелевых сталей в импульсном режиме, фарадеевская скорость растворения меньше, чем на постоянном токе, а при обработке титанового сплава - наоборот. Результаты представлены на рисунке 2.

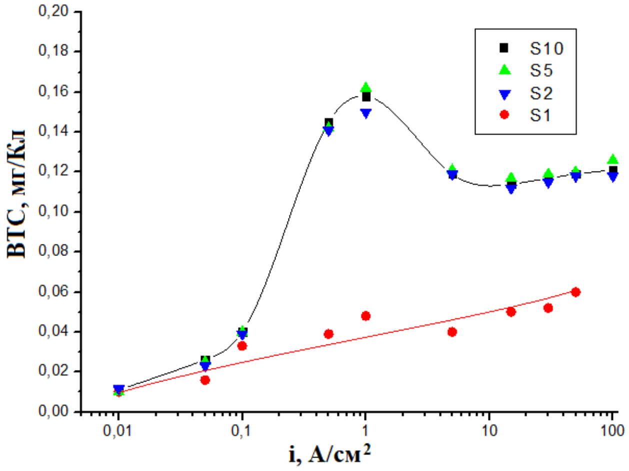


Рисунок 2 – Зависимость фарадеевской скорости растворения от плотности тока, при обработке титанового сплава ВТ1-00 в нитратном электролите.

Хотелось бы отметить, что исследования, представленные на рисунке 2, были получены как в импульсном режиме обработки при длительности импульса 20 мкс, так и при использовании постоянного тока с длительностью импульса 2 мс.

Список литературы:

1. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. //Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. Из-во «Лань». 2016. 227.

2. Дикусар А.И, Ликризон Е.В., Дикусар Г.К. // Высокоскоростное импульсно-гальвано-статическое анодное растворение хромоникелевых сталей в электролитах для их электро-химической размерной обработки. Роль поверхностной температуры. Электронная обработка материалов 2020. № 6. 24-33.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $MoSe_2$ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

Меджидзаде В.А., Алиев А.Ш., Тагиев Д.Б.
Институт Катализа и Неорганической Химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана
AZ 1143, просп. Г. Джавида 113, Баку, Азербайджан
e-mail: vuska_80@mail.ru

Двумерные дихалькогениды переходных металлов, являются прямозонными полупроводниками, которые в последние годы привлекли большой исследовательский интерес. Они демонстрируют множество интересных электронных, оптоэлектронных, спиновых и т.д. свойств и открывают большие перспективы для устройств различного применения [1–2]. Применение таких тонкопленочных материалов снижает материалоемкость устройств различного назначения. Одним из представителей дихалькогенидов переходных металлов является $MoSe_2$, который проявляет интересные свойства, в том числе прямую запрещенную зону (1,55 эВ) и более высокое оптическое поглощение. Он обладает физическими свойствами, которые наиболее важны для применения в полевых транзисторах, устройствах памяти, фотодетекторах, солнечных элементах, электрокатализаторах для реакция выделения водорода и литий-ионных аккумуляторах. Основным преимуществом этих полупроводников является предотвращение образования коррозии, т.к. фотопереходы связаны с несвязывающей d-d орбиталью атомов Mo.

Цель настоящей работы состоит в нахождении оптимального условия для электроосаждения тонких пленок $MoSe_2$. Для этого, изучено влияние количественного состава электролита и режима электролиза на состав тонких полупроводниковых пленок $MoSe_2$, электроосажденных из водного электролита, содержащего Na_2MoO_4, H_2SeO_3 и виннную кислоту. Результаты показывают, что при увеличении времени электролиза и концентрации H_2SeO_3 содержание молибдена в полученных пленках уменьшается.

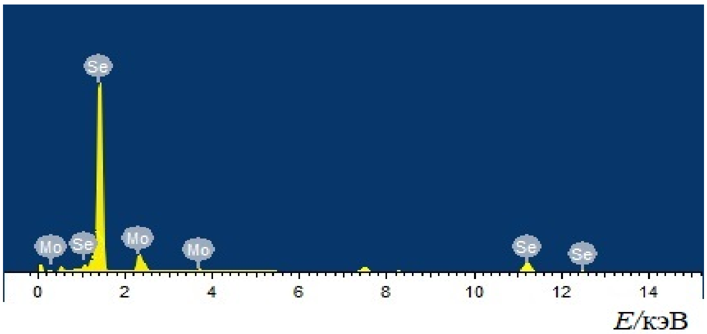


Рис. Энергодисперсионный спектр (ЭДС) тонких пленок $MoSe_2$, осажденных из электролита (М): 0,18 $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ + 0.005 H_2SeO_3 + 0,007 $C_4H_6O_6$; T=298K. Плотность тока 12.5 мА/см^2, время электролиза 26 ч.

Повышение температуры электролита, плотности тока, увеличение концентрации Na_2MoO_4 и виннной кислоты положительно действуют на увеличение содержания молибдена в составе тонких пленок. С помощью полученных данных установлен оптимальный состав электролита и режим электрохимического осаждения для получения тонких пленок химического соединения $MoSe_2$ ближе к стехиометрическому составу. Осаждение тонких пленок подтверждено рентгенофазовыми и СЭМ (рис.) методами анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia Y.P., Wang B., Zhang J.Q., Feng Y., Li B., Ren X.B., Tian H., Xu J.P., Ho W.K., Xu H., Liu C., Jin C.H., Xie M.H. // 2D Mater. 2018, 5, 041005.
2. Jolie W., Murray C., Weiß P.S., Hall J., Portner F., Atodiresei N., Krasheninnikov A.V., Busse C., Komsa H.-P., Rosch A., Michely T. // Phys. Rev. X, 2019, 9, 011055.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА
НА ПЛОТНОСТЬ ТОКА КОРРОЗИИ Fe-W ПОКРЫТИЙ

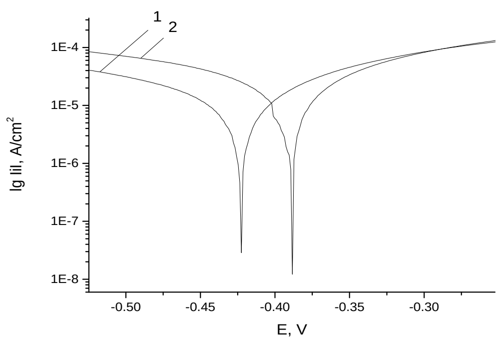
Мырзак В.А.[1,2]
[1]Институт прикладной физики, Кишинев, Молдова
[2]ГМФУ им. Николае Тестемицану, Кишинев, Молдова
vioricamirzac@mail.ru

Сплавы металлов группы железа с вольфрамом рассматриваются в качестве замены электролитически осажденным хромовым покрытиям так как некоторые их параметры близки к хромовым. В настоящей работе исследуется влияние объемной плотности тока (ОПТ) на плотность тока коррозии Fe-W покрытий, полученных из цитратного электролита как до, так и после удаления поверхностного слоя. Fe-W покрытия получены в условиях фиксированной плотности тока при различных значениях ОПТ (мА/л), которые изменялись варьированием объема электролита (от 50 мл до 1 л) при постоянной площади поверхности (0,5см^2).

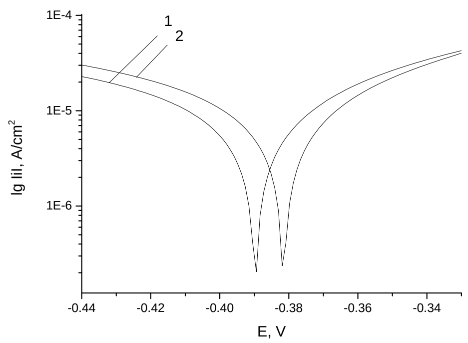
Электроосаждение проводили из раствора состава (моль/л): $FeSO_4$ – 0,2; лимонная кислота – 0,17; цитрат натрия – 0,33; вольфрамат натрия – 0,4 и pH 6,9 в термостатической установке с сохранением температуры 80°С, при постоянной плотности тока равной 20 мА/см^2, на медные подложки при постоянной площади поверхности, которые перед нанесением сплава подвергались никелированию из ванны, содержащей $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (240 г/л) + $HCl_{конц.}$(80%) при плотности тока 30 мА/см^2 в течении 60 с.

Скорость коррозии определяли как на свежеосажденных слоях, так и после удаления поверхностного слоя наждачной бумагой 64С с зернистостью М-28 в течении 30 с. Регистрацию поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата MetrohmAutolab (программное обеспечение NOVA 2.1.4.), при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с $Ag/AgCl_{sat}$ электродом сравнения и платиновым противоэлектродом из катодной области с потенциалом -0,7В в анодную до +0,7В со скоростью 1 мВ/с в 10^{-3} N растворах H_2SO_4 и HCl в качестве коррозионных сред. Определение тока и плотности тока коррозии проводили методом анализа Polarization Rezistance на основе ASTMG59 Standart.

Из рис. 1а видно, что удаление поверхностной пленки приводит к смещению коррозионного потенциала в направлении анодных потенциалов, что является косвенным свидетельством удаления пассивной пленки. Необходимо также отметить, что увеличение ОПТ приводит к снижению плотности тока коррозии, свидетельствующую о повышении коррозионной стойкости покрытий (сравнение 1а и 1б).



а



б

Рис.1. Потенциодинамические поляризационные кривые Fe-W покрытий площадью 0,5 см^2, полученные в растворе H_2SO_4 при ОПТ (мА/л) 10 (а) и 200 (б) до удаления поверхностного слоя (1) и после (2)

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ Fe-W ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Мырзак В.А.[1,2]
[1]Институт прикладной физики, Кишинев, Молдова
[2]ГМФУ им. Николае Тестемицану, Кишинев, Молдова
vioricamirzac@mail.ru

Изучение размерного эффекта коррозионных свойств Fe-W покрытий обосновано наличием макроскопического эффекта микротвердости при осаждении сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных электролитов. В настоящей работе исследованы размерные эффекты на основе измерения скорости коррозии при электроосаждении сплава Fe-W из цитратного электролита как до, так и после удаления поверхностного слоя при его получении в условиях фиксированной плотности тока на катодах различной площади.

Получение покрытий проводили из ванны состава (моль/л): $FeSO_4$ – 0,2; лимонная кислота – 0,17; цитрат натрия – 0,33; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,4, pH 6,9 при температуре ванны 80°C, при постоянной плотности тока 20 мА/см^2. Электроосаждение проводили на медные подложки (площадью 0,1, 0,5, 1,25, 2,5 см^2), которые сперва подвергались никелированию из ванны, содержащей $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (240 г/л)+$HCl_{конц.}$(80%) при плотности тока 30 мА/см^2 в течении 60 с.

Скорость коррозии определяли как на свежеосажденных слоях, так и после удаления поверхностного слоя наждачной бумагой 64С с зернистостью М-28 в течении 30 с. Регистрацию поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата MetrohmAutolab (программное обеспечение NOVA 2.1.4.), при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с $Ag/AgCl_{sat}$ электродом сравнения и платиновым противоэлектродом из катодной области с потенциалом -0,7В в анодную до +0,7В со скоростью 1 мВ/с в 10^{-3} N растворах H_2SO_4 и HCl в качестве коррозионных сред. Определение тока и плотности тока коррозии проводили методом анализа Polarization Rezistance на основе ASTMG59 Standart.

Приведенные на рис.1 потенциодинамические анодно-катодные кривые, а также полученные на их основе плотности тока коррозии свидетельствуют о том, что имеет место размерный эффект, так как значения плотности тока коррозии зависят от площади поверхности, на которую осуществлялось электроосаждение (рис.2). Более того, как следует из полученных значений i_{corr}, удаление поверхностного слоя повышало плотность коррозионного тока, т.е. скорость коррозии увеличивалась.

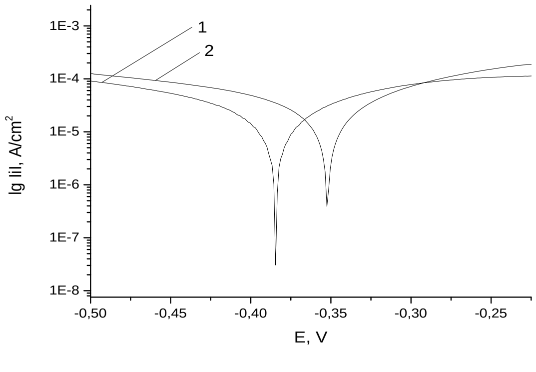


Рис.1. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в растворе H_2SO_4 для поверхностей площадью 0,1 см^2 до (1) и после (2) удаления поверхностного слоя.

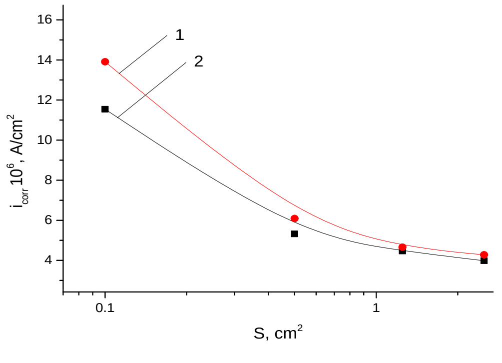


Рис.2. Зависимость плотности тока коррозии Fe-W покрытий в хлоридной (1) и сернокислой (2) среде от площади поверхности электроосаждения.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Новоточинова А.С., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Мазурова Д.В.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия, e-mail: ngrigoryan@muctr.ru

Широкое распространение фосфатных покрытий для защиты металлов и сплавов от коррозии в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий, а также в сочетании с ЛКП обусловлено их уникальным комплексом технических свойств, таких как высокая прочность сцепления с металлической основой, высокая адсорбционная способность, высокие антифрикционные и экструзионные свойства и низкая электропроводность. Отечественными и иностранными производителями предлагается для различных целей ряд фосфатирующих растворов для формирования кристаллических фосфатных покрытий. Одним из основных недостатков растворов кристаллического фосфатирования является их высокая энергоёмкость, обусловленная повышенными рабочими температурами в пределах (50-75°С). Другим существенным недостатком является содержание токсичных ионов никеля в составе фосфатирующего раствора с концентрацией Ni^{2+} 0,06-0,5 г/л.

В связи с ужесточением в последние годы экологических и экономических требований к технологиям нанесения гальванических покрытий, включая и технологии фосфатирования, снижение токсичности и рабочих температур растворов кристаллического фосфатирования является актуальной научно-прикладной задачей.

Разработан технологический процесс осаждения кристаллических фосфатных покрытий при комнатной температуре на стали марки 08пс.

В качестве прототипа был выбран широко применяющийся в отечественной промышленности раствор на основе концентрата КФ-7 для нанесения кристаллических самостоятельных противокоррозионных фосфатных покрытий под промасливание и формирования адгезионных фосфатных слоёв под лакокрасочное покрытие, содержащий (в г/л): ZnO 9,94; H_3PO_4 18,98; HNO_3 7,93; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,30; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,28. $К_{св,р.}$ 4,0 - 4,3; $К_{общ,р}$ 34 - 40; pH 2. В этом растворе при температуре 70°С за 12 минут формируются покрытия, характеризующиеся массой фосфатного слоя 5-10 г/м^2 и защитной способностью (ЗСА) 35-45 с.

Установлено, что в базовом растворе, в котором ионы никеля заменены на катионы лантана La^{3+} в концентрациях 0,06-0,15 г/л при температуре 70˚С осаждаются покрытия с массой 6-6,5 г/м^2 и ЗСА 45-50 с. При снижении температуры раствора до 35˚С происходит ухудшение качества покрытий, снижение их массы и защитной способности.

Исследовано, что введение в раствор фосфатирования наряду с катионами лантана дополнительного азотсодержащего ускорителя гидроксиламина сернокислого позволяет снизить температуру раствора до 20˚С без ухудшения характеристик покрытия.

Таким образом, разработан низкотемпературный раствор (t 20°С) кристаллического противокоррозионного фосфатирования, содержащий катионы La^{3+}, позволяющий осаждать противокоррозионные фосфатные покрытия массой 4,5-4,9 г/м^2, которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы.

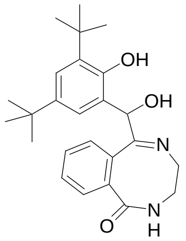
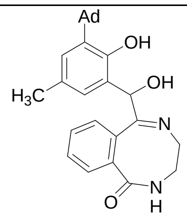
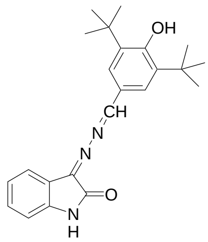
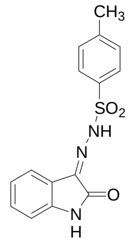
Показано, что осаждение покрытий в разработанном растворе возможно без предварительной стадии активации без изменения защитных свойств получаемых покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева.
Номер проекта Х-2020-028

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-БЕНЗОДИАЗОЦИН-1(2Н)-ОНА и 2-ОКСОИНДОЛА

Осипова В.П.[1], Половинкина М.А.[1], Осипова А.Д.[2], Берберова Н.Т.[2], Великородов А.В.[3]
[1]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
[3]Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
osipova_vp@mail.ru

В работе исследована возможность взаимодействия новых производных 2,5-бензодиазоцин-1(2Н)-она 1, 2 и 2-оксоиндола 3, 4 с супероксид анион-радикалом ($O_2^{-\bullet}$), генерированным электрохимически и в неферментативной системе хиноидного окисления адреналина в щелочной среде. Также оценена супероксиддисмутазная (СОД-протекторная) активность соединений по способности биопрепарата (супернатант гомогената печени русского осетра) ингибировать продукцию $O_2^{-\bullet}$.

	 1	 Ad = 1-адамантил 2	 3	 4
Антирадикальная активность (система аутоокисления адреналина), % ингибирования	40.91 ± 0.02	22.01 ± 0.02	82.22 ± 0.04	68.82 ± 0.01
СОД-протекторная активность, % ингибирования	16.91 ± 0.04	10.15 ± 0.05	-26.82 ± 0.04	6.13 ± 0.03

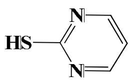
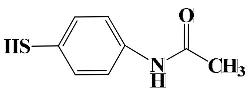
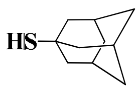
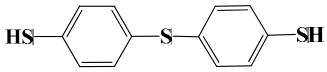
Электрохимически генерируемый $O_2^{-\bullet}$ в апротонном растворителе является долгоживущим видом, при этом не образуется побочный продукт, поэтому данный метод обеспечивает гораздо более точное измерение антирадикальной активности. Методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в CH_3CN на платиновом электроде (0.1 M $^nBu_4NClO_4$, C = 5 мМ, Ag/AgCl, v = 0.2 В·с$^{-1}$) установлено, что, несмотря на наличие в структурах систем переноса атомов водорода и электронов, производные 1, 2 и 4 не реагируют с электрохимически генерированным $O_2^{-\bullet}$. В присутствии соединения 3 отмечено исчезновение обратимости стадии восстановления O_2 и появление нового анодного пика на обратной волне при потенциале +0.49 В, что свидетельствует о взаимодействии данного соединения с $O_2^{-\bullet}$, приводящему к образованию соответствующего фенолят-аниона. Изучение активности соединений 1-4 в отношении $O_2^{-\bullet}$, генерированного в неферментативной системе аутоокисления адреналина в щелочной среде (pH 10.65) до адренохрома, регистрируемого при λ=347 нм, показывает, что все соединения проявляют радикал-перехватывающие свойства. Наибольшее ингибирование процесса образования $O_2^{-\bullet}$ наблюдается при добавлении в среду соединения 3, что согласуется с результатами электрохимических данных. Добавка супернатанта гомогената печени русского осетра приводит к снижению скорости аутоокисления адреналина, однако в присутствии исследуемых соединений не фиксируется высокая СОД-протекторная активность биопрепарата (6.13÷16.91% ингибирования), а соединение 3 даже обладает незначительной прооксидантной активностью (26.82% промотирования). Таким образом, установлена поглощающая активность новых производных 2,5-бензодиазоцин-1(2Н)-она и 2-оксоиндола 1-4 в отношении $O_2^{-\bullet}$, полученного в различных условиях, что позволяет прогнозировать проявление ими антиоксидантной активности. Наибольшее антирадикальное действие демонстирует производное 2-оксо-индола с 2,6-ди-*трет*-бутилфенольным фрагментом, что объясняется возможностью образования более стабильного интермедиата.

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

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ

Половинкина М.А.[1], Осипова В.П.[1], Берберова Н.Т.[2]
[1]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
osipova_vp@mail.ru

В редокс-превращениях, непрерывно протекающих в живых организмах, участвуют различные активные формы кислорода (АФК). Наиболее реакционно-способной АФК является супероксид анион-радикал ($O_2^{\bullet-}$), регулирующий различные физиологические и патофизиологические процессы, избыточное образование которого приводит к окислительному стрессу. Метод циклической вольтамперометрии является важным инструментом для понимания электрохимического поведения потенциальных антиоксидантов, которое часто коррелирует с их поглощающей активностью в отношении АФК. В связи с этим, в трехэлектродной ячейке в CH_3CN на платиновом электроде (0.1 M $^{n}Bu_4NClO_4$, C=5 мМ, Ag/AgCl, v=0.2 В·с$^{-1}$) исследована возможность взаимодействия меркаптанов 1-4 с электрохимически генерированным $O_2^{\bullet-}$, оценена их антирадикальная и СОД-протекторная активность в модельной системе неферментативного окисления адреналина до адренохрома, регистрируемого при λ=347 нм, в щелочной среде (pH 10.65) без добавки и в присутствии биопрепарата (гомогенат печени русского осетра).

	 1	 2	 3	 4
Антирадикальная активность (система аутоокисления адреналина), % ингибирования	29.56 ± 0.04	42.64 ± 0.02	22.14 ± 0.06	48.19 ± 0.02
СОД-протекторная активность, % ингибирования	-56.05 ± 0.03	23.35 ± 0.03	-31.84 ± 0.31	-46.5 ± 0.04

Для всех соединений на циклической вольтамперограмме (ЦВА) наблюдается увеличение катодного пика и исчезновение обратимости стадии восстановления O_2, указывающее на их необратимое взаимодействие с $O_2^{-\bullet}$. На обратной волне ЦВА меркаптанов 1-4 появляется новый анодный пик при потенциалах 0.05÷0.20 В, что свидетельствует об образовании соответствующих анионов по схеме:

$$RSH + O_2^{-\bullet} \rightarrow RS^{-} + HOO^{\bullet}$$

В системе аутоокисления адреналина все тиолы проявляют антирадикальную активность (22.14÷48.19% ингибирования), что согласуется с результатами электрохимических данных. Наибольшая поглощающая активность характерна для соединения 4, что, видимо, связано с наличием двух неэкранированных HS-групп и сульфидного мостика. В присутствии биопрепарата, снижающего скорость окисления адреналина, отмечено промотирующее действие исследуемых тиолов, за исключением соединения 2, добавка которого приводит к повышению СОД-протекторной активности на 23%.

Таким образом, радикал-перехватывающая активность меркаптанов 1-4, установленная по их способности утилизировать $O_2^{\bullet-}$, генерированный электрохимически и в условиях неферментативного окисления адреналина в щелочной среде, объясняется наличием в структурах систем переноса атома водорода и электронов. Полученные данные позволяют рассматривать данные соединения в качестве потенциальных ингибиторов окислительных процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00084).

О ПАРАМЕТРАХ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Попова А.А.
Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия
e-mail: ang.popova@gmail.com, тел.: 8(8772)523217

Дифференциальная емкость межфазной границы зависит от потенциала поляризации электрода, природы растворителя и металла [1-5]. Зависимости С,Е имеют минимум в области критического потенциала перехода поляризуемой системы в пассивное состояние. Минимальное значение емкости соответствует потенциалу максимальной адсорбции растворителя на поверхности электрода и смещается в область отрицательных потенциалов с увеличением адсорбционной способности спирта в ряду насыщенных спиртов метанол-бутанол и с увеличением порядкового номера металла [6-8].

Для описания адсорбционных процессов на границе раздела электрод/раствор использовали теорию адсорбции А.Н.Фрумкина с привлечением модели Алексеева-Попова-Колотыркина. Установлено, что вид полученной поверхности определяется параметром межмолекулярного взаимодействия a и $C_{\theta=0}$, зависящими от природы растворителя. Параметром a определяется количество, высота и площадь пиков.

Анализ С,θ- и С,Е - зависимостей в пространственных координатах показывает, что в области критического потенциала пара $\{C_{кр},E_{кр}\}$ для всех $C \in X$ и $E \in R^s_+$ является седловой точкой функции Лагранжа и удовлетворяет условию глобальной оптимальности [9].

С целью установления стационарных конфигураций анионных комплексов проводилось моделирование методами Хартри-Фока и гибридного DFT/B3LYP с использованием GAUSSIAN. Анализ неспецифической сольватации анионов молекулами растворителя проводили в рамках IEFPCM. Нахождение стационарной точки минимумов ППЭ при оптимизации геометрии аниона и ионных комплексов контролировалось действительностью вычисленных колебательных частот. Фрагменты ClO_4 и IO_4 в ионной паре $[Li^+HalO_4^-]$ в среде протонодонорных спиртовых растворителей представляют собой анионы $HalO_4^-$, электронно поляризуемые и несколько деформированные в поле катиона Li^+ [10]. Но по отношению к поверхностному комплексу $[MeOHR]^0$ анионы являются внешнесферными и не замещают в нем лиганды.

Список литературы.

1. Попова А.А. Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах// А.А. Попова.- Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2006. -184 с.

2. Попова А.А // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 240-245.

3. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.

4. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1. С. 32-35.

5. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Расчет кривых дифференциалной емкости для титана, ванадия, ниобия в спиртовых средах// Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2008. № 2 (144). С. 67-71.

6. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2010. 2010. С. 151-153.

7. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 386-393.

8. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж.// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015. 2015. С. 119-120.

9. Попова А.А.//В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2018. 2018. С. 158-160.

10. Popova A.A.// В кн.: Chenneling 2016 Books of Abstract. P. 39.

О ПАРАМЕТРАХ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ КРИВОЙ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Попова А.А., Беданоков Р.А.
Майкопский государственные технологический университет, г. Майкоп, Россия
ang.popova@gmail.com

Электрокоагуляция в пробах природной воды происходит вследствие адсорбции потенциалопределяющих ионов из раствора на поверхности агрегата мицеллы и значительном размывании ее диффузной части под действием внешнего электрического поля[1-3].

В настоящей работе найдены новые аналитические решения кинетических уравнений процесса коагуляции в условиях поляризации в двухкомпонентных системах. Коагуляция описывается нелинейным кинетическим уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial c(g,t)}{\partial t} = S(C,g,t) = F[C] = \frac{1}{2}\int_0^g K(g-n,n)\, C(g-n,t)C(n,t)dn - C(g,t)\int_0^{\infty} K(g,n)C(n,t)dn,$$

где $C(g,t)$ - спектр частиц с массой g во времени t; $K(g,n)$ – ядро коагуляции, или частота парных столкновений частиц с массами g и n в единице объема.

Для двухкомпонентных систем в случае поляризации постоянным электрическим полем пространственно-однородного единичного объема существенный вклад в распределение частиц будут вносить диффузионные и электрохимический процессы [4-8]:

$$F[C] = F[C]_c + F[C]_d + F[C]_e \ ,$$

где $F[C]_c -$ **оператор изменения концентрации в результате коагуляции,** $F[C]_d$ и $F[C]_e$ - операторы изменения концентрации в результате диффузии и электрохимического процесса соответственно.

Оператор $F[C]$ определяется приростом концентрации частиц g за счет столкновения частиц g и g за вычетом коагуляционного фактора, возникающего в результате столкновения g с частицами массой n.

В рамках модели двойного электрического слоя Штерна-Грэма и уравнения Пуассона получили распределение потенциала от расстояния от границы раздела [9].

Учитывая диффузионный и электрохимический факторы влияния на $F[C]$, после преобразований получаем:

$$\frac{\partial C(g,t)}{\partial t} = S(C,g,t) = F[C] = \frac{1}{2}\int_0^g K(g-n,n)\, C(g-n,t)C(n,t)dn -$$
$$-C(g,t)\int_0^{\infty} K(g,n)C(n,t)dn + C(n,t)\left[\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} K(g,n)D_{gn}\,dndT + \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} K(g,n)\varphi(x)\,dxdn\right]$$

Спектр частиц по данному уравнению соответствует экспериментальной кинетической кривой коагуляции с высоким коэффициентом корреляции.

Список литературы.

1. Попова А.А., Беданоков Р.А.// Вестник Адыгейского государственного университета. Серия: Естественно-математические и технические науки. 2018. Вып. 2. С. 39-46.
2. Попова А.А., Попова Т.Б.//В сб.: Повышение эффективности и экологические аспекты использования ресурсов в сельскохозяйственном производстве. Тамбов, 2016. С. 166.
3. Попова А.А., Беданоков Р.А.// Мат. VII Всерос. научной конф. с межд. участием «Гуминовые вещества в биосфере». Москва, 2018. С. 101-102.
4. Беданоков Р.А., Попова А.А.// В книге: Актуальные проблемы современной химии. 2019. С. 270.
5. Беданоков Р.А., Попова А.А.// Материалы XXXVI Недели науки МГТУ XXXII Межд. научно-практ. конф. «Экологические проблемы современности». Майкоп, 2018. С. 176-178.
6. Попова А.А. // В сб.: XXXV Неделя науки МГТУ. Майкоп, 2017. С. 200-202.
7. Попова А.А., Беданоков Р.А., Биданикъо Х.М./ Патент на изобретение RU 2687416 C1, 13.05.2019.
8. Беданоков Р.А., Попова А.А.// В кн.: Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии Межд. научно-практ. конф., посв. 110-летию акад. В.С. Алиева. Баку. 2018. С. 15-16.
9. Попова А.А., Беданоков Р.А. // В сб.: XXXVII Неделя науки МГТУ . 2019. С. 302-304.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

Романюк Н.А., Лоза С.А., Заболоцкий В.И. Коржов Н.А.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия
romanyuknazar@mail.ru

Очистка воды от бора осуществляется методами: сорбции, ионным обменом, обратным осмосом, дистилляция [1]. Для решения проблемы разделения раствора, содержащего нитрат натрия и борную кислоту мы использовали электродиализ [2].

Электродиализ – это метод мембранного разделения, в котором ионы растворенного вещества движутся под действием внешнего электрического поля. Метод реализуется в специальных аппаратах называемых электродиализаторами (см. рис. ниже), которые образуются чередующимися катионо- и анионообменными мембранами, которые формируют камеры обессоливания и концентрирования. Электродиализ позволяет эффективно разделять и концентрировать компоненты растворов электролитов, он нашел широкое применение в промышленности [3].

Переработку кислого раствора, содержащего 0,75 М H_3BO_3 и 0,15 М $NaNO_3$ исследовали в потенциостатическом режиме при различных напряжениях на параной камере электродиализатора (2, 3, 4, 6 В). Электродиализ проводили в циркуляционном гидравлическом режиме (см. рис.). В ходе опытов были получены кинетические кривые изменения концентрации борной кислоты и нитрата натрия в камерах электродиализатора, на основании которых были рассчитаны плотности потока, коэффициенты массопереноса и разделения веществ.

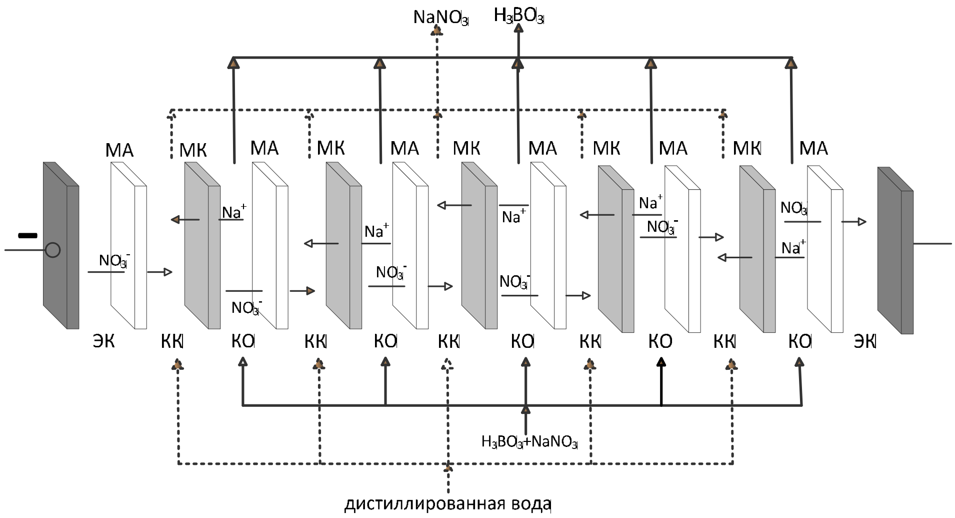


Схема электродиализной ячейки: МА – анионообменная мембрана; МК – катионообменная мембрана; КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования; ЭК – электродная камера

Анализ полученных данных показывает, что степень извлечения нитрата натрия составляет α=0,97, при этом 96 % борной кислоты удерживается в исходном растворе.

Таким образом, метод электродиализа позволяет перерабатывать растворы, содержащие нитрат натрия и борную кислоту.

1. Самбурский Г.А. // Вестник МИТХТ. 2011. Т.6. № 4. С. 118 125.
2. Шапошник В. А. // Соровский образовательный журнал. 1999. №2. С. 71–77.
3. Al-Amshawee S., Yunus M.Y. B. M., Azoddein A. A. M. [et al.] // J. Chem. Engin. 2020. Vol. 380. № 122231.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Молоков И.Н., Селиверстов А.В.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия
romanyuknazar@mail.ru

Загрязнение вод тяжелыми металлами является одной из острейших проблем современности, так как их биологическая токсичность угрожает здоровью живых организмов и природным экосистемам [1]. Попадая в воду тяжелые металлы, могут проникать в пищевые цепочки и таким образом распространяться и накапливаться. При попадании тяжелых металлов в организм человека последствия могут варьироваться от легких симптомов (головокружение, повышенная температура тошнота), до серьезных заболеваний (онкология и т.д.). Например, медь взаимодействует с белками, приводит к повреждению ДНК. Соединения меди действуют на капилляры, вызывают гемолиз, поражение печени и почек [2].

В последнее время очистка вод от тяжелых металлов перешла от устранения загрязнения к восстановлению ценных компонентов [3]. Восстановление тяжелых металлов из сточных вод не только решит проблему снижения загрязнения окружающей среды, но и станет экологически чистым источником тяжелых металлов.

Цель работы – оценка эффективности применения электролиза для извлечения металлов из кислых стоков металлургических предприятий.

Был выполнен электролиз трех сернокислых растворов, следующего состава:

I - 150 г/л H_2SO_4, 60 г/л Fe^{2+};

II - 150 г/л H_2SO_4, 20 г/л Cu^{2+};

III - 150 г/л H_2SO_4, 60 г/л Fe^{2+}, 20 г/л Cu^{2+}.

Извлечение металлов производили в течении 1,5 ч, при постоянном напряжении в 3,5 В. При этом использовался титановый катод и железный анод.

Изначально был выполнен электролиз раствора, содержащий 60 г/л ионов железа (II) и 150 г/л H_2SO_4, раствор I. При этом было обнаружено, что железо не осаждается на электроде в сильнокислом растворе. Титрование раствора показало, что в процессе электролиза ионы Fe^{2+} частично окислились до ионов Fe^{3+}. При этом суммарное содержание железа за время опыта не изменилось.

Электролиз раствора II, содержащего 150 г/л серной кислоты и 20 г/л меди, показал, что медь активно осаждалась на катоде, при этом выход по току составил η=78,5 %.

Далее был выполнен электролиз смешанного раствора, содержащего и ионы Fe^{2+} и Cu^{2+}, (раствор III). Выход по току в этом случае составил 45,3 %. При этом в процессе опыта в растворе появляются ионы железа (III), которых изначально не было в исходном растворе. Суммарное содержание железа, как и в случае с первым раствором не изменилось, что свидетельствует о том, что в результате опыта железо из смешанного раствора на электрод не осаждается.

Таким образом, показано, что методом электролиза невозможно извлекать ионы железа из кислого раствора, однако возможно избирательно извлекать ионы меди из смеси серной кислоты, сульфата железа и меди.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод», проект №МФИ-П-20.1/15.

1. Jansone-Popova S., Moinel A., Schott J.A. [et al.] // Environ. Sci. Technol. 2019. Vol. 53. P. 878-883.

2. Briff J., Sinagra E., Blundell R. // Heliyon. 2020. Vol. 6 (8). № e04691.

3. Yin X., Shao P., Ding L. [et al.] // Environ. Sci.-Nano. 2019. Vol. 6. P. 3307-3315.

ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВА Re-Cu-Se ПОДУЧЕННОГО ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., К.Ф.Ибрагимова, Гулузаде Л.М., Гейбатова, А.Ф., Магеррамова А.Д. Джаббарова И.И.
Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева, НАНА, Баку, Азербайджан
e-mail: elza_salahova@mail.ru

В последнее время большое внимание исследователей уделяется разработке способов получения металлсодержащих композитов на основе неорганических матриц, которые обладают большей стабильностью. Интерес, который наблюдается в последние десятилетия к наноматериалам и нанотехнологиям, связан прежде всего с тем, что в нанокристаллическом состоянии начинают появляться многие уникальные свойства веществ, нехарактерные для обычных массивных объектов. В данной работе исследовано термическая реакционная способность нанопокрытий сплава Re-Se-Cu полученных из сернокислых электролитов. Осаждение пленок для исследования структуры и состава проводили на Pt, Cu, Ni подложках площадью 2.0 см^2 . Рабочая температура при электроосаждении 75°C, время осаждения от 30 до 60 мин. Исследование проводилось из сернокислого раствора, содержащего селенистую кислоту, перрената калия и медь хлористый. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT.Рентгена дифракционный анализ полученных пленок проводился на установке ДРОН-5 при CuK$_\alpha$- излучение.Термограмма была снята на дериватографе NETZSCH STA 449F3A-0835-M при инертной атмосфере в интервале температур 20-900 C и со скоростью нагрева 10 C/мин.Частицы нагревали от комнатной температуры до 900 о С при разных скоростях нагрева от 2до 30 K / мин в присутствии воздуха. Полный процесс окисления характеризуется тремя экзоотермическими и двумя эндотермическими реакциями, а реакционные пути до 900оС.

Окисление рения протекает по линейно-параболическому механизму. Это можно объяснить, по-видимому, образованием плотной пленки на начальных стадиях процесса окисления и небольшим приращением удельного веса образца. Окисление сплавов протекает по более сложному механизму. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. С ростом температуры, независимо от состава, наблюдается увеличение скорости окисления. Первый экзотермический эффект фиксируемый в термограмме при температуре 95-100, отвечает удалению гигроскопической и непрочно связанной водой. А второй экзотермический эффект фиксируется при температуре 250-280 который наверняка отвечает окислению рения. При температуре 300-400 C виден резко- выраженный третий экзотермический эффект в термограмме, который связан, наверное, с кристаллизацией первоначального аморфного сплава рений-селен-медь.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОКРЫТИЙ СПЛАВОВ РЕНИЙ- МОЛИБДЕН

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ханкишиева Н.Н .,
Гусейнова Р.Э., Ализаде Й.Э.
Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
e-mail: elza_salahova@mail.ru

Наноматериалы состоят из нескольких атомов или молекул, которые могут быть разных размеров и морфологии. Искусственные наноматериалы производятся специально, чтобы использовать уникальные свойства наноразмеров. Существует множество халькогенидов металлов с разной структурой и составом, таких как CdSe, CdS, CdTe, PbS, ReSe, ZnS, ReTe,ReS и т.д. Сочетание уникальных физико-химических свойств рения делает этот металл перспективным для использования в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как авиация, производство ракетных двигателей, ядерная энергетика, электроника, биомедицина и гетерогенный катализ.

Цель данной работы заключается в электрохимическом синтезе новых наноматериалов на основе сплавов Re-Mo на различных подложках. В качестве рабочего электрода были использованы электроды из платины и меди с видимой поверхностью 0.07 см^2. Трех электродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод площадью 4 см^2 и хлорсеребряный электрод сравнения. Рабочая температура при электроосаждении 75°С, время осаждения от 30 до 60 мин. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. На основании исследования вольтамперных зависимостей при совместном электровосстановление ионов рения и молибдена из сульфатных электролитов на Pt электроде были установлены условия осаждения нанопокрытий сплавов в системе Re-Mo. Было изучено влияние различных факторов: содержание компонентов в электролите, плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. на состав и качество покрытий. Установлено, что, с повышением содержание рения в электролите и плотности тока, содержание рения в осадке увеличивается. Качественные осадки в виде тонких пленок получаются при температуре 75–80^{0}С,. Суммарная концентрация компонентов также влияет на состав и качество сплавов. С увеличением суммарной концентрации компонентов содержание рения в сплаве увеличивается. На основании экспериментальных данных разработан оптимальный состав электролита и режим электролиза для получения качественных полупроводниковых нано покрытий сплавов Re-Mo из сульфатного электролита.После электроосаждения образцы промывали дистиллированной водой и отжигали в течение 10 минут на воздухе при температуре 410°С. Фазовый состав полученных пленок определяли РФА на дифрактометре.

ЗАЩИТА МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1 ОТ КОРРОЗИИ КОНВЕРСИОННЫМИ ЛАНТАН-, МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ

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

Недостатком магниевых сплавов является их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокими отрицательным значениями их стандартных потенциалов. В настоящее время существуют различные способы защиты магниевых сплавов. Наибольшее распространение получили способы нанесения лакокрасочных, конверсионных, гальванических, гидридных, анодных и газоплазменных покрытий, частично устраняющие недостатки материала.

Нанесение лакокрасочных покрытий является одним из наиболее распространенных способов защиты от коррозии изделий из магниевых сплавов. В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов широко используются хроматные покрытия. Основным недостатком растворов хроматирования является их высокая токсичность, обусловленная использованием соединений шестивалентного хрома. В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии магниевых сплавов, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий, цинк и магний. С учетом этого, возможной заменой адгезионным конверсионным хроматным покрытиям могут стать лантансодержащие конверсионные покрытия.

Разработан раствор, содержащий 1-6 г/л $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0,5-2 г/л $KMnO_4$, позволяющий при pH 2,0-3,0, температуре 18-30°C, в течение 2 мин формировать на поверхности магниевого сплава МА2-1 адгезионные слои под ЛКП, не уступающие хроматным адгезионным слоям по защитной способности и прочности сцепления с ЛКП.

Исследован химический состав сформированных покрытий. Индивидуальные РФЭ спектры покрытия свидетельствуют о наличии в покрытии La_2O_3, MnO_2, MgO и $Mg(OH)_2$.

Эллипсометрическим методом была определена толщина исследуемых покрытий в сравнении с хроматными. Толщина получаемых покрытий составляет 170 нм. Следует отметить, что толщина данных покрытий заметно меньше толщины хроматных слоев (500-1000 нм).

Проведены коррозионные испытания каплями солевого раствора (SD test по стандарту ISO 4536) магниевых образцов с исследуемыми покрытиями. SD test показал, что наилучшей защитной способностью (ЗС) обладают La,Mn-содержащие покрытия. Первые локальные очаги коррозии появились через 30 ч испытаний. Магниевые образцы с хроматным покрытием начинают корродировать после 20 ч экспозиции под солевыми каплями. Следует обратить внимание, что первые локальные очаги коррозии на магниевой основе без защитного покрытия появляются уже через 0,5 ч коррозионных испытаний.

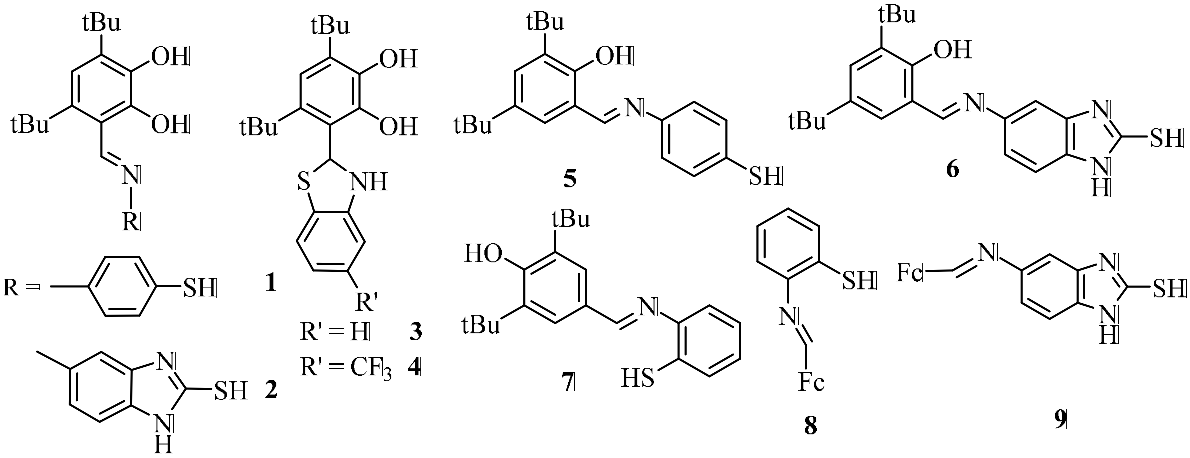
Коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов магниевого сплава МА2-1 с адгезионными покрытиями, окрашенных полиэфирной порошковой краской показали, что разработанные покрытия по ЗС удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку глубина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2 мм после 240 часов испытаний камере соляного тумана.

Установлено, что прочность сцепления у образцов с лантан-, марганецсодержащими конверсионными покрытиями больше, чем у образца с хроматным покрытием: 13,65 против 13,15 МПа. Следует отметить, что снижение адгезии (%) после 240 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана у данных покрытий составляет 18,1 и 20,8% соответственно.

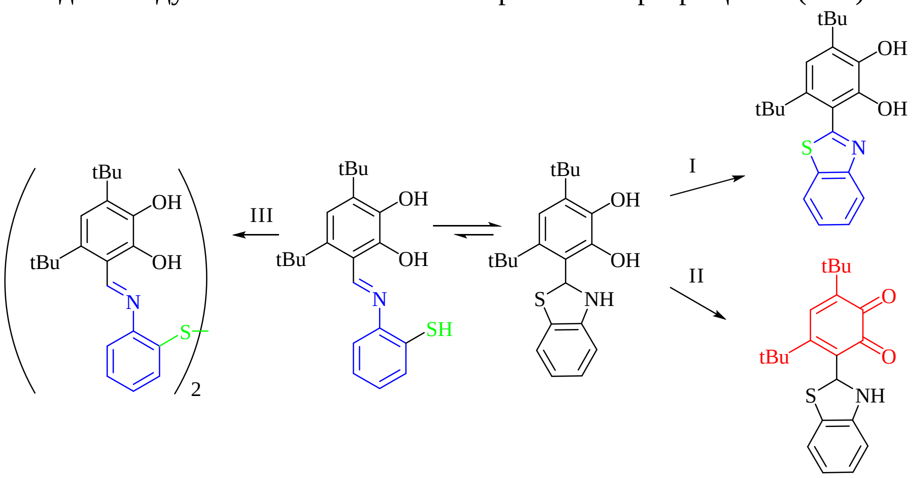
РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ПИРОКАТЕХИНОВЫМИ, ФЕНОЛЬНЫМИ И ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Смолянинов И.В.[1]
[1]ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
thiophen@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические превращения серии оснований Шиффа 1-9, сочетающих несколько редокс-активных фрагментов: пирокатехиновый, фенольный, ферроценильный с тиофенольной или меркаптобензимидазольной группами.



Предполагаемый механизм электроокисления соединений 1,2,5,6 включает две стадии, сопровождающиеся окислением тиольной группы с последующим образованием соответствующих дисульфидов. Для соединений 3,4 и 7 возникает двойственность описании наблюдаемых электрохимических стадий ввиду наличия нескольких направлений превращений (I-III).



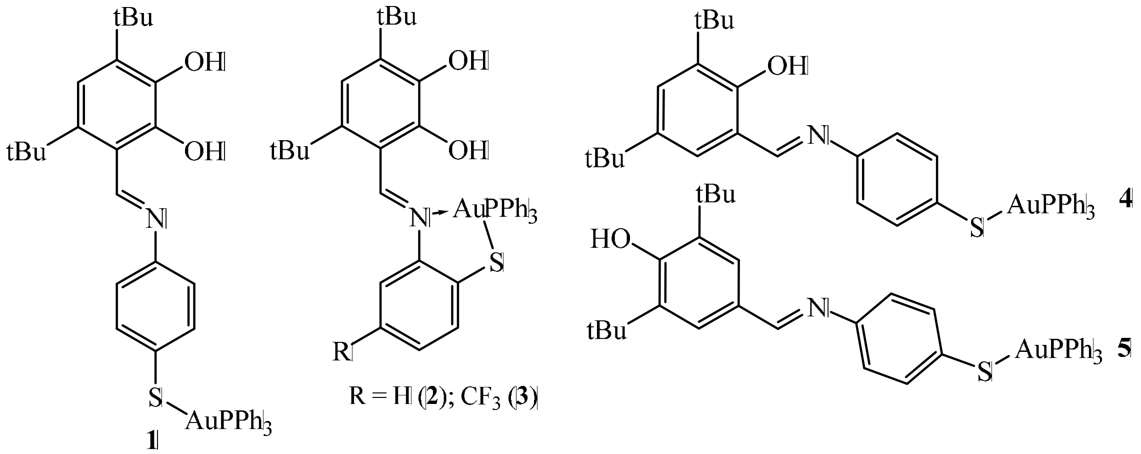
Анализ продуктов исчерпывающего электролиза при потенциале окисления первого анодного пика, а также проведенные квантово-химические расчеты подтверждают окисление бензотиазолиновой до бензотиазола. В случае соединений 8 и 9 первоначальная электрохимическая активация ферроценильной группы индуцирует протекание последующей внутримолекулярной циклизации и формирование 2-ферроценилбензотиазола или окисление тиола до дисульфида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-29-08003)

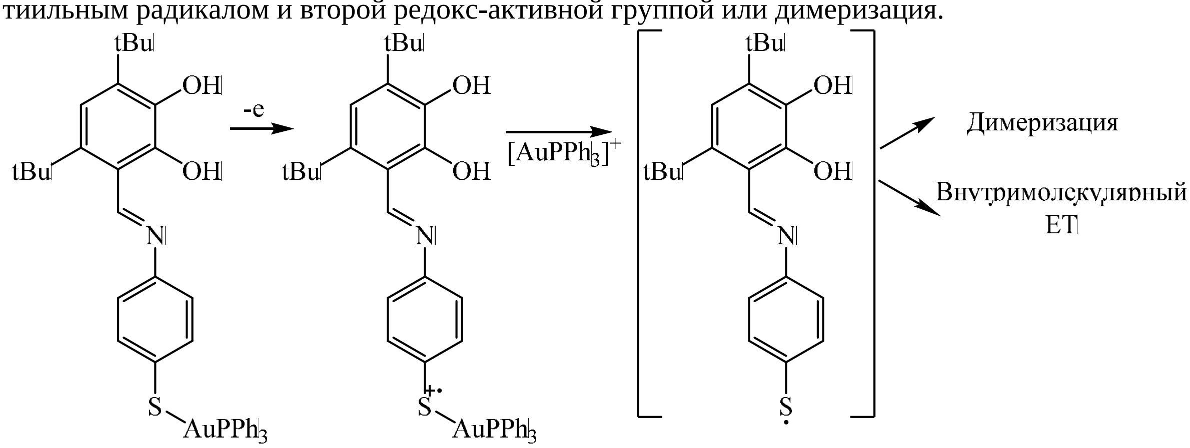
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Au(I) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Смолянинов И.В.[1], Охлобыстин А.О.[1], Бурмистрова Д.А.[1]
[1]ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
thiophen@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические превращения новых комплексов золота(I) 1-5: $LSAu(I)PPh_3$, содержащих редокс-активные основания Шиффа.



Для исследуемых соединений характерно наличие двух редокс-активных центров: атом серы, связанный с ионом Au(I) и фрагмент пространственно-затрудненного пирокатехина, фенола. В анодной области развертки потенциала для соединений 1-5 наблюдается три последовательных пика окисления. Первый необратимый редокс-переход при 0.77 – 0.96В отвечает окислению координированного тиолат-аниона, что хорошо согласуется с литературными данными. Необратимость процесса окисления указывает на протекание следующей химической стадии: декоординации катиона $[AuPPh_3]^+$. В результате формирующийся тиильный радикал может участвовать в двух параллельно протекающих реакциях: внутримолекулярный перенос электрона между тиильным радикалом и второй редокс-активной группой или димеризация.



Возможность внутримолекулярного переноса электрона обуславливает формирование относительно устойчивых интермедиатов, квазиобратимые пики окисления которых наблюдаются при 1.00 – 1.18В. Третий редокс-переход, фиксируемый при 1.60 – 1.67В характеризует окисление формирующегося дисульфида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-29-08003)

ОСОБЕННОСТИ АНОДИРОВАНИЯ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ Nb

Степанова К.В., Яковлева Н.М., Шульга А.М., Кокатев А.Н.
Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
lady.cristin4ik@yandex.ru

Установлено [1], что анодирование при постоянной плотности тока j_a= 0.10-0.20 мА/см^2 вызывает формирование на поверхности частиц спеченного порошка (СП) оксидной пленки Nb_2O_5 с регулярно-пористым слоем, прилежащим к металлу, поверх которого располагается кристаллический микроконусный оксидный слой. Микроконусы g-Nb_2O_5 (высота до 0.6 мкм, эффективный диаметр основания до 2 мкм) состоят из разветвленных волокон диаметром ~18-30 нм, смыкающихся на вершине.

В данной работе были изучены особенности роста микроконусных структур Nb_2O_5 в условиях вольтстатического анодирования спеченных порошков ниобия во фторсодержащем электролите 1 М H_2SO_4 + 1% HF. Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка (СП) Nb с удельной поверхностью $S_{уд}$=800 см^2/г. Анодирование проводилось при варьировании напряжения (U_a) и времени анодирования (t). Величина U_a выбиралась в соответствии со значениями стационарного напряжения гальваностатического роста [1]). Подробно методика анодирования описана в работах [1,2]. Морфология поверхности анодных оксидных пленок (АОП) до и после анодирования изучалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе Солвер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия).

Показано, что ход кривых j_a(t) для всех использованных значений U_a типичен для формирования самоорганизованной наноструктурированной АОП. АСМ исследования образцов, полученных анодированием при U_a = 60 В, показали, что после 1 часа на поверхности образуется совокупность микроконусов с размерами оснований в диапазоне d_o=1.1–1.9 мкм и высотой h= 0.6–1.2 мкм. Микроконусы при этом состоят из многослойных наноразмерных размером от 80–130 нм. Увеличение времени анодирования до двух часов (рис.1) приводит к увеличению количества проявившихся на поверхности микроконусов (d_o=1.1–1.7 мкм, h=0.6–1.4 мкм) за счет растворения аморфной компоненты АОП. После анодирования при 70 В (t=1 ч) на поверхности наблюдается неоднородный микроконусный слой: значение d_o в диапазоне от 0.7 до 1.4 мкм, h=0.6–1.8 мкм. Высокая площадь поверхности, морфологическая регулярность, а также кристаллическая атомная структура делает их привлекательными для различных применений, таких как биомедицина, создание поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также использование в качестве фотоанодов в сенсибилизированных красителем солнечных элементах.

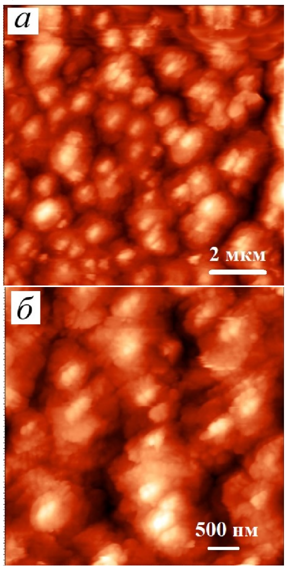


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности СП Nb, анодированного в 1 М H_2SO_4 + 1% HF при напряжении U_a=60 В в течение 2 часов (а, б) при разных увеличениях.

1. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. №1. Р. 124.
2. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Уч. зап. ПетрГУ. Сер. Естественные и технические науки. 2015. Т. 147. № 2. С. 81.

ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС В БЛОЧНО-СЛОЕВОМ СЛОЖНОМ ОКСИДЕ $BaLaIn_{0.5}Y_{0.5}O_4$

Тарасова Н.А.[1,2], Галишева А.О.[1], Черемисина П.В.[1], Абакумова Е.В.[1], Федорова И.С.[1], Анимица И.Е.[1,2]
[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
Natalia.Tarasova@urfu.ru

На сегодняшний день, активно изучаются материалы, способные к транспорту протонов в области средних температур (500 − 700 °C), поскольку они могут быть использованы в качестве электролита твердооксидных топливных элементов. Большинство известных протонных проводников обладают структурой перовскита или производной от нее. Возможность переноса протона в таких соединениях обусловлена присутствием в их структуре вакансий кислорода, которые могут быть заполнены кислородом, пришедшим от молекулы воды газовой фазы при гидратации. Концентрация протонов определяется концентрацией вакансий кислорода и не превышает 10 − 15 мол % на формульную единицу перовскита ABO_3. Соответственно, поиск и исследование соединений, способных к поглощению бóльших концентраций протонов, является актуальной задачей.

В последние годы появились работы, описывающие соединения $AA'BO_4$ с блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера не только как кислородно-ионные, но и как протонные проводники. Структура $BaLaInO_4$ может быть описана чередованием солевых [Ba, LaO] и перовскитных $[Ba_{3/4}La_{1/4}InO_3]$ слоев. Показано, что данное соединение способно к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы (0.62 моль воды на формульную единицу), то есть, даже в отсутствие в структуре вакансий кислорода происходит встраивание гидроксо-групп в солевые слои [Ba, LaO]. Данный процесс сопровождается повышением координационного числа части атомов Ba/La с 9 до 12.

Кроме того, было показано, что, как акцепторное, так и донорное допирование катионных подрешеток приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости вплоть до ~ 1.5 порядка величины. Однако, эти типы допирования сопровождаются изменением как геометрических размеров элементарных ячеек, так и концентрации кислородных дефектов. Соответственно, выявить эффекты влияния двух различных факторов (геометрического и концентрации дефектов) не представляется возможным.

В настоящей работе было впервые выполнено изовалентное допирование $Y^{3+} \rightarrow In^{3+}$ в слоистом перовските $BaLaInO_4$, и выявлено его влияние на структурные характеристики, гидратацию, кислородно-ионный и протонный транспорт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-73-10009)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Ba_{1+x}La_{1-x}In_{0.5}Y_{0.5}O_4$ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА

Тарасова Н.А.[1,2], Галишева А.О.[1], Черемисина П.В.[1], Абакумова Е.В.[1], Федорова И.С.[1], Анимица И.Е.[1,2]

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

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Natalia.Tarasova@urfu.ru

Новый структурный тип, производный от структуры перовскита, был впервые описан С.Н. Раддлсденом и П. Поппером в 1957 г. Эта слоистая структура может быть выражена общей формулой $AX(A'BX_3)_n$, где A, A′ и B – катионы, X – анион, а n – количество слоев октаэдров в перовскитном блоке $[A/A'BX_3]$, разделенных слоями [A/A′X]. В однослойных фазах Раддлесдена-Поппера $AA'BX_4$ (n = 1) катионы A и A′ занимают одну кристаллографическую позицию в блочном слое и имеют координационное число к.ч. = 9. В случае, когда A и A′ один и тот же катион, общая формула может быть записана как A_2BX_4, и такие соединения относятся к структуре типа K_2NiF_4. Катионы B расположены в анионных октаэдрах $[BX_6]$ (к.ч. = 6).

Соединения, обладающие структурой Раддлсдена-Поппера, характеризуются различными физическими свойствами в зависимости от природы входящих в их состав элементов. Такие соединения могут быть использованы в качестве сверхпроводников, магнитных и электродных материалов. В последние десятилетия значительно увеличилось количество исследований, посвященных изучению материалов, пригодных для использования в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в связи с необходимостью создания эффективных и экологически чистых источников энергии. В качестве электролитических материалов могут использоваться кислород-ионные и протонные проводники. Использование протонных проводников в ТОТЭ по сравнению с кислородно-ионными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочих температуры и повышение эффективности ТОТЭ. Поэтому поиск и исследование новых высокопроводящих протонных проводников является одной из важных задач химического материаловедения.

Одним из перспективных представителей семейства однослойных блочно-слоевых структур $AA'BX_4$ является состав $BaLaInO_4$. Уникальная возможность катионов In^{3+} адаптировать разные координационные числа позволяет реализовать In-содержащим сложным оксидам различные кристаллические структуры. Например, известны ионные проводники со структурой перовскита и браунмиллерита на основе Ba-допированного $LaInO_3$ и $Ba_2In_2O_5$ соответственно. Возможность протонного транспорта в $BaLaInO_4$ и соединениях на его основе была описана нами ранее. Доказано, что допирование катионных подрешеток в $BaLaInO_4$ приводит к значительному (до ~ 1.5 порядка) увеличению значений протонной проводимости. Однако фундаментальные закономерности переноса протона, в том числе, влияние природы допанта на величину протонной проводимости, в блочно-слоевых структурах еще не установлены.

В настоящей работе мы продолжили изучение влияния допирования на процессы гидратации соединения $BaLaInO_4$. Методом твердофазного синтеза получены новые сложные оксиды $Ba_{1+x}La_{1-x}In_{0.5}Y_{0.5}O_4$, исследованы их процессы гидратации и электрические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-73-10009)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

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

Производство H_2SO_4 термохимическим методом наносит большой вред окружающей среде, несмотря на значительное совершенствование процесса очистки отходящих газов от SO_3 и SO_2.

Получение раствора NaOH и раствора H_2SO_4 методом мембранного электролиза раствора Na_2SO_4 рассмотрено в [1]. Метод не получил должного промышленного применения несмотря на наличие крупных природных источников Na_2SO_4 либо сульфат-содержащих минералов. Одна из причин - высокие требования к степени очистки Na_2SO_4 от посторонних веществ с целью предотвращения сокращения срока службы мембран и электродов [2].

Получение NaOH в катодном пространстве методом мембранного электролиза является отлаженным процессом. Однако синтезу в анодном пространстве раствора H_2SO_4 путем разложения раствора Na_2SO_4 методом мембранного электролиза уделено недостаточно внимания. Используя двухкамерный электролизер с катионобменной мембраной, в анодном пространстве был получен раствор, содержащий H_2SO_4 и Na_2SO_4. Выход по току щелочи и кислоты равен 70-80%, а концентрация продуктов 100-150 г/л [1]. Но этот метод будет непригодным в тех случаях, когда требуется получить чистый раствор H_2SO_4.

При использовании анионообменной мембраны можно получить чистый раствор H_2SO_4, однако, концентрация раствора H_2SO_4 в 100-150 г/л недостаточна для многих производств, а повышение ее концентрации путем упаривания требует больших энергозатрат.

Повышение концентрации H_2SO_4 в анодном пространстве связано с процессом миграции SO_4^{2-} через анионообменную мембрану. Основным конкурирующим процессом является миграция высоко подвижных H^+ через анионообменную мембрану навстречу SO_4^{2-}. Из-за недостаточной селективности анионообменной мембраны к H^+ доля тока, переносимая H^+ через анионообменную мембрану, увеличивается с ростом концентрации H_2SO_4 в анодном пространстве. Соответственно уменьшается доля тока, переносимая SO_4^{2-}, поскольку сумма всех долей токов, переносимых всеми ионами через анионообменную мембрану, равна 1. Ранее экспериментально было установлено, что доля тока, переносимая SO_4^{2-} через анионообменную мембрану марки МА-40 уменьшается с 0,5 до 0,2 при увеличении концентрации H_2SO_4 в анолите с 0,25 н до 4,25 н [3]. Поскольку доля тока, переносимая SO_4^{2-} еще далека от нуля, то имеет смысл исследовать возможность получения более концентрированных растворов H_2SO_4 в анолите, несмотря на то, что уже весьма вероятно, что данная доля тока будет менее 0,2.

Электролиз в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной марки МА-41ИЛ показал, что при использовании в качестве католита и анолита раствора H_2SO_4 с концентрацией 608 г/л доля тока, переносимая SO_4^{2-}, найденная методом Гитторфа, равна около 3%. При использовании в качестве католита раствора H_2SO_4 с концентрацией 544 г/л, а в качестве анолита раствора H_2SO_4 с концентрацией 649 г/л доля тока, переносимая SO_4^{2-}, приближается к нулю. Это связано с противоположным действием градиента концентрации по H_2SO_4 по отношению к миграции SO_4^{2-}.

Для повышения эффективности процесса предлагается использовать трех- и более камерный электролизер с несколькими ионообменными мембранами.

В случае, если затраты на концентрирование раствора H_2SO_4 второстепенны, а первостепенным является скорость получения раствора H_2SO_4, то стоит рассмотреть соответствующее модифицирование электродиализного аппарата, работающего по принципу обессоливания соленой воды, который содержит сотни мембранных камер. В этом случае, при большом требуемом напряжении (сотни вольт), ток, попускаемый через электродиализатор, будет мал и будет составлять от единиц до пары десятков ампер, следовательно, газообразование на электродах будет мало, в отличие от трехкамерного электролизера с рабочим напряжением до 5-10 В, но с токовой нагрузкой в несколько тысяч ампер.

Выводы

1. Как и предполагалось, эффективность получения концентрированного раствора H_2SO_4 методом мембранного электролиза весьма низкая.
2. Предложены способы повышения эффективности рассматриваемого процесса.

Литература

1. Промышленный мембранный электролиз / Л.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М.: Химия, 1989. 240 с.
2. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. - М.: Химия, 1985. 256 с.
3. Тураев Д.Ю. Применение мембранного электролиза для регенерации и утилизации растворов на основе соединений хрома. Дисс…канд. техн. наук. Москва, 2002, с.159.

НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ И ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И СПОСОБЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

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

В гальваническом производстве рекомендуется придерживаться следующей предпочтительной последовательности обработки отработанных растворов и промывных вод: регенерация, рекуперация, утилизация и обезвреживание. При наличии обоснованных причин невозможности проведения, например, регенерации, приступают к исследованию возможности проведения следующей ступени - рекуперации и т.д.

Методы обработки отработанных растворов и промывных вод тоже можно расположить в следующей предпочтительной последовательности: физические методы концентрирования растворов, мембранный электролиз, безмембранный электролиз, реагентный метод с фильтрованием, ионообменнный метод. Рассмотрим обработку промывной воды. Вынос компонентов электролита из технологической ванны уменьшается с помощью ванн улавливания, содержимое которых можно вернуть в технологическую ванну как за счет концентрирования из-за испарения воды в ванне улавливания, так и за счет испарения воды в самой технологической ванне. Далее с помощью мембранного электролиза в технологическую ванну можно вернуть основные компоненты в виде соответствующих концентратов. Безмембранным электролизом осуществляется дальнейшая очистка промывной воды в направлении утилизации или обезвреживания, реже рекуперации. Последующая реагентная обработка совместно с фильтрацией удаляет из промывной воды ионы тяжелых металлов в большинстве случаев до норм ПДК. Ионообменный метод с помощью ионообменных смол завершает очистку промывной воды до такой степени чистоты, что ее можно повторно использовать в гальваническом производстве.

При использовании одного и того же метода обработки технологических растворов и промывных вод рекомендуется придерживаться способа, обеспечивающего минимизацию отходов.

Cr(VI) содержащие растворы. Регенерация электролита хромирования за счет удаления вредных примесей селективными реагентами. Регенерация прочих растворов - реагентная нейтрализация щелочью с последующей фильтрацией и мембранным электролизом. Очистка промывной воды для электролита хромирования высокоэффективным реагентом, не содержащим таких элементов как сера или железо. Аналогично для пассивации, но при контроле pH. Для остальных растворов - рекомендуется этот же реагент с добавлением нейтрализующих реагентов, в том числе химикатов для осаждения SO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

CN^- содержащие растворы. Безмембранный электролиз для обезвреживания цианид ионов и рекуперации ионов драгоценных (серебро, золото), особо токсичных (кадмий) и токсичных (медь, цинк) металлов. Мембранный электролиз для удаления ионов щелочных металлов можно использовать только после завершения процесса обезвреживания цианид-ионов и удаления ионов тяжелых металлов.

Прочие растворы и электролиты, содержащие ионы тяжелых и цветных металлов. Мембранный электролиз является предпочтительным и универсальным для всех растворов, преимущественно в области регенерации, рекуперации и утилизации. Безмембранный электролиз имеет ограничения в области регенерации и рекуперации растворов, содержащих Cl^-, NO_3^-, Fe^{3+}, Cr(VI), $S_2O_8^{2-}$ и др. аналогичных соединений. Некоторые из этих ограничений снимаются сочетанием с реагентным методом. Основное использование безмембранного электролиза - утилизация и обезвреживание. Одно из преимуществ реагентного метода - скорость процесса, ионного обмена - высокая степень очистки предварительно очищенной воды.

СИНТЕЗ Pt/Mo_2C КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ханин Д.А.[1], Кузнецов В.В.[2], Волков М.А.[3], Подловченко Б.И.[4]

[1]НИЯУ "МИФИ", Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[3] ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[4]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
cska8lover@yandex.ru

Для снижения стоимости катализаторов реакции выделения водорода можно использовать композиты, в которых наночастицы платины нанесены на поверхность карбидов переходных элементов [1], и, в частности, Mo2C [2].

В работе представлен метод синтеза Pt/Mo_2C катализаторов реакции электрохимического выделения водорода по окислительно-восстановительной реакции между Mo_2C и тетрахлороплатинитом(II) калия в растворе.

Полученное бестоковое осаждение платины на поверхность Mo_2C/GC-электродов может быть представлено в виде полуреакций:

$[PtCl_4]^{2-} + 2\,e \quad Pt + 4\,Cl^-$, $2\,MoO_3 + C + 12\,H^+ + 12\,e \quad Mo_2C + 6\,H_2O$.

Были построены потенциодинамические поляризационные кривые выделения водорода на Pt(Mo_2C)/GC-катодах (рис. 1), которые показывают, что модифицирование карбидов молибдена платиной существенно увеличивает их каталитические свойства в реакции выделения водорода.

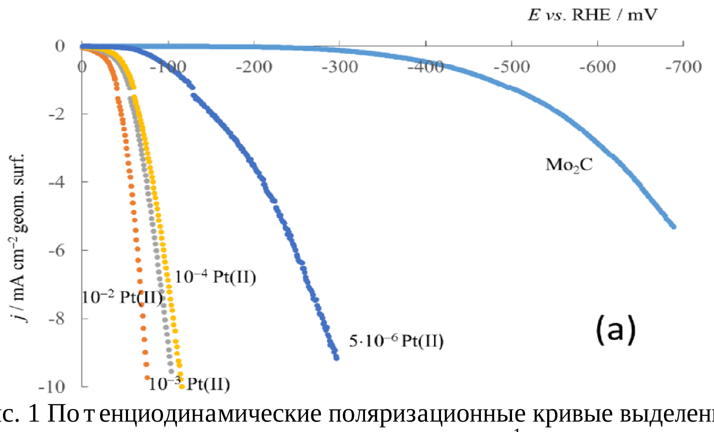


Рис. 1 Потенциодинамические поляризационные кривые выделения водорода на Pt(Mo_2C)/GC-катодах в 0,5 М растворе H_2SO_4. Скорость развертки v = 1 мВ $с^{-1}$.

Таким образом, Pt(Mo_2C)/GC-электроды были приготовлены по окислительно-восстановительной реакции между карбидами молибдена и раствором, содержащим тетрахлороплатинит калия и продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода в 0.5 М H_2SO_4.

Список литературы:

1. Michalsky R., Zhang Y.-J., Peterson A.A. Trends in the Hydrogen Evolution Activity of Metal Carbide Catalysts // ACS Catal. 2014. V. 4(5). P. 1274–1278.
2. Gao Q., Zhang W., Shi Zh., Yang L., Tang Y., Structural Design and Electronic Modulation of Transition-Metal-Carbide Electrocatalysts toward Efficient Hydrogen Evolution // Adv. Mater. 2019. V. 31(2). P. 3010-3013.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМЕ Sr-Ho-Fe-O

Чекушина Я.В., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
yanachv@mail.ru

Важным вопросом современного мира остается оптимизация работы электрохимических устройств. Основной проблемой является поиск и внедрение в электрохимический процесс новых катодных материалов с улучшенными свойствами, которые смогут повысить производительность топливных элементов. В качестве перспективных материалов для катодов топливных элементов рассматриваются перовскитоподобные сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов.

Поэтому целью данной работы является изучение области гомогенности, кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в системе Sr-Ho-Fe-O.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Йодометрическое титрование для установления кислородной нестехиометрии образцов проводили при 25°C.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в системе Sr-Ho-Fe-O при 1100°C на воздухе существует единственный тип твердых растворов $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$.

Установлены области гомогенности твердых растворов $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$ ($0.1 \le x \le 0.2$ и $0.9 \le x \le 1.0$), методом рентгеновской порошковой дифракции изучена их кристаллическая структура.

На рисунке 1 в качестве примера представлена рентгенограмма (a) и структурная модель элементарной ячейки (b) образца $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

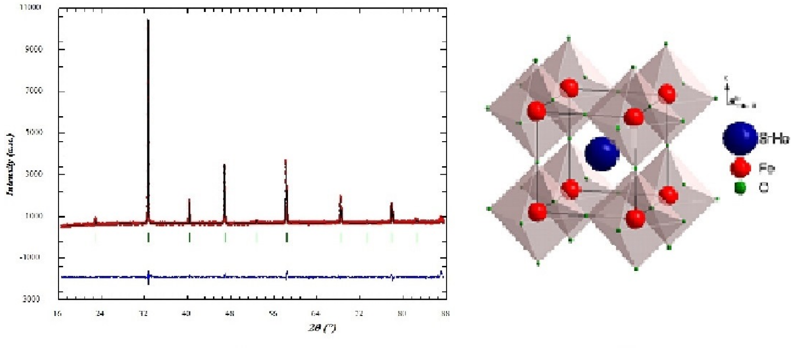


Рисунок 1 - Рентгенограмма, обработанная по методу Ритвелда (a), структурная модель элементарной ячейки (b) $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$

Для исследования фазового равновесия было синтезировано более 24 образцов. По результатам рентгеновского анализа всех образцов была проведена триангуляция изобарно-изотермического разреза системы состава Sr-Ho-Fe-O.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИОННЫХ ПОР И НДС ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВОДОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ. 1. ЦИЛИНДРИЧЕСКАЯ ПОРА И ВЕКТОРНЫЕ ФУНКЦИИ

Чуканов А.Н., Терёшин В.А.
ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула, Россия alexchukanov@yandex.ru

Используя аналогию поля напряжений у поры и поля скоростей при обтекании твёрдого тела идеальной жидкостью [1-3] авторы разработали алгоритм описания напряжённо-деформированного состояния (НДС) путём расчёта компонент тензора напряжений (КТН) и описания зон пластичности (ЗП) у пор различной морфологии. Это позволило формализовать эволюцию ЗП [4]. Алгоритм имел ряд ограничений. Целью данной работы являлось совершенствование разработанного алгоритма [2]. Экспериментальные результаты. Определяли три КТН. Граничные условия имели вид: $\sigma_{xx}n_x + \sigma_{xy}n_y = 0$; $\sigma_{yx}n_x + \sigma_{yy}n_y = 0$, где n_x, n_y - проекции вектора нормали к поверхности поры. Они аналогичны условию на поверхности тела, обтекаемого жидкостью $v_xn_x + v_yn_y = 0$. Длинная цилиндрическая пора. Рассчитывали КТН в нагруженной металлической среде у цилиндрической поры, перпендикулярной нагрузке [1,2]. Для σ_{xx} , σ_{xy} : получили $\sigma_{xx} = 1 + \dfrac{a^2(y^2 - x^2)}{(x^2 + y^2)^2}$; $\sigma_{xy} = \dfrac{-2a^2xy}{(x^2 + y^2)^2}$. Используя условие статики $d\sigma_{yx}/dx + d\sigma_{yy}/dy = 0$ и интегрирование по «y» определили $\sigma_{yy} = f(x) + \dfrac{a^2(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$. Формулы для σ_{xx} , σ_{xy} удовлетворяли условиям статики и условиям напряжений на поверхности поры ($x\sigma_{xx} + y\sigma_{xy} = 0$; $x\sigma_{yx} + y\sigma_{yy} = 0$). Использовали функции φ и ψ - аналоги функций потенциала и тока при обтекании жидкостью твёрдого цилиндра [1]. Для цилиндрической поры они имели вид $\varphi = x\left|1 + \dfrac{a^2}{x^2 + y^2}\right|$; $\psi = y\left|1 - \dfrac{a^2}{x^2 + y^2}\right|$. Сопоставление σ_{xx}, σ_{xy} с решением Кирша для сквозного отверстия в пластине выявило соответствие для точек у поверхности поры ($x^2 + y^2 - a^2 << a^2$). Для более удалённых точек имелись ограничения. Векторные функции. Для совершенствования [2] ввели понятия вектора S и поля вектора S. КТН являлись его проекциями $S_x = \sigma_{xx}$, $S_y = \sigma_{xy}$. Условия div S = 0 и rot S = 0 привели к выводу о равенстве нулю лаплассиана S (Δ S = 0). По аналогии [1,2] использовали функции φ и ψ. Выражение для σ_{xx}: $\sigma_{xx} = 1 + \dfrac{By}{x^2 + y^2} + C\dfrac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2}$. позволило определить σ_{xy}: $\sigma_{xy} = \dfrac{-Bx}{x^2 + y^2} - \dfrac{2Cxy}{(x^2 + y^2)^2}$. Объединив σ_{yx} с условием статики $d\sigma_{yx}/dx + d\sigma_{yy}/dy = 0$ определили величину σ_{yy}: $\sigma_{yy} = \dfrac{-By}{x^2 + y^2} + C\dfrac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} + f(x)$. После конкретизации краевых условий формулы для σ_{ik} имели вид: $\sigma_{xx} = 1 + \dfrac{ay}{a^2 + x^2} + a^2\dfrac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2}$; $\sigma_{xy} = \dfrac{-ax}{a^2 + x^2} - \dfrac{2a^2xy}{(x^2 + y^2)^2}$; $\sigma_{yy} = -\dfrac{2ax}{a^2 + x^2} + \dfrac{ay}{x^2 + y^2} + a^2\dfrac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2}$.

Выводы. Полученные выражения позволили уточнить результаты расчёта σ_{ik}.

Список литературы:

1. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // Чебышёвский сборник. - 2020. - Т. 21. - Вып. 4 (76). - С. 376 - 389.
2. Чуканов А.Н., Терешин В.А. // «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов»: Сб. научн. статей МНТК (18.09.2020 г.); Курск, ЮЗГУ: 2020. - С. 241-244.
3. Чуканов А.Н., Терёшин В.А. // «Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия: современные проблемы, приложения и проблемы истории». Матер. XVIII МК - 23-26.09.20.-Тула, ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2020.- С. 459-463.
4. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Гвоздев А.Е. и др // Заготовительные производства в машиностроении.- 2020. - Т. 18. - №3.- С. 130-136.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИОННЫХ ПОР И НДС ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВОДОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ. 2. СФЕРИЧЕСКАЯ И ЛИНЗООБРАЗНАЯ ПОРЫ

Чуканов А.Н., Терёшин В.А.
ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула, Россия alexchukanov@yandex.ru

Алгоритм [1] расчёта НДС и компонент тензора напряжений (КТН) у цилиндрической поры подтвердил свою целесообразность для часто встречающихся в сталях пор. Целью данной работы являлось совершенствование алгоритма [2] для сферической и линзообразной пор. Сферическая пора. Для расчёта КТН у сферической поры применили цилиндрическую систему координат (z и ρ). Использовали вектор S, проекции которого $S_z = \sigma_{zz}$ и $S_\rho = \sigma_{z\rho}$. Так как для S тождественно равны нулю и дивергенция, и ротор, то равен нулю и лапласиан скалярной функции – проекции вектора S. В анализируемом трёхмерном случае одна из трёх координат - циклическая и не участвует в уравнениях. При равенстве нулю ротора и дивергенции S(z,ρ), функция S_z является гармонической, а функция S_ρ таковой быть не может. Поэтому, записали $\Delta S_z = 0$, $\Delta S_\rho \neq 0$. С учётом этого, вычисления КТН начали с $\sigma_{zz} = S_z$. Получили $\sigma_{zz} = 1 + \frac{a^3}{2}\frac{\rho^2 - 2z^2}{(z^2+\rho^2)^{\frac{5}{2}}}$; $\sigma_{z\rho} = -\frac{3a^3}{2}\frac{z\rho}{(z^2+\rho^2)^{\frac{5}{2}}}$. $\sigma_{\rho\rho}$ $\sigma_{z\rho} = -\frac{3Dz\rho}{(z^2+\rho^2)^{\frac{5}{2}}}$. $\sigma_{\rho\rho}$ определили, интегрируя по ρ уравнение $\rho\sigma_{\rho\rho} = \int \int 3D\rho^2 \frac{\rho^2 - 4z^2}{(z^2+\rho^2)^{\frac{7}{2}}} d\rho + f(z)$, полученное подстановкой $\sigma_{z\rho}$ в условие статики. Для диапазона малых z (z < a/2) получили выражение $\sigma_{\rho\rho} = \frac{3a}{4\rho}\left|1 - \frac{a^2}{\rho^2}\right| + \frac{45}{16}\frac{a^3 z^2}{\rho^5}$. Для диапазона z > a/2 - $\sigma_{\rho\rho} = \frac{1{,}44a}{\rho} - \frac{2a^3\rho^2}{(\rho^2+z^2)^{\frac{5}{2}}} - \frac{a^3\rho^4}{2z^2(\rho^2+z^2)^{\frac{5}{2}}}$.
Анализ характерных точек у поверхности пор ($\sigma_{zz} = 1$, $\sigma_{\rho\rho} = -\sigma_{z\rho} = \sigma_{zz} = ¾$) выявил зону с очень высокой интенсивностью σ_i напряжений [3]. σ_i считали равной второму инварианту девиатора напряжений и определяли комбинацией σ_{ik}
$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\sigma_{zz} - \sigma_{\rho\rho})^2 + \sigma_{\rho\rho}^2 + \sigma_{zz}^2 + 6\sigma_{z\rho}^2\right]^{\frac{1}{2}}$. В рассмотренных точках интенсивность σ_i определили равной 1,5. В этой области возможен переход материала в состояние пластичности (формирование зон пластичности (ЗП)).
Линзообразная пора. Разработку методики продолжили для поры в форме симметричной сферической линзы, вдоль главной оси симметрии которой действует внешнее напряжение $\sigma_н$. Применили алгоритм, полученный для сферической поры. Ввиду сложности единого описания КТН у пор различной морфологии для разных частей пространства у поры-линзы выявили отличительные особенности и разработали два типа решений: группы формул I и II. Формулы группы I действенны для точек наблюдения у кромки линзы. Формулы группы II - для точек, достаточно удалённых от кромки. Вклад решений I и II в окончательные выражения для σ_{zz} и $\sigma_{z\rho}$ учитывали введением переходной функции η(z). Для расчёта величины $\sigma_{\rho\rho}$ использовали частные решения. Выводы. Показана сложность обобщенного описания КТН поля напряжений у пор различной морфологии. Разрыв непрерывности в точках кромки поры-линзы потребовал отдельного рассмотрения нескольких областей около неё.

Список литературы:
1. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // Чебышёвский сборник. - 2020. - Т. 21. - Вып. 4 (76). - С. 376 - 389.
2. Чуканов А.Н., Яковенко А.А., Цой Е.В., Терёшин В.А., Моденов М.Ю. // «Актуальные проблемы метода акустической эмиссии (АПМАЭ-2021)», Сб. матер. Всеросс. конф. с межд. уч. (13-16.04.2021; Санкт-Петербург): Свен, С. 113-114.
3. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // «Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия: современные проблемы, приложения и проблемы истории». - Матер. XIX Межд. конф., Тула, (18-22.05.2021 г.)- Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, - С.395-399.

СЕРОВОДОРОД И СЕРА В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ДИГИДРОНАФТАЛИНА В ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Шинкарь Е.В., Вахромова Н.А., Сенкевич М.А., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Эффективность электросинтеза обусловлена одностадийностью реакции, низким потреблением энергии и отсутствием катализаторов в отличие от традиционных методов [1]. В настоящее время наибольший интерес вызывают синтетические подходы, направленные на повышение экологической безопасности процесса, что обеспечивается при электрохимическом способе получения соединений с использованием электрона как чистого реагента [2].

Ранее нами была успешно проведена S-функционализация моноядерных ароматических и алициклических C_5-C_8 углеводородов в условиях анодной активации H_2S до катион-радикала в присутствии серы при комнатной температуре. Трехкомпонентный синтез в CH_2Cl_2 оказался целесообразным для образования ди-, три- и тетрасульфидов наряду с продуктами тиолирования органических соединений [3]. В связи с этим, целью работы явилось изучение превращений 1,2-нафталина с H_2S и S_8, введение которой в реакционную смесь способствует повышению скорости генерирования тиильных радикалов из молекулы сероводорода и формированию полисульфидных радикалов:

$$H_2S \xrightarrow[-e^-,\ -H^+]{\text{Pt-anode}} HS^{\cdot} \xrightarrow{S_8} HS_n^{\cdot}$$

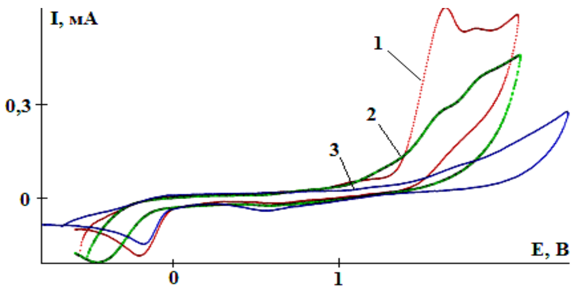


Рис. ЦВА окисления: 1 – 1,2-дигидронафталина; 2 – продуктов реакции 1,2-дигидронафталина с H_2S (90 мин); 3 – фоновой соли (CH_3CN, Pt-анод (70мм²), Ag/AgCl в нас. KCl, n-Bu_4NClO_4)

Электролиз смеси 1,2-дигидронафталина с H_2S в CH_2Cl_2 проводили 90 мин при потенциале окисления реагента (1,7 В) в аноэробных условиях и мольном соотношение субстрат/реагент= 1:5 (рис.). На первой стадии реакции присоединения тиильного радикала к 1,2-дигидронафталину по кратной связи алицикла образуется тиол (12,9%), который окисляется при потенциале электролиза до симметричного дисульфида (22,7%). Наряду с данными продуктами реакции получены трисульфиды (37,5%).

Результаты компьютерного прогнозирования потенциальной биологической активности (БА) полученных серопроизводных 1,2-дигидронафталина с помощью программы PASS свидетельствуют о более высокой БА дисульфидов (противоопухолевая (рак молочной железы) (92,0%), лечение фобических расстройств (83,2%) по сравнению с тиолами (стимулятор функции почек (80%)).

1. Fron-tana-Uribe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. // Green Chem. 2010. V. 12. I. 12. P. 2099.
2. Moiseev I. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. N. 7. P. 616.
3. Берберова Н.Т., Смолянинов И.В., Шинкарь Е.В., Кузьмин В.В., Седики Д.Б., Швецова А.В. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 1. С. 108.

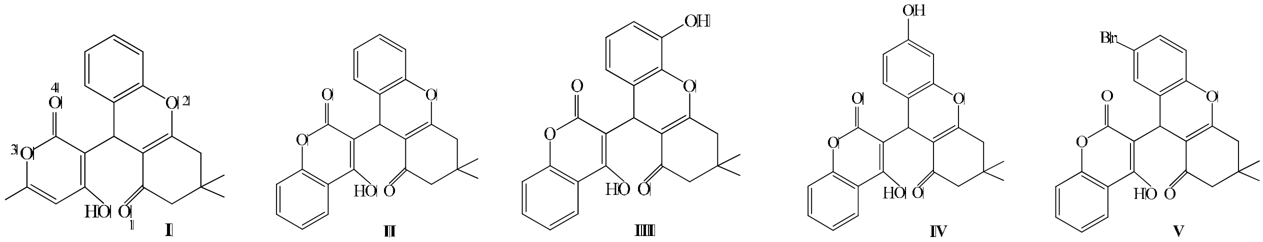
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-29-24001)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КУМАРИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Шинкарь Е. В.[1], Кострицкий А. Ю.[2], Лоцманова В. В., Попова Е. В., Федотова О. В.[2], Бербер継оваН. Т.[1]
[1]ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru
[2]ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

Известно, что кумариновый фрагмент является строительным блоком для большого числа биологически активных соединений. Природные производные кумарина и их синтетические аналоги привлекают особое внимание из-за широкого спектра фармакологических эффектов: противоопухолевое, антикоагулянтное, противовоспалительное, антиоксидантное, анти-ВИЧ и антибактериальное [1]. Универсальность кумаринового каркаса находит применение не только в медицинской химии, но и в агрохимической области, косметической и парфюмерной промышленности [2]. Изучение редокс-характеристик данного класса соединений перспективно ввиду возможности прогнозирования их потенциальной антиоксидантной активности и установления взаимосвязи «структура-свойство».

В работе исследовано электрохимическое поведение полифункционализированных гетероциклических соединений I-V с 2H-1-бензопиран-2-оновым фрагментом, обладающих биологической активностью, методом циклической вольтамперометрии в смеси CH_3CN: CH_2Cl_2 (1:1):



Электрохимический метод анализа на стационарных Pt-электродах (диск d=3,14 мм; пластина S=70 мм^2) позволил оценить редокс-активность соединений в анодной (катодной) области потенциалов. При сравнении со стандартом (ферроценом) определено количество электронов, участвующих в исследуемом Red-Ox процессе. Соединения I-V редокс-инертны в катодной области в диапазоне потенциалов (0÷(-2,0) В). Прямолинейный вид зависимостей $I_{па}=f(v^{1/2})$; $E_{па}=f(v^{1/2})$; $I_{па}=f(C)$, полученных с доверительной вероятностью аппроксимации 0,97÷0,99 для соединений I-V, свидетельствует о том, что лимитирующей стадией окисления соединения является диффузия. ЦВА-кривые окислительных превращений соединений I-V имеют аналогичный вид. Замена метильного заместителя (I) на ароматическое кольцо (II) ведет к смещению потенциала пика анодного в область положительных значений. Наличие в структуре соединений III-V функциональных групп влияет на значения анодных потенциалов: оксигруппа облегчает перенос электрона с молекулы; атом брома в положении 7 (V) заметно затрудняет процесс окисления и смещает анодные пики в положительную область потенциалов.

1. Medina F. G., Marrero J. G., Macías-Alonso M., González M. C., Córdova-Guerrero I., García A. G. and Osegueda-Roblesa S. // J. Natural Product Reports. 2015. V. 32 P. 1472.
2. Annunziata F., Pinna C., Dallavalle S., Tamborini L., Pinto A.. // Int. J. of Research in Pharmac. Sciences. 2020. V. 21. N 13. P. 4618.

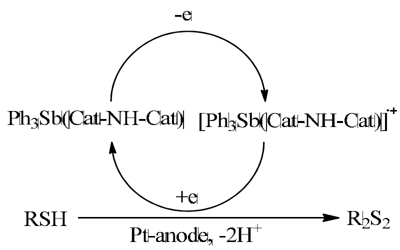
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 20-03-00446а)

РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ – МЕДИАТОРОВ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ ДО ДИСУЛЬФИДОВ

Шинкарь Е.В., Лаврентьев В.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Использование электрохимически генерированных форм соединений приобретает все большее значение для инициирования реакций ввиду мягких условий их проведения в практически замкнутой системе с минимальным количеством медиатора, легкой регенерации его активированной формы на электроде и сокращения энергозатрат. Это позволяет реализовать разнообразные превращения органических соединений в рамках экономичных и экологически чистых синтетических процессов [1]. В последнее время особенное внимание уделяется возможности применения комплексов металлов для синтеза производных органических соединений посредством активации «малых» молекул. Редокс-активность комплексов хрома(III) и никеля (II) с O,O- и S,S-координированными лигандами позволила применить их в качестве медиаторов окисления H_2S в электрохимической реакции тиолирования циклоалканов C_5-C_8 в CH_2Cl_2 при 25°C [2]. Комплексы непереходных металлов Sb(V), Sn(IV) с N,N-бис-(2-гидрокси-ди-3,5-трет-бутилфенил)аминовым лигандом оказались перспективными как медиаторы окисления тиолов до дисульфидов [3].

В работе изучена степень регенерации (ψ) комплексов $[Ph_2Sn(Cat\text{-}N\text{-}SQ)]$ и $[Ph_3Sb(Cat\text{-}NH\text{-}Cat)]$ в реакциях окисления гексантиола I, циклогексантиола II, 4-метокситиофенола III до дисульфидов (рис. 1). Электролиз на Pt-электродах проводили при потенциале окисления комплексов в CH_2Cl_2/0.2M $(n\text{-}Bu_4)NClO_4$ и варьировании времени реакции (рис. 2).



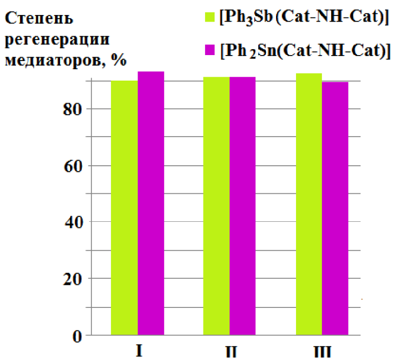


Рис. 1 – Диаграмма зависимости ψ зависимости ψ
комплексов в реакции окисления Cat)] в
тиолов I-III до дисульфидов (1,5 ч)

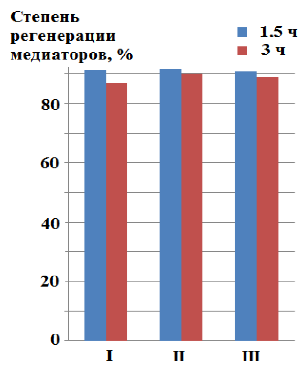


Рис. 2 – Диаграмма
комплекса [Ph_3Sb(Cat-NH-
реакции окисления тиолов I-III
до дисульфидов от времени

Степень регенерация комплексов (1,5 ч электролиза) оказалась достаточно высокой, она практически не зависит от строения тиолов I-III. При увеличении продолжительности электросинтеза (3 ч) степень регенерации комплексов снижалась незначительно (3-5%).

Таким образом, комплексы $[Ph_2Sn(Cat\text{-}N\text{-}SQ)]$ и $[Ph_3Sb(Cat\text{-}NH\text{-}Cat)]$ достаточно перспективны в качестве медиаторов окисления тиолов до дисульфидов.

1. Будникова Ю.Г. Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Моногpаф., М.: ИНФРА-М, 2016. 440 с.
2. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Швецова А.В., Седики Д.Б. // Координационная химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 1-5.
3. Лаврентьев В.А., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Рябухин Ю.И., Берберова Н.Т. // Координационная химия. 2021. Т. 47. № 5. С. 300-306.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-08003 мк

АНОДНАЯ S-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛОДЕКАНА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Шинкарь Е.В., Трушина А.С., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

«Зеленая» химия играет очень важную роль в устойчивом развитии, направленном на сокращение и предотвращение загрязнения окружающей среды, сводя к минимуму опасность и повышая эффективность химических процессов. В последнее время электрохимический метод все более широко применяют для синтеза органических соединений в связи с важным преимуществом − возможностью регулирования редокс-процессов, что обеспечивает быстрое получение чистых продуктов с высоким выходом при снижении негативных отходов [1].

В работе изучены реакции циклодекана с H_2S в условиях электролиза при потенциале его окисления (1,7 В). Циклодекан окисляется в CH_3CN (CH_2Cl_2) при более высоком значении потенциала (>2,4 В). Окислительная активация H_2S через стадию образования нестабильного катион-радикала ведет к генерированию реакционноспособного тиильного радикала при комнатной температуре и атмосферном давлении:

$$H_2S \xrightarrow[-e,\ -H^+]{\text{Pt-anode}} HS^{\bullet}$$

В результате анодного инициирования радикальной реакции циклодекана с H_2S при варьировании продолжительности электросинтеза и природы фоновой соли (табл.) получены: циклодекантиол (RSH), симметричные моно- (R_2S_2) и дисульфид (R_2S):

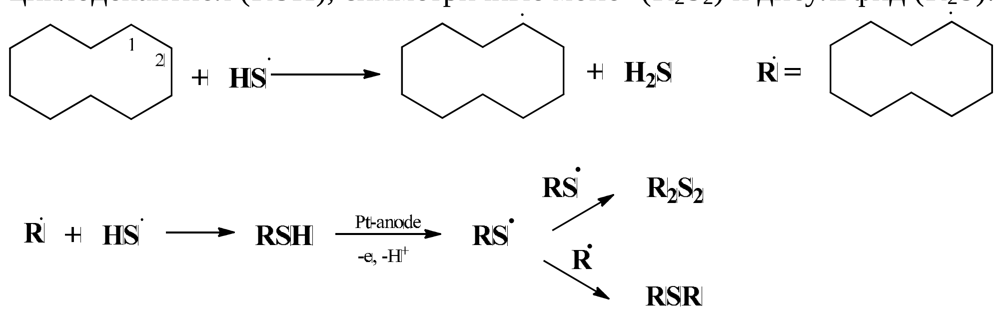


Таблица – Зависимость выхода серосодержащих продуктов реакции циклодекана с H_2S от продолжительности электролиза при мольном соотношении субстрат/реагент = 1:2 ($E_{эл}$=1,9 В; CH_3CN, Pt-анод, Ag/AgCl)

τ, мин	Выход продуктов реакции, %			Σ
	RSH (1,76 В)	R_2S_2 (1,62 В)	R_2S (1,97 В)	
90	5,9/3,4	4,3/3,6	5,9/5,5	16,1/12,5
180	4,6/3,6	5,1/4,3	7,2/6,2	16,9/14,1

Примечание: выход продуктов реакции при использовании различных фоновых электролитов: n-Bu_4NClO_4/$NaBF_4$

Невысокий суммарный выход серопроизводных циклодекана обусловлен малым избытком реагента по отношению к субстрату. Природа фонового электролита незначительно влияет на эффективность электросинтеза. С увеличением времени превращений выход RSH снижается ввиду окисления циклодекантиола до дисульфида, а общий выход основных продуктов реакции заметно не растет из-за образования неорганических сульфанов (H_2S_n, n=2÷8), способных при потенциале электролиза к циклизацией в элементную серу.

1. Yan M., Kawamata Y., Baran P.S. // Chem. Rev. 2017. V. 117. N. 21. P. 13230.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №20-13-00084)

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИЛОВ ИЗ СПИРТОВ С ИОДИДОМ АММОНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА АЗОТА

Шубина Е.Н.[1], Аль-Куба т и Гамдан А.А.[1], Кашпарова В.П.[2], Ильчибаева И.Б.[2], Жукова И.Ю.[1]
[1]Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
iyuzh@mail.ru

Нитрилы являются важными строительными блоками при получении фармацевтических препаратов, агрохимикатов и продуктов тонкой органической химии. В синтетической органической химии нитрилы служат в качестве незаменимых промежуточных продуктов для получения различных гетероциклов, а также предшественников аминов, амидов, альдегидов и производных карбоновых кислот [1-3]. Многие процессы синтеза нитрилов сопряжены с использованием высокотоксичной синильной кислоты или цианидов металлов [4]. Помимо токсичности, использование цианидов металлов приводит к образованию значительного количества отходов. Следовательно, существует общая потребность в альтернативных путях введения группы CN в разнообразные субстраты. В этом отношении привлекательными являются методы с использованием спиртов в качестве исходных соединений, поскольку они доступны и приобретают все большее значение в качестве возобновляемого сырья [5]. Ключом к успеху таких реакций является разработка эффективных, селективных и экономичных каталитических систем.

Нами разработан электрохимический способ превращения алифатических спиртов в нитрилы с высокими выходами по веществу (95-99%) в бездиафрагменном электролизере в мягких условиях. Мы внесли некоторые изменения в разработанную ранее каталитическую систему HP/KI/Py для непрямого электрохимического окисления спиртов до карбонильных соединений [6]. В данной системе предложено использовать NH_4I в качестве прекурсора I_2 вместо KI. Иодид аммония - доступное экологически безвредное соединение, которое в условиях трансформации спиртов являлось одновременно фоновым электролитом, источником I_2, а также источником азота для цианирования альдегидов, образующихся в электросинтезе in situ. Механизм образования нитрила, вероятно, заключается в следующем: на катоде ионы NH_4^+ подвергаются электровосстановлению с образованием NH_3, в то время как на аноде ионы I^- окисляются до I_2. Образующийся в объеме электролита альдегид реагирует с NH_3 с образованием альдимина, при взаимодействии последнего с I_2 образуется промежуточный N-йодальдимин, который в результате элиминирования молекулы HI превращается в целевой продукт - нитрил. Предлагаемая нами каталитическая система обладает значительными преимуществами, поскольку в основе своей не содержит токсичных металлов и избыточных количеств агрессивных окислителей, а также позволяет избежать прямого использования газообразного NH_3 и молекулярного I_2.

Список литературы:

1. Yang J., Karver M.R., Li W., Sahu S., Devaraj N.K. // Angew. Chem. 2012. V. 51. P. 5222–5225.
2. Anbarasan P., Schareina T., Beller M. // Chem. Soc. Rev. 2011. 40. P. 5049–5067.
3. Kumar S., Dixit S.K., Awasthi S.K. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 3802–3808.
4. Anbarasan P., Schareina T., Beller M. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5049–5067.
5. Marr A.C. // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 279–287.
6. Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Жукова И.Ю., Ильчибаева И.Б., Смирнова Н.В., Каган Е.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 33–39.

О ПРИРОДЕ МАКСИМУМА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Артемкина И.М.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия, shcherb@muctr.ru

Существование максимума на зависимостях удельной электропроводности (ЭП) растворов электролитов в полярных растворителях от концентрации c может быть связано с процессами сольватации и ассоциации. В разбавленных растворах молекул растворителя достаточно для сольватации ионов и ЭП повышается с ростом концентрации электролита за счет увеличения числа ионов в растворе. При концентрации, превышающей c_{max}, молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов. В результате, в растворе начинают протекать процессы ассоциации. Процессы ассоциации не могут не оказать влияние на величину удельной проводимости, которая уменьшается с ростом концентрации в области $c \geq c_{max}$.

Когда катион и анион сольватированы, расстояние между ионами не может быть меньше удвоенной величины диаметра молекул полярного растворителя. Если одна молекула электролита при диссоциации образует n ионов, то на один ион в одном литре раствора приходится объем, равный $V = \frac{10^{-3}}{nN_a c}$ (м^3), а среднее расстояние между ионами в растворе окажется равным $d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{nN_A c}} = \frac{11{,}84 \times 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}}$. Из этого уравнения можно вычислить концентрацию c, отвечающую различным величинам расстояний d между частицами в растворах. Преобразуя это уравнение, получаем для концентрации: $c = \frac{10^{-3}}{d^3 \sqrt[3]{nN_A}} = \frac{1{,}66 \times 10^3}{d^3 \sqrt[3]{n}}$, моль/л (d подставляется в Å).

Используя полученное выражение для концентрации c и удвоенное значение диаметра молекул растворителей, можно оценить концентрацию раствора электролита, при которой следует ожидать максимум на концентрационной зависимости удельной ЭП электролитов в различных полярных растворителях. Результаты таких оценок для I–I электролитов (n = 2) и некоторых полярных растворителей приведены в таблице.

Таблица. Концентрации c_{max}, отвечающие максимальной удельная ЭП κ_{max} растворов электролитов в различных полярных растворителях

Растворитель	c_{max}, моль/л	Растворитель	c_{max}, моль/л
Вода	4,94	Диметилсульфоксид	1,25
Метанол	2,20	Пропанол	1,19
Ацетонитрил	1,70	Диметилформамид	1,15
Этанол	1,52	Бутанол	0,95

Приведенные в таблице величины c_{max} оказываются в интервале экспериментальных значений этих величин для водных растворов I–I электролитов [1], а также для растворов некоторых ионных жидкостей в диметилсульфоксиде [2] и диметилформамиде [3].

1. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. // Журн. неорганич. хим. 2010. Т. 55. № 6. С. 1034-1036.
2. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. // Успехи в химии и химической технологии. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: 2018. Т. 32. № 7. С. 35-37.
3. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. // Успехи в химии и химической технологии. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: 2019. Т. 33. № 3. С. 50-52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТО-ЭДС ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ

Белова В. С., Балмасов А. В., Киселёв А. Н., Майзлиш В. Е.

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

Важной проблемой в создании эффективных фотоактивных плёнок диоксида титана является поиск органических красителей, создание новых электролитов для анодного оксидирования титана, способов их иммобилизации на наноструктурированном диоксиде титана и исследование их влияния на величину фототока. Известными красителями являются порфирины и фталоцианины, последние выпускаются промышленностью.

Целью данной работы является целенаправленный синтез и модификация макрогетероциклических соединений (МГЦ) с последующим изучением их влияния на величину фототока. Для повышения фотоактивности диоксида титана нами были синтезированы, очищены и охарактеризованы следующие порфирины: 5,10,15,20-(4’-сульфофенил)-21,23-дитиапорфирин, 5,10,15,20-тетракис(4’-гидроксифенил)порфиринат марганца, 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат титанила, 5,10,15,20–тетра(4′-пиридил)порфин, ([2-(ди-н-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-н-бутоксифосфит, которые вводили непосредственно в диметилсульфоксидный электролит для анодного окисления. Были синтезированы и очищены фталоцианины - тетракарбоксифталоцианинат меди, тетракарбоксифталоцианинат алюминия, тетрасульфофталоцианин меди, которые вводили в водный раствор для анодного окисления на основе NH_4F.

Для исследования электрохимических свойств плёнок, которые были сформированы на поверхности титана методом анодного окисления, был использован метод фотоэлектрической поляризации (ФЭП). В качестве исследуемого электрода использовали титановый дисковый электрод с плёнкой диоксида титана на его поверхности, образованной в процессе анодного окисления. Вспомогательным электродом служила платинированная платина. Измерения ФЭП проводили в растворе фонового электролита, в качестве которого использовали 0,2 M Na_2SO_4.

Фото-ЭДС титанового электрода после анодного окисления в течение 30-60 минут в диметилсульфоксидном растворе без добавки порфиринов составляет -25 мВ, а с добавками значение падает до 2-3 мВ. Вероятно, это связано с формированием на поверхности титанового электрода порфириновой плёнки с дырочной проводимостью и появлением антагонизма, либо наоборот, структура такой плёнки «мешает» транспорту электронов, снижая тем самым фототок. Введение же фталоцианиновых красителей в водный раствор для анодного окисления на основе NH_4F дает значения фото-ЭДС порядка 65 мВ. Замечено, что увеличение как времени анодного окисления с 15 до 60 минут, так и увеличение напряжения с 3 В до 20 В практически не влияет на фото-ЭДС, значения которого находятся в интервале 60–65 мВ.

Заметно лучший эффект фталоцианинов по сравнению с порфиринами можно объяснить разной степенью их адсорбции на поверхности титанового электрода. Вероятно, наличие аза-мостиков в молекулах фталоцианинов взамен метиленовых мостиков в порфиринах приводит к увеличению связывания с поверхностью, что требует дальнейшего исследования методами отражательной эллипсометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

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

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

РОЛЬ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ КАТИОНОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗРЯДА ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Исаев В.В.[1,2], Сергеев А.В.[2,1], Захарченко Т.К.[2,1], Иткис Д.М.[2,1], Яшина Л.В.[2,1]
[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия
v.isaev@chph.ras.ru

Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) являются одними из наиболее перспективных химических источников тока, способных превзойти по характеристикам литий-ионные системы. Основной продукт разряда ЛКА – пероксид лития – является диэлектриком и, образуясь около поверхности электрода, приводит к росту пассивирующей пленки вплоть до полного блокирования переноса электрона на кислород и, как следствие, выходу из строя аккумулятора.

Формирование Li_2O_2 – сложный многостадийный процесс, включающий супероксид анион O_2^- в качестве индермедиата. Данная частица неустойчива и в присутствии катионов лития диспропорционирует до Li_2O_2 и молекулярного кислорода. При этом образование Li_2O_2 может происходить как вблизи поверхности электрода, что приводит к его пассивации, так и в толще электролита, с формированием крупных агрегатов пероксида лития [1]. Согласно литературе, возможно увеличение разрядной емкости при добавлении катионов тетрабутиламмония [2] или калия [3] в электролит. В данных работах акцент делается на роль стабилизации супероксид-аниона добавляемыми катионами. В нашей работе мы рассмотрели не только влияние добавок но разрядную емкость, но также фундаментальные аспекты разряда ЛКА: состав двойного электрического слоя (ДЭС) на положительном электроде и реакцию восстановление кислорода в присутствие индифферентных катионов.

Поскольку для реакции диспропорционирования необходимы катионы лития, основной идеей данной работы было удаление Li^+ из приэлектродного пространства, чтобы образование Li_2O_2 происходило преимущественно вдали от электрода, тем самым снижая пассивацию. По результатам гальваностатического разряда было показано, что добавление индифферентных катионов, таких как K+ и катиона N-метил-N-пропилпиперидиния, не увеличивает разрядную емкость или даже снижает ее. При этом ЦВА, зарегистрированные в электролитах с различным соотношением K^+:Li^+, показывают наличие второго переноса электрона (процесс, который обычно относят к образованию пероксида) даже при минимальном содержании лития, что предполагает необходимость полного удаления катионов лития из приэлектродного слоя для предотвращения образования Li_2O_2 несмотря на то, что K^+ обладает наибольшим эффектом вытеснения Li^+ из ДЭС согласно молекулярнодинамическим расчетам. Также по данным молекулярной динамики ни один катион не вытесняет Li^+ настолько, чтобы заметно повлиять на процесс пассивации. Как альтернативный вариант был рассмотрен случай, когда модельные катионы зафиксированы на некотором расстоянии от поверхности электрода, при этом для полного удаления Li^+, плотность катионов на модифицированной поверхности должна быть больше 1.1 шт/нм^2. Хотя данный «сценарий» сложно реализовать на практике, тем не менее с использованием методов модификации поверхности с ковалентными связями, возможно реализовать подобную структуру.

Список литературы:

1. Johnson L. et al. //Nature chemistry. – 2014. – Т. 6. – №. 12. – С. 1091.
2. Amanchukwu C. V., Chang H. H., Hammond P. T.//The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121. – №. 33. – С. 17671-17681.
3. Landa-Medrano I. et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121. – №. 7. – С. 3822-3829.

Работа выполнена при поддержке РНФ (№ 19-43-04112).

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЛАВОВ Ni-W И Ni-W-P В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

Евсеев А.К.[1], Поляков Н.А.[2], Мягкова И.Н.[3], Саприн А.А.[1], Горончаровская И.В.[1], Шабанов А.К.[1], Дровосеков А.Б.[2], Кулабухов В.В.[1], Петриков С.С.[1]
[1]Научно-исследовательский институт скорой помощи им Н.В. Склифосовского, Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[3]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
evseevak@sklif.mos.ru

Малоинвазивная хирургия, благодаря ряду очевидных преимуществ (низкая травматичность, меньший объем рассекаемых тканей, снижение частоты осложнений, меньший срок пребывания в стационаре и др.) привлекает все большее внимание в хирургической практике. Одним из направлений малоинвазивной хирургии является использование электрохирургических аппаратов, принцип действия которых основан на разрушении биологических тканей высокочастотным переменным током (свыше 200 кГц) за счет его преобразования в тепловую энергию. При всех положительных моментах использования электрохирургического инструмента, в процессе эксплуатации происходит налипание тканей, образование нагара и коррозия инструмента, что приводит к снижению эффективности и неблагоприятным явлениям. В связи с этим весьма перспективным является разработка новых функциональных покрытий электрохирургического инструмента, лишенных отмеченных выше недостатков. В качестве таких покрытий могут быть использованы сплавы Ni-W и Ni-W-P, обладающие высокой твердостью и коррозионной стойкостью.

В модельных экспериментах в режиме «Резание» (50 В) и «Коагуляция» (50 и 100 В) было проведено исследование работоспособности электрохирургических электродов с покрытием сплавами Ni-W и Ni-W-P по сравнению с электродом без покрытия.

Было показано, что нанесение покрытия приводит к улучшению операционных характеристик электрохирургического инструмента, заключающееся в снижении требуемого усилия в режиме «резание» и уменьшении обугливания ткани в режиме «коагуляция». При этом покрытие сплавом Ni-W-P превосходило по эффективности покрытие сплавом Ni-W.

При визуальной оценке состояния поверхности электродов после их очистки от остатков тканей было отмечено, что степень нагара и цвета побежалости снижаются в ряду сталь – Ni-W – Ni-W-P (Рис. 1).

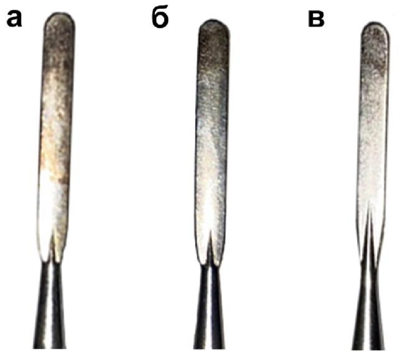


Рис. 1. Внешний вид электрохирургических электродов после очистки: а – без покрытия, б – покрытие Ni-W, в- покрытие Ni-W-P.

Таким образом, полученные данные могут свидетельствовать о перспективности исследований сплава Ni-W-P в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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


BioLogic
Science Instruments
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


АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЭЛЕКОНД
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.

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЭЛЕКОНД

Разработка и производство конденсаторов

оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы
К50-15, К50-17, К50-27, К50-37, К50-68, К50-77, К50-80, К50-81, К50-83, К50-84, К50-85, К50-86, К50-87, К50-88, К50-89, К50-90, К50-91,К50-92, К50-93, К50-94, К50-95(чип), К50-96, К50-97(чип), К50-98,К50-99, К50-100, К50-101(чип), К50-102, К50-103, К50-104

объемно-пористые танталовые конденсаторы
К52-1, К52-1М, К52-1БМ, К52-1Б, К52-9, К52-11, К52-17, К52-18, К52-19, К52-20, К52-21, К52-24, К52-26(чип), К52-27(чип), К52-28, К52-29, К52-30

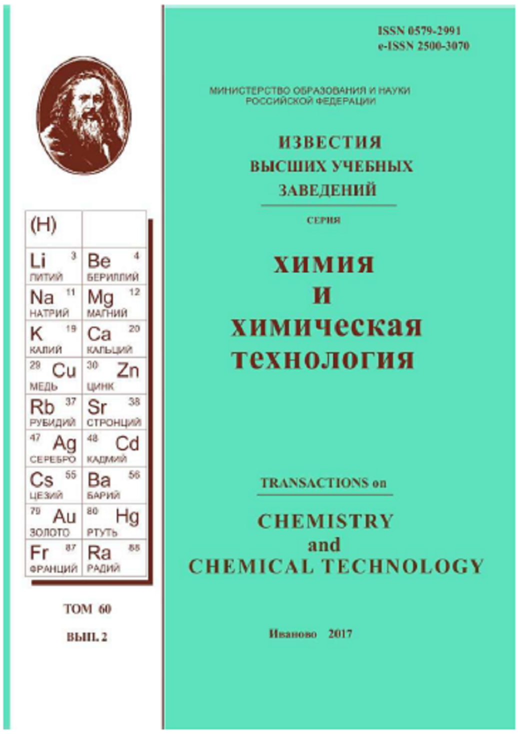
оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы
К53-1А, К53-7, К53-65(чип), К53-66, К53-68(чип), К53-69(чип), К53-71(чип), К53-72(чип), К53-74(чип), К53-77(чип), К53-78(чип), К53-82

суперконденсаторы (ионисторы)
К58-26, К58-27, К58-28, К58-29, К58-30, К58-31, К58-32, К58-33

накопители электрической энергии на основе модульной сборки суперконденсаторов
НЭЭ, МИК, МИЧ, ИТИ

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ISO 9001

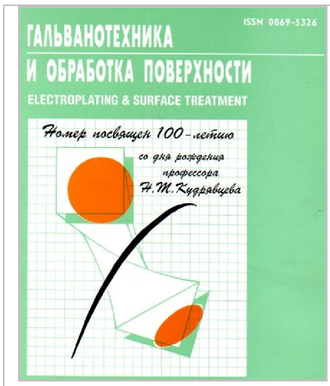
Россия, 427968, Удмуртская Республика,г. Сарапул, ул. Калинина, 3
Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53
e-mail: elecond-market@elcudm.ru, http://www.elecond.ru



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)
- ВИНИТИ РАН

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

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-18-1

ISBN 978-5-905364-18-1

9 785905 364181 >