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

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

XVII ПЛЁССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

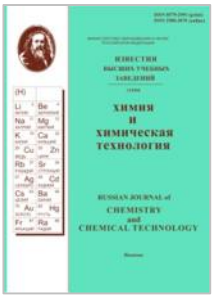
7 – 11 сентября 2026 г.

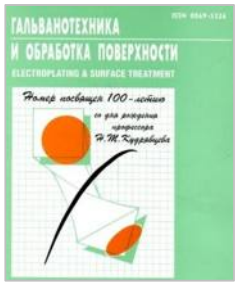
г. ПЛЁС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 544.6 (043.2)
«Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии. Электрохимия в настоящем и будущем», XVII Плёсская Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 7-11 сентября 2026 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2026. - 141 с. **ISBN 978-5-905364-25-9**

Редактор: Парфенюк В.И.
Компьютерная верстка: Долинина Е.С.
Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Информационные партнеры:





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

Спонсоры конференции

SMART STAT	**Научно-производственная компания SmartStat** **Современное оборудование для электрохимических измерений и испытаний SmartStat®** **Изготовитель: Electrochemical Instruments** **Россия, Московская область, г. Черноголовка** **Телефон: 8(495)720-31-57** **e-mail: Отдел продаж: sales@smart-stat.ru** **Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru** **Сайт: https://smart-stat.ru/**
Вилитек Решения для лабораторий и высокотехнологичных производств	**Российское предприятие ООО «Вилитек»** **Москва, Остаповский проезд, дом 5, строение 6** **Телефон: +7 495 191-13-97** **e-mail: request1@vilitek.ru** **Сайт: https://vilitek.ru/**
istok АО "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина	**АО "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина** **141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная ул., д.2а, корпус 1, комната 65, этаж 2** **Наш телефон: +7 (495) 465-86-80** **E-mail: info@istokmw.ru** **Сайт: http://www.istokmw.ru/**
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЭЛЕКОНД	**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 978-5-905364-25-9

© Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2026

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:

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

Сопредседатель

проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)

Ученый секретарь:

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

Члены оргкомитета:

академик РАН Антипов Е.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Гордина Н.Е. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
акад. Лутовац М. (Белград, Сербия)
чл.-корр. РАН Яхваров Д.Г. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Фрякин А.А. (ИХР РАН, Иваново)
Тесакова М.В. (ИХР РАН, Иваново)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета:

академик РАН Антипов Е. В. (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва)

Члены программного комитета:

проф. Андреев В.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)
проф. Базанов М.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Будникова Ю.Г. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)
проф. Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
проф. Волков С.С. (РВВДКУ имени В.Ф. Маргелова, Рязань)
проф. Воротынцев М.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Галяметдинов Ю.Г. (КНИТУ, Казань)
проф. Давыдов А.Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
проф. Левин О.В. (СПбГУ, Санкт-Петербург)
акад. Лутовац М. (Белград, Сербия)
проф. Смирнова Н.В. (ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск)
академик РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
проф. Черник А.А. (БГТУ, Минск)
проф. Шалимов Ю.Н. (ВГТУ, Воронеж)
проф. Янилкин В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)
чл.-корр. РАН Яхваров Д.Г. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

СПЕЦИФИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Астафьев Е.А.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия
tdsipch@list.ru

Разработка и производство химических источников тока - литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, первичных элементов, а также материалов для них, невозможны без использования специализированного оборудования, позволяющего измерять их электрические параметры. Помимо постояннотоковых методов работы, позволяющих снимать зарядно-разрядные и вольтамперные характеристики, в научной среде весьма востребован метод электрохимического импеданса. В лабораториях он необходим для получения количественных характеристик материалов, например величин проводимости, коэффициентов диффузии. На производстве он используется для быстрого входного и выходного контроля, в частности по паспортной величине ESR выходной продукции на частоте 1-200 кГц. При сборке батарей, он используется как один из этапов быстрого неразрушающего входного контроля.

Несмотря на многочисленные достоинства метода, он имеет целый ряд особенностей, от которых зависит качество и удобство его реализации, а также точность и глубина получаемых результатов.

Так, например, одной из ключевых особенностей, влияющих на качество, в особенности низкочастотных измерений, является стационарность, которая определяется длительностью релаксации аккумулятора после его предшествующего заряда или разряда. Недостаточная степень релаксации приводит к разбросу точек данных и потере точности на низких частотах. Также нестационарность может фундаментально искажать спектры импеданса в среднечастотной области, даже если визуального разброса точек данных не наблюдается. По этой причине, чаще всего развертку частоты при работе с металл-ионными аккумуляторами начинают после выдерживания паузы после предыдущих этапов поляризации постоянным или импульсным током, заряда или разряда. Длительность релаксации определяется степенью предшествующих воздействий, но в любом случае она должна быть в несколько раз дольше периода самой низкой частоты, представляющей интерес.

На удобство работы и точность безусловно влияет качество, а как следствие и стоимость измерительной аппаратуры. Более дорогие исследовательские приборы, в частности Российские SmartStat профессиональной серии позволяют регистрировать высококачественные спектры импеданса на высокой скорости измерения при амплитудах от 1 мВ. Многоканальные системы индустриальной и технологической серий SmartStat способны обеспечить схожую точность без визуального разброса, но уже при более высоких амплитудах в 10 мВ, и потребуют больше времени измерения.

Одной из важнейших характеристик оборудования, предназначенного для измерения электрохимического импеданса, является максимальная рабочая частота. на зависит от типа исследуемого объекта и обычно составляет несколько кГц для цилиндрических литий-иоонных аккумуляторов, и до нескольких сотен кГц в форм-факторе coin. Для суперконденсаторов и первичных элементов справедливы примерно такие же оценки. Поэтому тип исследуемого объекта сильно влияет на характеристики оборудования. Как правило, многоканальные испытательные системы обладают более узким частотным диапазоном по сравнению с одноканальными исследовательским приборами более высокой стоимости.

Безусловное удобство предоставляют шестиэлектродные потенциостаты, имеющие возможность регистрации не одного, как у четырехэлектродных, а нескольких падений потенциала. Это позволяет одновременно регистрировать разделенными импеданс катода и

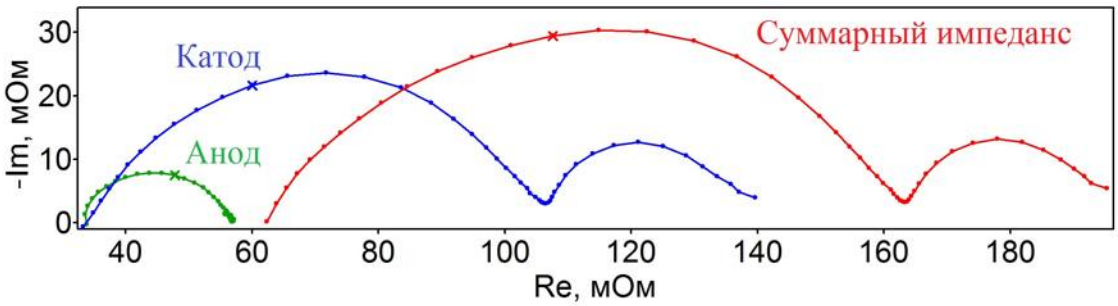


Рис. 1. Пример разделения спектра импеданса химического источника тока на катодный и анодный спектры при измерении шестиэлектродным потенциостатом. Все три спектра зарегистрированы одновременно.

анода, введя электрод сравнения. Качество и удобство такого эксперимента оказываются несопоставимо выше, чем повторное измерение с ручным переключением кабелей прибора с одного электрода на другой. Излишне говорить, что глубина исследования оказывается на порядок выше, при раздельной регистрации спектров импеданса (или разрядных характеристик) катода и анода в таком случае, по сравнению с двухэлектродной ячейкой, для которой получается неразделенная и почти всегда неразделимая суперпозиция спектров импеданса для обоих электродов.

Схожая задача возникает при работе с батареей химического источника тока, в которой необходимо раздельно регистрировать спектры импеданса для каждой ячейки. В этом случае используется модуль сканирующего вольтметра, который позволяет потенциостату, к которому он подключен, поочередно измерить импеданс каждой последовательно включенной ячейки. Сам потенциостат при этом контролирует режим всей батареи по постоянному току (осуществляет режим заряда или разряда всей сборки).

Развитие аппаратуры и программного обеспечения дают возможность регистрировать спектры импеданса даже в том случае, если метод не входил в комплект поставки прибора. Программное обеспечение SmartSoft позволяет выполнять регистрацию качественных спектров импеданса, используя технику малосигнальной циклической вольтамперометрии, специальным образом настроив программатор под автоматическое генерирование набора скоростей развертки (частот). Встроенная в SmartSoft программная функция Фурье-анализа позволяет быстро и удобно рассчитать из них спектр импеданса без привлечения сторонней обработки.

Одной из проблем при регистрации спектров импеданса химических источников тока, является наличие высокочастотной индуктивности. Она не является свойством исследуемого объекта в явном виде. Она проистекает в основном из-за неидеальности расположения измерительных проводов. Токовые и потенциальные провода имеют взаимную индуктивность, то есть работают как обмотки трансформатора с воздушным сердечником. В результате имеется наводка токовых сигналов в потенциальные. Она сказывается тем сильнее, чем выше сигнал переменного тока и ниже потенциала. То есть, увеличивается со снижением импеданса исследуемого объекта. На практике невоспроизводимость расположения измерительных кабелей в пространстве не позволяет зафиксировать величину паразитной индуктивности и не дает возможность измерить ее в холостом эксперименте, чтобы потом программно скомпенсировать.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).

ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

В последние десятилетия наблюдается заметный рост как потребления энергии, получаемой с помощью фотовольтаических систем, так и научных исследований в этой области, что способствовало созданию новых поколений и типов устройств для преобразования солнечного излучения [1]. В докладе отражено разнообразие солнечных ячеек, в которых нашли свое применение тетрапиррольные макроциклические соединения, включая сенсибилизированные красителем солнечные ячейки (DSSC), органические солнечные (OSC) и перовскитные ячейки (PSC). Особое внимание уделено порфиринам и фталоцианинам как перспективным хромофорным и редокс-активным платформам, обладающим интенсивным поглощением в видимой области спектра, высокой химической и термической стабильностью, а также широкими возможностями структурной модификации. Рассмотрены основные подходы к молекулярному дизайну тетрапиррольных соединений для фотовольтаических приложений, включая варьирование природы центрального металла, заместителей макроцикла, обсуждены аспекты разнообразия получения молекулярных систем на основе тетрапирролов с фуллеренами. Обсуждается влияние структуры соединений на процессы фотоиндуцированного переноса электрона, эффективность разделения зарядов, спектральные характеристики и электрохимические параметры. Особое внимание уделено получению и исследованию спектральных, фотофизических и электрохимических свойств донорно-акцепторных систем на основе порфириновых и фталоцианиновых комплексов d-металлов, содержащих производные фуллеренов. Показано, что в подобных системах как на основе тетрапиррольных комплексов d-металлов реализуется процесс фотоиндуцированного переноса электрона (PET), как раз реализация данного процесса может быть интересна при разработке компонентов для фотовольтаических ячеек. PET исследован с помощью совокупности методов: квантово-химическое моделирование, фемтосекундная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия.

В случае молекулярных систем на основе тетрапиррольных комплексов кобальта(II) и функционализированных фуллеренов методом фемтосекундной спектроскопии и глобального анализа кинетических данных, показано усложнение кинетической модели по сравнению с индивидуальными комплексами кобальта(II). Полученные результаты свидетельствуют об эффективном электронном взаимодействии между компонентами супрамолекулярной системы и формировании состояния с разделением зарядов. В частности, для порфиринового комплекса кобальта с нафтильными заместителями, а также октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)- и карбазолзамещённых фталоцианиновых комплексов кобальта наблюдается появление дополнительной, четвёртой кинетической компоненты, отсутствующей для исходных тетрапиррольных комплексов кобальта(II). Первые три компоненты соответствуют последовательным стадиям релаксации возбуждённых состояний, локализованных на тетрапиррольном макроцикле, тогда как четвёртая компонента отражает формирование состояния с переносом заряда [2, 3]. Полученные результаты согласуются с данными квантово-химических расчётов, согласно которым ВЗМО локализована на тетрапиррольном макроциклическом фрагменте, тогда как НСМО на фуллерене [2-4]. На основании значений потенциалов окисления и восстановления, полученных методом циклической вольтамперометрии, были оценены энергетические уровни граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО/НСМО) исследуемых донорно–

акцепторных систем (Рисунок). Полученные данные подтверждают возможность реализации процесса PET и перспективность использования данных соединений в DSSC.

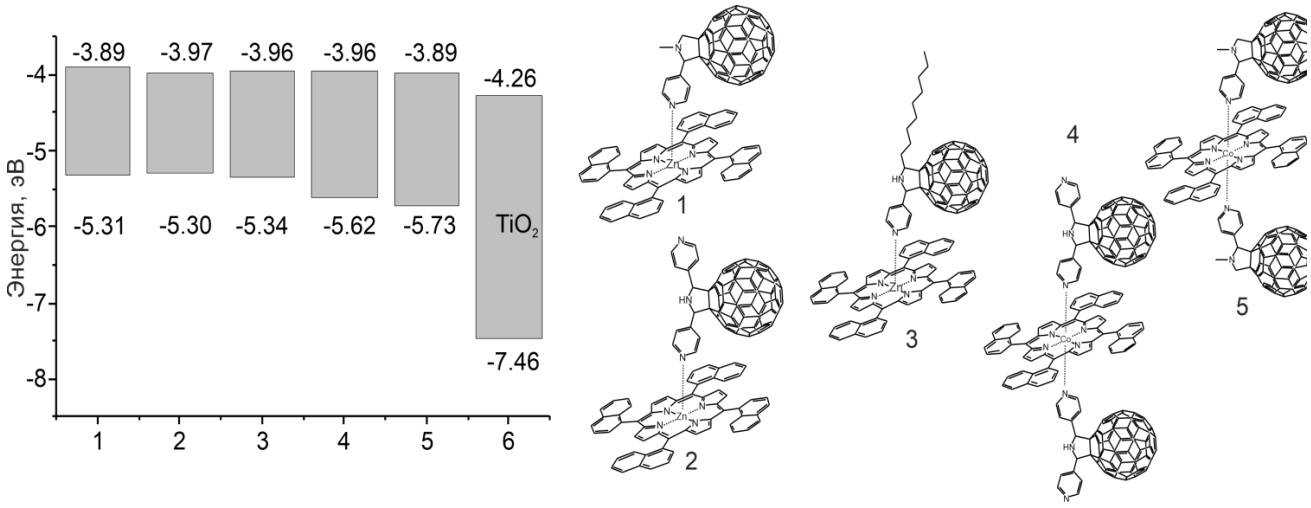


Рис. Уровни энергий ВЗМО и НСМО для донорно-акцепторных систем на основе (5,10,15,20-тетра(1-нафтил)порфиринато)цинка(II) (структурные формулы 1 - 3) и (5,10,15,20-тетра(1-нафтил)порфиринато)кобальта(II) (структурные формулы 4, 5) с фуллеро[60]пирролидинами

Установлено, что значения уровней ВЗМО донорно-акцепторных комплексов находятся в диапазоне от –5.30 до –5.73 эВ, тогда как уровни НСМО располагаются в интервале от –3.89 до –3.97 эВ. Показано, что уровни НСМО исследуемых систем обладают более высокой энергией по сравнению с краем зоны проводимости TiO_2 (–4.26 эВ), что указывает на возможность эффективной инжекции электрона в полупроводник после фотовозбуждения системы. Относительно низкие значения уровней ВЗМО (~ –5.30 эВ) свидетельствуют о наличии достаточной движущей силы для регенерации красителя в присутствии типичных окислительно-восстановительных пар, например I^-/I^{3-}, обеспечивая обратимость фотохимического цикла в фотовольтаических устройствах. Донорно-акцепторные системы 2 и 4 были использованы в качестве фотоактивного слоя при изготовлении DSSC. Определены основные фотоэлектрохимические параметры ячеек. Показано, что системы демонстрируют стабильные характеристики: плотность тока короткого замыкания составляет 4.68–4.71 мА·см$^{-2}$, напряжение холостого хода варьирует в пределах 0.42–0.75 В, коэффициент заполнения достигает ~ 0.30–0.67, а эффективность преобразования энергии составляет 1.1–1.33% [3, 4]. Полученные результаты подтверждают перспективность донорно–акцепторных систем для применения в фотовольтаике и подчеркивают значимость дальнейшего развития химии тетрапиррольных макроциклов в контексте преобразования солнечной энергии.

1. Pastuszak J., Węgierek P. // Materials. 2022. V.15.P. 5542.
2. Bichan N. G., Ovchenkova E. N., Tsaturyan A. A., Mozgova V. A., Gruzdev M. S., Chervonova U. V., Shelaev I. V., Gostev F. E., Nadtochenko V. A., Lomova T. N. // Inorganic Chemistry. 2025. V.64. №. 28. P. 14249.
3. Bichan N. G., Mozgova V.A., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O., Ksenofontov A.A., Shelaev I.V., Gostev F.E., Efimov N.N., Nadtochenko V.A., Lomova T.N. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2026. V.470. №. P. 116639.
4. Bichan N. G., Mozgova V. A., Ovchenkova E. N., Ksenofontov A. A., Lomova T. N. // Optical Materials. 2026. P. 118226.

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ

Волков С.С.[1], Парфенюк В.И.[2], Николин С.В.[3], Степанов С.В.[1], Тазина Т.В.[4], Китаева Т.И.[5], Меркушов Ю.Н.[1]

[1]Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, г. Иваново, Россия.
[3]АО Плазма, Россия
[4]Рязанский государственный медицинский университет, г. Рязань, Россия.
[5]Завод металлов и сплавов, г. Рязань, Россия.
volkovstst@mail.ru

Резкое повышение развития беспилотной техники ближнего радиуса действия с аккумуляторными источниками энергии, особенно оборонного назначения, ставит задачи увеличения радиуса действия, маневренности и других характеристик, выполняемых в основном улучшением характеристик аккумуляторных батарей. Для этого необходимо совершенствовать научную основу гальванического электричества. В теории работы гальванических элементов [1-6] имеется много противоречий [7]. Основные проблемы – где рождается электродвижущая сила, как образуется электрический ток в гальванических цепях, отчего зависит зарядовая емкость и как улучшить основные характеристики гальванических источников тока - остаются дискуссионными [2, 7]. Для их решения наряду с совершенствованием химической теории необходимо изучить проявлениям контактной разности потенциалов в гальванических цепях [8, 9] и возможности практического применения этого явления.

Целью данной работы являлось определение роли контактной разности потенциалов в гальванических цепях постоянного и переменного тока в малоисследованных формах её проявления. Решения сложных проблем всегда приводят к необходимости анализа истории их возникновения и развития. Начало изучению явления контактного электричества положили Гальвани, Вольта и Валли со своими разными объяснениями [7]. Уже на начальном этапе своих исследований (до 1794 года) Вольта опытным путем создал так называемый ряд Вольты, доказав, что контактное электричество возникает именно между разными металлами. Тогда же он сконструировал прибор для накопления значительных зарядов контактного электричества. Гальвани, посвятивший более 18 лет изучению препарированных лягушек и проводивший опыты даже без участия металлов, экспериментально установил, что контактное электричество создается именно биологическими тканями и жидкостями организма. В процессе дискуссии на основе экспериментов Вольта свою контактную теорию распространил и на жидкости. Валли утверждал, что электричество создается живой природой. Бескомпромиссный спор между Вольтой и Гальвани оборвался в 1798 году с уходом Гальвани из жизни. После этого в одностороннем продолжении дискуссии в 1800 году Вольта создал первый источник постоянного тока, источник «неистощимого заряда…» и объяснил его работу контактной теорией. Приведенное эмоциональное выражение Вольты до сих пор является одним из основных аргументов против контактной теории [2, 10]. Открытие Вольты произвело на ученый мир того времени значительно большее впечатление, чем впоследствии открытие Резерфордом деления ядра [7]. С разной трансформацией, но все три механизма (теории) остались в науке и в практическом применении и в настоящее время никак не связанные друг с другом, но и не отрицают друг друга в форме невмешательства. Теория Валли нашла применение в валлеологии с уклоном к витализму. Теория мышечного электричества Гальвани трансформировалась в химическую теорию работы всех гальванических источников постоянного тока. Контактная теория Вольты используется для подкрепления химической теории и для объяснения электронных процессов в низковольтной электронике. Быстрое практическое развитие элементов Вольты в разных вариантах в разных странах явилось основой развития науки об электричестве и стимулировало дискуссию о принципе действия столба Вольты. На основе воззрений Гальвани первым Риттер выдвинул гипотезу о химической природе работы вольтова столба с химическими процессами на поверхностях

электродов, химической теорией. Из опытов было видно, что в процессе работы вольтова столба поверхности электродов корродировали, меняли цвет, структуру, на них происходило пузырьковое газовыделение, шипение. Граница раздела электродов «металл-металл» всегда оставалась «чистой», неизменной [1-6]. Всем исследователям была очевидна химическая природа выделения электрической энергии в результате химических процессов. Вольта при этом утверждал, что электричество рождается на границе металл-металл. При этом сторонники контактной теории до сих пор не могут указать вероятный источник энергии постоянного тока. Надо отметить, что уже в 1801 году в России В.В. Петров сделал источник тока из 4200 элементов Вольты, осуществил плавку металлов, получил электрическую дугу. Началась борьба за приоритеты. Постепенно вольтовы столбы стали называть гальваническими элементами, а контактное электричество в них гальваническим электричеством с объяснением его химической теорией. Далее Вольта в дискуссии не вступал. Многочисленные сторонники химической теории (Волластон, Дэви, Де-ля-Рив, Гротгус, Берцеллиус, Роже, Фарадей, Даниель и далее многие химики) и малочисленные сторонники контактной теории (Пфафф, Поггендорф, Якоби и ряд физиков) дискутировали по проблеме работы вольтова столба безуспешно, сменяясь поколениями, почти полтора столетия [7]. Тем не менее, по химической теории, по сей день, нет даже теоретического обоснования природы разности потенциалов, не определено направление тока в электролите; отсутствует экспериментальное подтверждение электрохимических реакций, а также теоретическое обоснование продекларированного отсутствия тепловых потерь при электрохимических реакциях, что противоречит второму закону термодинамики[7]. В контактной теории нет даже теоретической модели источника энергии применительно к работе вольтова столба. Контактные потенциалы, как и электродные потенциалы, не согласованы с общей теорией электричества [9] и не описаны завершенными физическими моделями на основе электронной теории и общей теории электричества [8, 9]. Напряженность дискуссии сторонников химической и контактной теорий в конце XIX века подтверждается участием в ней даже философов. Фридрих Энгельс сформулировал принципы сохранения и преобразования разных видов энергии, в рамках которых дал философскую трактовку и обоснование поиску путей решения проблемы гальванического электричества [7]. Проблема теории контактного-химического электричества по дискуссионности была сравнима с проблемами эфира и распространения света. Все три проблемы взаимосвязаны друг с другом и нынче условно закрыты [1, 2, 5, 7] не подтвержденными экспериментально утверждениями, в том числе отрицанием возможностей решения этих проблем классической наукой [7, 12]. Отметим, что термодинамические теории, используемые для доказательства справедливости химической теории, как и все универсальные уравнения математической физики в применении в качестве теоретических инструментов эффективны для решения задач с известными физическими моделями. Например, волновое уравнение математической физики [1] позволяет надежно определять колебательные процессы любых систем и процессов, но не дает сведения для определения природы неизвестных колебаний. Примером тому являются безуспешные попытки с помощью волнового уравнения объединить природу дифракционных картин Девиссона - Джермера, с природой картин Бибермана, Сушкина, Фабриканта и их вместе с гипотезой Луи Де Бройля. В итоге уже в течение столетия в рамках решения уравнения Шредингера и матриц Гейзенберга-Йордана-Паули ведется поиск реального образа мнимой единицы, в том числе для объяснения контактных явлений [9]. Термодинамические теории [2, 5, 10] дают подробные сведения о энергетических процессах гальванических элементов в рамках исходных начальных условий с заданным физическим механизмом, но химическая теория на уровне возможностей исследования поверхности электродов современными зондовыми методами диагностики подтверждения не имеет [9]. С появлением электродинамики Максвелла и в начале 20-го века электронной теории инструментарий решения научных проблем существенно расширился [14]. Электронная теория содержит возможности определения источника энергии гальванического элемента одночастичными методами [9].

Статистические задачи по состояниям многочастичных ансамблей электронного газа могут решаться в одноэлектронном приближении, например методом Хартри-Фока, а главное, экспериментальная проверка проводится определением энергий дискретных значений энергетических состояний электронов [9, 14]. Известно, что все энергетические процессы, связанные с токопрохождением в металлах, обусловлены энергетическими процессами в электронной подсистеме проводника. Исследованиями и измерениями электронных переходов можно определять природу электрических процессов по энерговыделению и токопроводимости. Надо подчеркнуть, что методы диагностики поверхности твердых тел позволяют определять атомный состав поверхности вплоть до одного атомного слоя, что соответствует физико-химическим механизмам моделей работы гальванических элементов [17-19]. С возможностью экспериментального подтверждения спектральными методами по энергиям электронных уровней и зонных моделей для конденсированных сред, определения атомного состава поверхностей электродов круг внутренних противоречий в химической и контактной теориях существенно расширился. В частности выяснилось, что электростатические электродные потенциалы, используемые в химической теории, не соответствуют по степени электростатической заряженности, сумма электродных потенциалов в редких случаях оказывается равной напряжению на клеммах источника. Попытки решения их объединением научных потенциалов контактной и химической теорий, как начато было, например, в учебнике Скорчеллетти, развития не получила [14]. С возникновением зонной теории твердых тел [14, 10] контактная разность была определена как разность работ выхода электрона с поверхности, проявляющаяся в результате контактирования двух (нескольких) электронных проводников вследствие перехода небольшого числа электронов из металла с малой работой выхода в металл с большой работой выхода за малый промежуток времени, заряжающих поверхности тел и создающих над границей раздела тел электростатическое поле контактной разности потенциалов с напряжением равным разности работ выхода [14-16]. При этом в объеме контактирующих материалов образуется единый электрохимический потенциал для всех свободных электронов, и работа свободными электронами не выполняется [8, 14-16]. Внешнее электрическое поле взаимодействует с заряженными частицами, пролетающими в пространстве поля и выполняет работу по изменению траекторий частиц. Считается, что ввиду малости числа электронов величина энергии контактного поля незначительна и источником энергии являться не может. Кроме того, единство электрохимического потенциала характеризует систему с нулевой свободной энергией. С развитием электронной теории на основе зонной теории Зоммерфельда с использованием принципа Паули, соотношения неопределенности Гейзенберга, стоячих волн Луи Де Бройля и волн Блоха физическая характеристика «работа выхода» состояния свободного электронного газа в конденсированных средах приобрела квантовый характер [8, 14]. Квантовыми числами для свободного электронного газа являются ячейка конфигурационного пространства (в упрощенной форме – импульсного пространства); число волн Де Бройля на размере кристалла, целое число волн Де Бройля на межатомном промежутке по условию Вульфа-Брегга и спиновое число. Условие Вульфа-Брэгга обеспечивает периодичность потенциальной функции Оппенгеймера дна потенциальной ямы и разделение квазинепрерывного энергетического спектра свободных электронов с дискретными энергиями на отдельные зоны Бриллюэна. На основе последних складываются известные энергетические полосы: зона проводимости, валентная зона и запрещенная зона. Энергия верха валентной зоны в металлах принята за величину работы выхода электрона с поверхности металла. Она в классическом смысле характеризует (приравнивается) работу по удалению электрона проводимости из металла в вакуум. В теории работы выхода электрона имеются составляющие: внутренняя и внешняя работа выхода, химическая и электростатическая составляющие, объемная и поверхностные составляющие и другие [1]. При этом имеются три разные этой теории: квантовая, термодинамическая и статистическая теории. Имеется пять основных методов измерения работы выхода электрона:

калориметрический метод, метод вибрирующего конденсатора, метод задерживающего потенциала общий, емкостной метод, метод электронного зонда (метод Андерсена), фотоэлектронный метод, автоэлектронный метод и другие эмиссионные методы. Теории контактной разности потенциалов посвящены ряд работ, в которых изложены методы измерения величины контактной разности потенциалов и технические приложения этого явления [8, 14]. Наиболее значимыми и перспективными были попытки создания Моргулисом на основе явления контактной разности потенциалов в цезиевой плазме (в аналоге электролита) прямого преобразования тепловой энергии ядерного реактора в электрическую энергию. Причины неудач не носили принципиального характера. Анализ истории проблемы в аспектах физической химии [1-6] и физики твердого тела [8, 14], а также эксперименты с конденсаторами сверхбольшой емкости [17-19] показали, что процесс образования контактной разности потенциалов (электростатических) можно разделить на четыре этапа: 1. Энергия связи (потенциальная энергия) свободных электронов во всех проводниках разная. 2. При контактировании на границе раздела двух разнородных электрически нейтральных проводников возникает разность энергетических потенциалов, равная разнице потенциальных энергий систем свободных электронов. 3. Процесс перехода электронов из металла с малой потенциальной энергией в металл с большой потенциальной энергией составляющих работ выхода и электростатическое заряжение металлов. 4. Образование контактной разности зарядовых электростатических потенциалов между контактирующими телами, компенсирующая действие разности энергетических потенциалов, переход электронов (ток) прекращается. Если заряженность устранять, то ток продолжается. В полупроводниковых и барьерных приборах зарядка устраняется источниками тока. В гальванических элементах заряженность электродов устраняется процессами поверхностной нейтрализации ионами раствора электролита. Зарядовая емкость определяется объемом электролита. Электродвижущую силу создает разность энергетических потенциалов электронных подсистем электродов и контактирующих в цепи проводников на границах раздела. Источником энергии является потенциальная энергия электронов в отрицательных ионах раствора электролита относительно энергии уровней положительных ионов. В докладе рассмотрены особенности приведенных механизмов.

Список литературы:

1. Электрохимия и кинетика: учебник / Т. В. Аксенова, Н. Е. Волкова, Е. А. Киселев, В. А. Черепанов ; под общей редакцией В. А. Черепанова : учебник – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2024. 324 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – С.-Пб.: Лань, 2015. 672 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2003. 527с.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхности. /Пер. с англ. / М.: Изд. "Мир", 1979. 568 с.
5. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1982. 260 с.
6. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. –М.: Мир, 1967. 351 с.
7. Волков С.С., Пузевич Н.Л., Николин С.В. Физические основы образования гальванического электричества: монография. – Рязань: РВВДКУ, 2016. 314 с.
8. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. / М.: Изд."Наука", 1966. 564 с.
9. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Наука, 1989. 504 с.
10. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – М.-Л-д.: Химия, 1974. 568 с.
11. Матосов М.В. Физика работы выхода электрона. М.:МАИ, 1989. 176 с.
12. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. 488 с.
13. Леблан М. Руководство по электрохимии. – М.-Л-д.: Госизд., 1930. 411 с.
14. Шуппе Г.Н. // Эмиссионная электроника. Рязань: Московский рабочий, 1974. С.3-44.
15. Царев Б.М. Контактная разность потенциалов. / М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. 171с.
16. Большанина М.А. Электрические явления в контактах металлов. – Томск: ТГУ, 1975.
17. Аристархова А.А., Волков С.С., Николин С.В., Кочуров А.А. // Вестник РГРТА, 2000. Вып.7. С.99.
18. Волков С.С., Бисярин Н.Н., Ивлева Л.А., Китаева Т.И., Николин С.В., Саблин В.А., Пузевич Н.Л. // Вестник РГРТУ. – 2012. – Вып.39. – №1.– Ч.1. – С.78-86.
19. Волков С.С., Аристархова А.А., Дмитревский Ю.Е., Китаева Т.И., Николин С.В., Тимашев М.Ю., Толстогузов А.Б., Трухин В.В., Шевченко Н.П. // Известия РАН. Сер. физическая. 2010. Т.74. № 2. С.393.

ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ «ВИЛИТЕК» ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ: ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНЕРТНОЙ СРЕДЫ, СБОРКИ И ТЕСТИРОВАНИЯ АККУМУЛЯТОРОВ

Гербер Е.А.
ООО «Вилитек», Москва, Россия
ega@vilitek.ru

Бурное развитие электрохимии и, в частности, производства химических источников тока (ХИТ) в России требует не только глубоких теоретических исследований, но и надежной, современной технологической базы. Производство ХИТ – одно из наиболее востребованных направлений, представляющий собой многостадийный процесс, чрезвычайно требовательный к чистоте исходных соединений, к условиям производства и к качеству используемого оборудования. Основной упор в настоящий момент делается на разработку собственных технологий для изготовления литий-ионных аккумуляторов и батарей, основанных на отечественном сырье. Процесс разработки, производства материалов и изготовления аккумуляторных батарей включает в себя ряд этапов, каждый из которых требует специализированного оборудования и технологий.

Процесс разработки материалов и изготовления аккумуляторных батарей включает в себя ряд этапов, каждый из которых требует специализированного оснащения. Компания «Вилитек» уже более 12 лет занимается производством и поставкой научного и промышленного оборудования, а также является официальным дилером в России целого ряда ведущих зарубежных заводов-изготовителей.

Рис. 1. Изображение типового перчаточного бокса с системой газоочистки.

При работе с ХИТ ключевым требованием является полное исключение контакта активных материалов и электролита с влагой. Даже минимальное содержание влаги приводит к гидролизу электролита, деградации электродных материалов и снижению ресурса ячеек. Не менее важным является предотвращение окисления кислородом, а в случае работы с литием – и азотом, что и формирует высокие требования к инертной среде.

Для обеспечения стабильной инертной среды применяются перчаточные боксы серии VBOX PRO (Рис. 1) с системой газоочистки (Рис. 2), обеспечивающей остаточное содержание кислорода и влаги до 1 ppm. Замкнутая система циркуляции и регенерации инертного газа (Ar/N_2) позволяет поддерживать постоянные параметры атмосферы при выполнении всех этапов работы с ХИТ: подготовки материалов, сборки coin-, pouch- и цилиндрических ячеек, дозирования электролита, сварки токовыводов, герметизации корпусов и хранения чувствительных компонентов.

Рис. 2. Система газовой очистки серии VPURE.

Компания «Вилитек» более 12 лет разрабатывает и производит перчаточные боксы и комплексные решения на их основе для лабораторий, НИОКР-центров и опытно-промышленных участков аккумуляторной отрасли. За это время реализовано более 500 различных конфигураций оборудования, включая специализированные решения для сборки и испытаний аккумуляторов.
Необходимо подчеркнуть, что продукция компании «Вилитек» не исчерпывается перчаточными боксами и включает в себя очень широкий класс оборудования, от перистальтических насосов и мельниц до промышленных автоматизированных линий производства ХИТ. Наличие опытных конструкторов и собственного производства, расположенного в Москве, позволяет разрабатывать и производить нестандартное оборудование по индивидуальным требованиям заказчика.

Приглашаем посетить выставочный стенд компании «Вилитек», где вы сможете вживую ознакомиться с нашими передовыми разработками, обсудить актуальные технологические задачи и подобрать оптимальные решения вместе с нашими специалистами.

Вилитек
С пониманием каждой детали

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОФОРМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ: ОТ ПЕРВОНАЧАЛЬНЫХ ОЖИДАНИЙ К РЕАЛЬНЫМ ПРИМЕНЕНИЯМ

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

В конце прошлого и в начале нашего века многими авторами декларировалась перспективность электрохимических применений как собственно электродов на основе различных углеродных и металлических наноформ, так и их использование в качестве модификаторов традиционных электродных материалов [1]. В первом случае надежды возлагались на широкий спектр наноформ углерода – разнообразные виды нанотрубок, луковичные структуры, фуллерены, малослойные графеновые структуры (МГС) и т. д. в плане их использования в суперконденсаторах, литиевых батареях, в качестве водородных аккумуляторов, электрохимических сенсоров и как электродов с электрокаталитическими свойствами. Во втором случае считалось очевидным, что наноразмерные частицы различных металлов (чаще всего благородных либо их сплавы с менее благородными) найдут широкое применение в электрохимических устройствах преобразования и запасания энергии, таких как топливные элементы (ТЭ) и генераторы водорода и кислорода. По этой причине исследование электрохимии таких систем было включено в тематику многих научных центров и отдельных лабораторий. Прошло около тридцати лет с этого времени, и можно подвести промежуточные итоги результатов исследований и проанализировать обоснованность этих предположений. В рамках данного анализа показано, что многие надежды о широком применении не содержащих металлы наноформ углерода не оправдались, и только сажеподобные частицы субмикронного размера и, в меньшей степени МГС, нашли реальное применение в достаточно скромной роли носителя каталитически активных металлических частиц, либо одного из компонентов сложных по составу электродных материалов для электрохимических сенсоров. Причина этого состоит в низкой электрохимической активности базальных поверхностей этих материалов, а все попытки её функционализации и допирования не привели к созданию электродных материалов с электрокаталитическими характеристиками, превосходящих по совокупности параметров металлсодержащие катализаторы. Определённым исключением являются фуллерены, модифицированные формы которых реально используются в качестве компонентов лекарственных средств. Что же касается наноформ металлов, то они нашли самое широкое применение в промышленно выпускаемых низкотемпературных ТЭ в виде композитов с углеродными наноструктурами, в установках для очистки сточных вод, электролизёрах и т.д. [2]. В то же время получили развитие работы, посвященные одностадийному электрохимическому синтезу композитов МГС, декорированных наночастицами металлов и сплавов. Предложены лабораторные технологии получения электродных материалов на их основе в ряде случаев, не уступающих коммерческим катализаторам [3].

В заключение можно констатировать, что хотя не все наноформы нашли практическое применение, их изучение стимулировало развитие как крайне востребованных сегодня методов характеризации нанообъектов (рамановская и UV-Vis –Nir-спектроскопия, электронная и атомно-силовая микроскопия и т.д.), так и развитие теоретических подходов, позволяющих понимать связь структура – свойства микромира.

1. Krivenko, A.G., & Komarova, N.S. Electrochemistry of nanostructured carbon. *Russian Chemical Reviews*, 2008. *77*(11), 927-943.
2. Péter, L. Electrochemical methods of nanostructure preparation 2021. Cham, Switzerland: Springer.
3. Kuriganova, A.B., Brink, I.Y., & Smirnova, N.V. Theoretical and technological fundamentals of pulse electrolysis for the production of electro-and catalytically active materials based on Pt, Pd, Sn and graphene nanostructures. *Nano Materials Science*. 2026. V. 8, Issue 3, P. 556-574.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000692-4.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Парфенюк В. И.
Институт химии растворов РАН, ул. Академическая 1, Иваново, Российская Федерация
vip@isc-ras.ru

В последние годы направление в полимерной химии, связанное с электропроводящими полимерами стремительно развивается. Органические проводящие полимеры (ПП) вызывают интерес не только с точки зрения их электропроводящих свойств, но и как один из видов электроактивных материалов, способных накапливать и хранить заряд за счет протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций. В этих полимерах сопряжённая углеродная цепь состоит из чередующихся одинарных и двойных связей. За её электрические и оптические свойства отвечают высокоделокализованные, поляризованные и электронно-плотные π-связи. К настоящему времени хорошо изучены классы органических ПП: полиацетилен, полипиррол, политиофен, полианилин, полисульфид-*пара*-фенилен, поли-*пара*-фениленвинилен, а также менее исследованные: полииндол, полипирен, поликарбазол, полиазулен, полифлуорен, полинафталин и некоторые другие. Одним из самых известных в этом классе химических веществ является полиацетилен. Проводящий полиацетилен, легированный бромом, проводит ток в миллион раз лучше, чем чистый полиацетилен. Обычные полимеры могут состоять из тысяч или миллионов мономерных звеньев, тогда как сопряженная полимерная цепь состоит из гораздо меньшего числа мономерных звеньев. ПП обладают как локализованными, так и делокализованными состояниями, а делокализация π-связей, в свою очередь, сильно зависит от степени беспорядка. Делокализация играет важную роль в генерации носителей заряда, таких как поляроны, биполяроны, солитоны и т. д., которые отвечают за переход от изолятора к металлу. В чистом виде сопряжённые полимеры по отношению к полупроводникам ведут себя как диэлектрики, а их проводимость увеличивается с ростом концентрации примесей. В нелегированном состоянии они ведут себя как анизотропная квазиодномерная электронная структура с умеренной шириной запрещённой зоны 2–3 эВ, как обычный полупроводник, и демонстрируют электрические и оптические свойства полупроводников. Когда сопряжённые полимеры подвергаются легированию или фотовозбуждению, π-связь самолокализуется и подвергается нелинейному возбуждению в виде поляронов, солитонов, биполяронов и т. д., а полимер переходит из состояния нелинейного возбуждения в металлическое состояние Области применения ПП и их композитов представлены на рис. 1.

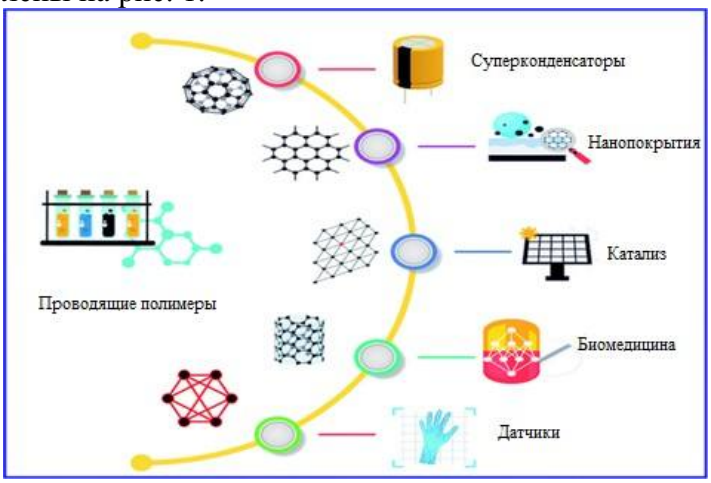


Рис. 1. Схематическое изображение областей применения ПП и их композитов

ПП полимеры могут быть синтезированы с использованием различных методов, включая химическое окисление, электрохимическую полимеризацию, синтез в паровой фазе,

сольвотермальный, плазменную полимеризацию и др. (рис. 2). Как правило, ПП в исходном состоянии обладают низкой электропроводностью и невысокими оптическими свойствами, однако легирование подходящими материалами может придать им более высокие свойства.

Рис. 2. Схематическое изображение различных методов синтеза ПП

В докладе представлены способы получения и свойства наиболее интересных с точки зрения практического применения проводящих полимеров: полиацетилена, полианалина, политиофенов, полипиррола и полипорфиринов. Представлены модели, которые помогают объяснить механизм проводимости проводящих полимеров, соответствующие подходы к синтезу и физические свойства, в том числе, электрические, оптические и механические. Важную роль в эффективности создаваемых на их основе композитных материалов играют структурные особенности и свойства проводящих полимеров. Приводится анализ последних разработок в области их применения для фотокатализа, систем хранения энергии, защитных покрытий и других.

Одними из разновидностей проводящих полимерных материалов являются полимеры на основе порфиринов (полипорфирины). Порфириновые полимеры встречаются в широком спектре разнообразных приложений оптоэлектронных устройств, особенно, в фотоэлектрических ячейках или для использования в качестве фото- или электрокатализаторов. Есть много сообщений о разработке эффективных устройств с использованием известных и хорошо развитых оптоэлектронных и каталитических свойств порфириновых макроциклов. В этих работах приведены свойства порфириновых полимеров, включающих фотохимические характеристики в возбужденном состоянии и подвижность свободных носителей заряда и возбужденных состояний (экситонов). Эффекты увеличения/уменьшения молекулярной организации порфириновых полимеров могут резко изменить диффузию экситонов и свободных носителей заряда. Однако, эти два эффекта довольно часто взаимно исключают друг друга. Имеется ряд примеров, в которых увеличенная диффузия экситонов привела к снижению мобильности заряда и снижению общей конверсии солнечной энергии. В работе [1] проведено систематическое обобщение работ по синтезу, свойствам и применению ряда полипорфиринов. Научный материал, представленный в этой работе, дает возможность проследить свойства этих соединений при переходе от мономерных тетрапиррольных макрогетероциклов к полипорфиринам, включая направленный синтез мономерных порфиринов, металлопорфиринов и полипорфиринов на их основе. В этой работе достаточно подробно рассмотрена и обоснована классификация полипорфиринов, а также способы получения и свойства гомополипорфиринов, порфиринсодержащих сополимеров, иммобилизованных на полимерных носителях порфиринов и координационных полимеров на основе металлопорфиринов.

Значительный вклад в развитие химии проводящих полимеров на основе порфиринов внесли Т. Танака и А. Осука [65], чей обзор направлен на охват множества синтетических методологий, разработанных для построения конъюгированных порфириновых массивов (arrays – массивы, см. оригинальный текст), а также на суммирование их связей между структурой и свойствами, и их применения в различных приложениях, таких как: красители, поглощающие свет в ближнем ИК-диапазоне, нелинейные оптические материалы и электронопроводящие молекулярные провода. Приведен анализ результатов исследований, проведенных, главным образом, с помощью двух синтетических стратегий.

Одна из стратегий — соединить порфирины с π-линкером, таким как этин и этен, что проводится контролируемо с помощью классических органических реакций или реакций, катализируемых переходными металлами. Электронное взаимодействие зависит от природы линкера, положения моста и геометрической зависимости составляющих порфиринов.

Другая стратегия — объединение порфиринов с помощью множественных прямых связей, что часто выполняется при окислительных условиях. Полученные порфириновые массивы демонстрируют возмущенные спектры поглощения, при этом наблюдаемые возмущения усиливаются по мере увеличения числа порфириновых единиц в массивах. Другая стратегия — объединение порфиринов с помощью множественных «прямых связей», что часто выполняется при окислительных условиях. Под «прямыми связями» имеется ввиду непосредственное объединение порфирин-мономеров на основе окислительных процессов в конъюгированные массивы без применения π-линкеров. Полученные порфириновые массивы демонстрируют возмущенные спектры поглощения, при этом наблюдаемые возмущения усиливаются по мере увеличения числа порфириновых единиц в массивах. Среди этих систем мезо-мезо, β–β, а также β–β триплетно связанные порфириновые массивы демонстрируют удивительные фотофизические свойства, такие как: экстремально красно сдвинутые профили поглощения, достигающие инфракрасной области, исключительно сниженные коэффициенты ослабления транспорта заряда. Самый низкий энергетический Q-диапазон порфириновой ленты 24mer наблюдается на 2800 нм, что на момент написания обзора оставалось самым низким электронным переходом, зафиксированным для нейтральной молекулы. Кроме того, были разработаны новые конъюгированные массивы порфириноидов, включающие напрямую связанные корроловые олигомеры, гибридные ленты порфирина и прямоугольных гексафиринов, а также субпорфирин-димеры. Эти результаты ярко подчёркивают необходимость дальнейшего изучения конъюгированных порфириноидов.

Следует отметить, что структура молекул порфирин-мономеров может существенным образом сказываться на проводящих свойствах полипорфиринов на их основе. В настоящее время наш научный коллектив занимается решением этого вопроса. Ранее, нами [3], методами электродной импедансной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии впервые доказано, что возможно формирование поли-H_2T(4-NH_2Ph)P в ДМСО в потенциостатических условиях при потенциалах электровосстановления кислорода. Проведена оценка морфологии и толщины осаждаемых полипорфириновых пленок методами атомно-силовой микроскопии. На основании оценок сопротивления и толщины определена величина удельной проводимости ($4.2 \cdot 10^{-4}$ См/см) полученной пленки.

На рис. 3 показано «место» этого полимера в ряду других проводящих полимеров и «классических» проводников и диэлектриков.

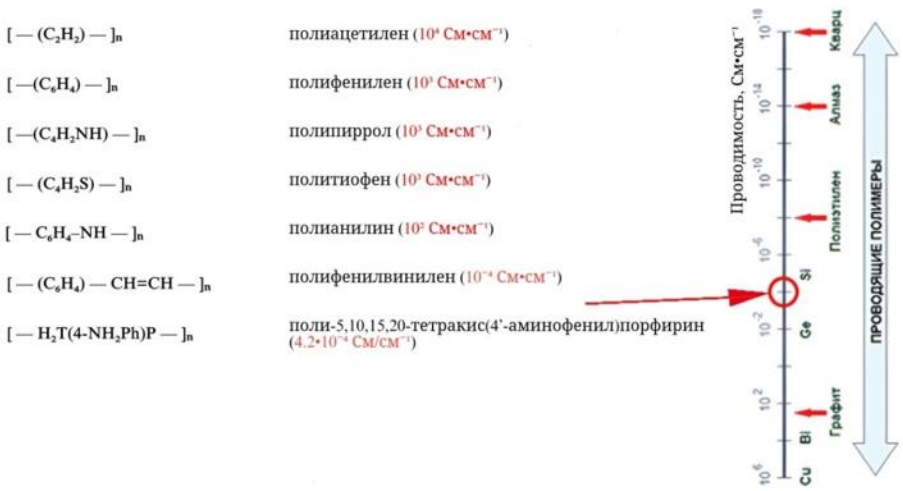


Рис. 3. Электропроводность различных проводящих полимеров.

Основная цель доклада — представить современные тенденции в области синтеза, свойств и практического применения ПП. Проводящие полимеры широко используются в качестве материалов для электродов суперконденсаторов благодаря их металлической проводимости, гибкости, технологичности и простоте изготовления, для защиты металлов и их сплавов от коррозии. Они также используются в качестве пигментов для органических покрытий, а многослойные проводящие полимеры и их композиты действуют как ингибиторы коррозии. ПП — это новые и перспективные материалы в области биомедицинской инженерии, но их применение в биомедицине ограничено из-за их цитотоксичности и различий в исследованиях in vivo и in vitro. Как правило, основными проблемами, связанными с ПП, являются физические свойства и биосовместимость, которые можно решить путём добавления серебра или биоразлагаемых полимеров. Наноструктуры ПП имеют большие перспективы в области сенсорики благодаря высокой площади поверхности или высокому соотношению площади поверхности к объёму, что способствует диффузии молекул анализируемого газа в полимерную матрицу и из неё. Среди ПП для электрохимических сенсоров эффективно используются полианилин и полипиррол. Морфология ПП и толщина плёнки играют важную роль в процессе сенсорики из-за междоменного расстояния, которое уменьшает взаимодействие анализируемого газа с полимером. Полианилин обладает лучшими сенсорными свойствами по сравнению с другими материалами благодаря обратимому механизму легирования. Гибридные ПП устраняют недостаток селективности и проблему высокой рабочей температуры у оксидных металлических химрезисторов.

Будущие разработки должны быть направлены на разработку и исследование свойств новых проводящих полимеров.

ЛИТЕРАТУРА.

1. О. И. Койфман, Т. А. Агеева Порфиринполимеры: синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД. 2018. 300 с.
2. T. Tanaka, A. Osuka Conjugated porphyrin arrays: synthesis, properties and applications for functional materials. Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44 (4). P. 943
3. S. M. Kuzmin, S. A. Chulovskaya, V. I. Parfenyuk Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para – aminophenyl porphyrin Materials Chemistry and Physics 241 (2020) 122394

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-13-00010.

ИНТЕГРАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ И БИОМЕДИЦИНЫ: ФЕРМЕНТНЫЕ, ДНК И КЛЕТОЧНЫЕ БИОСЕНСОРЫ

Шумянцева В.В., ***Агафонова Л.Е., Масамрех Р.А., Филиппова Т.А., Пронина В.В., Бережнова А.В., Жданов Д.Д., Кузиков А.В.***

ФГБНУ "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Москва, Россия
v_shumyantseva@mail.ru

Цитохромы Р450 – гем-тиолатные монооксигеназы, участвующие в 90% реакций I фазы биотрансформации ксенобиотиков, в том числе и 75% лекарственных препаратов, а также в метаболизме эндогенных соединений, таких как холестерин, стероидные гормоны, жирные кислоты, эйкозаноиды. Цитохромы Р450 являются молекулярными мишенями при разработке лекарственных препаратов - регуляторов метаболизма. Индивидуальные особенности каталитической активности изоферментов цитохрома Р450 являются главной причиной различий в фармакокинетике и реакции на фармакотерапию. Активный метаболизм лекарственных препаратов, катализируемый цитохромами Р450, может приводить к лекарственной интерференции, межлекарственным взаимодействиям и нежелательным побочным эффектам. В связи с высокой функциональной значимостью этого класса гемопротеинов разрабатываются различные подходы для анализа каталитической активности цитохромов Р450 именно с целью практического применения полученных результатов. Электрохимические **цитохром Р450-системы** были исследованы в режиме **биосенсоров** для регистрации субстрат-ингибиторного потенциала и поиска потенциальных лекарств среди новых химических соединений [1]. Новизна подхода заключается в применении электрохимических цитохром Р450-содержащих систем в качестве неинвазивных сенсорных модельных регистраторов-анализаторов в изучении механизма биотрансформации лекарственных препаратов и лекарственной интерференции.

Поиск субстратов и ингибиторов цитохромов Р450 среди новых химических соединений. С помощью цитохром Р450-электродов были проанализированы 11 новых химических соединений (получены в лаборатории синтеза физиологически активных соединений). Среди исследованных соединений были выявлены эффективные ингибиторы электрокаталитической активности CYP17A1. Эти соединения подтвердили противораковую активность в экспериментах на клетках LNCaP и PC3 (prostate cancer cell lines), перспективные в качестве потенциальных лекарственных препаратов для лечения рака предстательной железы.

Влияние метаболических антиоксидантных препаратов на каталитическую активность цитохромов Р450. Разработанные электрохимические системы на основе Р450 3А4 и Р450 2С9 были использованы для исследования влияния антиоксидантных метаболических препаратов, применяемых в клинической практике, на каталитическую активность этих изоферментов. Показано, что антиоксидантные метаболические препараты стимулируют электрохимическое восстановление форм Р450 3А4 и Р450 2С9 и уменьшают скорость накопления активных форм кислорода, тем самым стабилизируя фермент. Исследовано влияние антиоксидантных метаболических препаратов (аскорбиновая кислота, восстановленный глутатион, таурин, цитохром *c*, этилметилгидроксипиридина малат (этоксидол)) на монооксигеназную каталитическую активность этих изоферментов. Исследуемые соединения являются лекарственными препаратами и широко применяются в клинической практике в комплексной фармакотерапии различных заболеваний. Полученные с помощью разработанных электрохимических систем на основе Р450 3А4 и Р450 2С9 экспериментальные данные о влиянии исследуемых соединений на каталитическую активность изоферментов цитохрома Р450 свидетельствуют, что антиоксидантные препараты

стабилизируют изоферменты цитохрома Р450 путем уменьшения скорости накопления пероксида водорода, образующегося при разобщении каталитического цикла и при электрохимическом восстановлении кислорода. Таким образом, антиоксидантные метаболические препараты могут использоваться в комплексной фармакотерапии с целью регуляции скорости метаболизма лекарственных препаратов, особенно при персонализированном подходе к лечению пациентов с полиморфизмом генов изоферментов цитохрома Р450.

Электроанализ полиморфных модификаций цитохромов Р450 2С9, Р450 2С9*2 и Р450 2С9*3 и исследование их субстратных свойств в присутствии антиоксидантных метаболических препаратов. Полиморфизм является причиной многих нежелательных побочных проявлений лекарственных препаратов. Наследственная генетическая изменчивость генов ферментов, метаболизирующих лекарства, а именно цитохромов Р450, влияет на биотрансформацию лекарств и межлекарственные взаимодействия. В связи с этим исследование особенностей каталитической активности изоморфных вариантов цитохромов Р450 является актуальным. Исследованы электрохимические свойства цитохрома Р450 2С9 (CYP2C9) и полиморфных модификаций Р450 2С9*2 (CYP2C9*2) и Р450 2С9*3 (CYP2C9*3). В присутствии мексидола, метаболического антиоксидантного препарата, регистрируется повышение каталитической активности цитохрома Р450 2С9 по отношению к диклофенаку в 1,7 раза. Таурин, витаминоподобное соединение с антиоксидантными свойствами, также стимулирует метаболизм диклофенака в 1,5 раз. Показана стимулирующая роль антиоксидантных препаратов мексидола и таурина в концентрациях, сравнимых с концентрациями субстратов этих изоформ на метаболические реакции диклофенака. Поиск активаторов и ингибиторов биокатализа лекарственных веществ является актуальной задачей. Для целенаправленной регуляции биотрансформации лекарств *in vivo* может быть реализован подход с помощью коррекции собственно активности фермента. В связи с этим актуальным и важным подходом является регуляция ферментативной активности с помощью соединений, не являющихся субстратами этого гемопротеина, но оказывающих влияние на отдельные стадии катализа.

Межлекарственные взаимодействия (МЛВ) - серьезная проблема в современном здравоохранении. МЛВ проявляются при одновременном приеме нескольких препаратов и связаны с взаимным влиянием как самих препаратов, так и их метаболитов на биотрансформацию, что может привести к нарушению фармакологического действия, проявлению негативных побочных эффектов, нежелательных реакций на лекарства и изменению их свойств, а также к изменению диапазона эффективных концентраций (смещение «терапевтических окон»). Разработана система анализа на основе рекомбинантного цитохрома Р450 3А4 для исследования межлекарственных взаимодействий препаратов, применяемых в комплексной терапии при лечении заболеваний ЖКТ, связанных с инфицированием *Helicobacter pylori.* Показано, что ингибитор протонного насоса ИПП омепразол и макролидный бактериостатический антибиотик эритромицин метаболизируются цитохромом Р450 3А4. Взаимное влияние этих лекарственных средств на цитохром Р450 3А4 выражается в снижении скорости реакции N-деметилирования эритромицина в присутствии омепразола, но в отсутствии влияния эритромицина на метаболические превращения омепразола, регистрируемые методом масс-спектрометрии по образованию продукта омепразол сульфона. Такие межлекарственные взаимодействия могут быть связаны с более высоким сродством омепразола к цитохрому Р450 3А4 (спектральная константа диссоциации Кд = 1,9 мкМ) по сравнению с эритромицином (Кд = 52 мкМ).

Разработаны подходы для использования цитохром Р450-электродов в режиме электрохимических **нанобиореакторов** для электроферментативного синтеза биологически активных соединений. Исследованы электрокаталитические цитохром Р450 3А4 и Р450 2С9 системы как наиболее функционально-значимые изоформы в режиме перехода от 2Д к 3Д

сенсору за счет включения фермента в **нанопоры** на рабочем электроде, образованные регулярными нанопоровыми мембранами анодного оксида алюминия (Anodisc 13) или порами, образуемыми порообразующим белком стрептолизином О, а также при образовании биоконъюгатов ферментов с флавиновыми нуклеотидами как моделей электрон-транспортной цепи переноса электронов. Разработаны биосенсоры на основе бактосом как эффективных моделей систем микросомального окисления, содержащие цитохромы Р450 3А4 и 2С9 полученных из трансгенных организмов, например, из клеток насекомых, трансфицированных бакуловирусом, несущим гены индивидуальных изоферментов цитохрома Р450 человека и цитохром Р450-редуктазы (Baculosomes™, Supersomes™) или мембранных фракций, полученных из *Escherichia coli*, продуцирующих индивидуальные изоферменты цитохрома Р450 и компоненты монооксигеназной системы человека (Bactosomes®). Исследовано влияние реагентов молекулярного краудинга (глицерин, бетаин, фиколл) на электрокаталитические цитохром Р450-системы. Разработанные подходы позволили увеличить эффективность электрокаталитических цитохром Р450-систем на 20-200 % [2].

Разработана двухэлектродная система, работающая в двух диапазонах потенциалов, для оценки каталитической активности цитохромов Р450 3А4, 2С9, 2С19, 19А1, 2Е1, 2Д6 и регистрации изменения концентрации субстрата или метаболита. Основываясь на различии электрохимических свойств ряда субстратов и продуктов реакций, предложен концептуально новый подход для определения каталитической активности цитохромов Р450, основанный на использовании биэлектродных электрохимических систем. Один из электродов биэлектродной системы (ферментный) используется для иммобилизации рекомбинантных или мембраносвязанных изоформ цитохрома Р450, при этом другой электрод (индикаторный) служит для регистрации уменьшения количества субстрата или прироста продукта реакции за счет прямого электрохимического окисления этих соединений [3].

L-аспарагиназы (амидогидролазы) – ферменты, которые гидролизуют L-аспарагин (L-Asn) до L-аспарагиновой кислоты (L-Asp) и аммиака. Истощение аспарагина приводит к ингибированию биосинтеза белка и апоптозу лимфобластных клеток, которым требуется Asn из внешних источников. L-аспарагиназы используются при лечении острого лимфобластного лейкоза. Разработан **ферментный сенсор** для анализа каталитической активности аспарагиназы *Erwinia carotovora* в системах с иммобилизованным ферментом. В присутствии субстрата аспарагина регистрируется концентрационно-зависимое снижение интенсивности сигналов электроокисления белка, что позволило рассчитать значение электрохимической константы Михаэлиса, которая была сравнима с этим параметром для реакции в растворе.

β-лактамазы расширенного спектра (БЛРС) – ферменты, которые вырабатываются грамотрицательными бактериями и обуславливают резистентность этих бактерий к цефалоспоринам 3 поколения, наиболее часто применяемым антибактериальным препаратам. БЛРС разрушают β-лактамное кольцо в структуре антибиотиков, что приводит к потере их антимикробной активности. Для обнаружения бактерий, экспрессирующих БЛРС, были разработаны электрохимические тест-системы на основе электродов с иммобилизованным антибиотиком цефотаксимом как индикатором активности β-лактамаз.

Фармакогеномика - изучение изменений физико-химических характеристик ДНК и РНК, связанных с реакцией на лекарственные средства Концентрационно-зависимое снижение интенсивности максимальных амплитуд токов электроокисления и смещение потенциалов электроокисления гетероциклических оснований позволяет количественно оценить тип взаимодействия и рассчитать константы связывания. Исследовано взаимодействие с дцДНК фавипиравира, умифеновира, диклофенака, доксорубицина, рифампицина, абиратерона и их лекарственных фосфолипидных композиций. Рассчитаны

константы связывания лекарственных препаратов с дцДНК по отдельным гетероциклическим основаниям (гуанин, аденин, тимин). Анализ кинетических, термодинамических и электрохимических параметров позволяет классифицировать механизмы взаимодействия в системе ДНК - лиганд. Определены ДНК-опосредованные коэффициенты токсического влияния препаратов на ДНК. Введение дополнительных функций (например, систем адресной доставки лекарств или заключение препарата в наночастицы) в молекулу лекарственного препарата может изменить характер взаимодействия с ДНК. Механизм действия противоопухолевого препарата доксорубицина основан на интеркаляционных взаимодействиях с ДНК. Доксорубицин и наноформа доксорубицина (доксорубицин, встроенный в фосфолипидные наночастицы), взаимодействуют с дцДНК, вызывая смещение потенциала электроокисления гетероциклических оснований (гуанина, аденина и тимина) в анодную область, что доказывает интеркаляционный характер взаимодействия. При иммобилизации таргетного пептида NGR (Asn-Gly-Arg), несущего функцию аффинности к аминопептидазе N, играющей роль маркера (CD13) мембранной поверхности раковых клеток, к фосфолипидным наночастицам со встроенным доксорубицином, меняется механизм взаимодействия, что регистрируется по смещению потенциалов электроокисления гетероциклических оснований ДНК (ГЦО) в катодную область. Такой механизм отражает включение электростатических взаимодействий, вероятно за счет заряженных функциональных групп таргетного пептидного фрагмента [4-6].

Клеточные линии являются эффективными моделями для изучения цитотоксичности лекарственных препаратов. Разработаны биосенсоры для исследования фармакологического влияния лекарственных препаратов (доксорубицина, доксорубицина с таргетными фрагментами, RGD (Arg-Gly-Asp) липоевой кислоты и их фосфолипидных композиций) на **клеточные линии** рака молочной железы MCF-7 и MDA-MB-231, гепатоцеллюлярной карциномы человека HepG2, фибробластов человека Wi-38. Метод основан на регистрации концентрационно-зависимого изменения сигналов электроокисления белков внешней мембраны клеток в присутствии лекарственных средств, вызывающих токсический эффект. Для анализа клеточных линий использованы методы квадратно-волновой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Литература:

1. Shumyantseva, V.V., Kuziko,v A.V., Masamrekh, R.A. et all // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 121. P. 192.
2. Koroleva, P.I., Kuzikov, A.V., Gilep, A.A. et all // Molecules 2025. V. 30. P. 3673.
3. Kuzikov, A.V., Filippova, T.A., Masamrekh, R.A., Shumyantseva V.V. // Electrocatalysis 2022, V.13. P. 630-640.
4. Pronina V.V., Shumyantseva V.V. // Next Materials 2025. V.9. P. 101070.
5. Pronina V.V., Kostrukova L.V., Ivanov S.V. et all // Biomedicines 2025. V.13. P. 996.
6. Kostryukova, L.V., Tereshkina, Yu.A., Tikhonova, E.G. et all // Nanomaterials 2023. V.13, P. 2229.

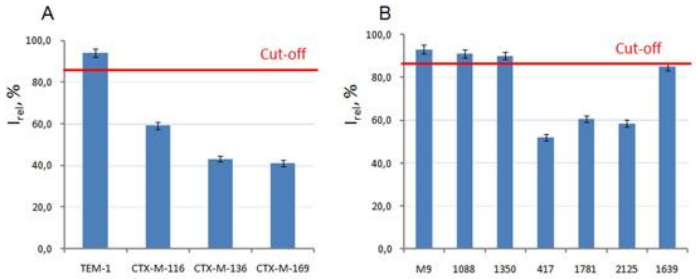
Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 - 2030 годы) (№122030100168-2)

УСТНАЯ СЕССИЯ

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ СЕРИНОВЫХ β-ЛАКТАМАЗ, ПРОДУЦИРУЕМЫХ БАКТЕРИЯМИ *K. PNEUMONIAE* и *E. COLI*

***Агафонова Л.Е.*[1], *Рубцова М.Ю.*[2], *Преснова Г.В.*[2],*Фурсова Н.К.*[3], *Шумянцева В.В.*[1]**
[1]ФГБНУ "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Москва, Россия
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[3]ФБУН "ГНЦ ПМБ", Оболенск, г.о. Серпухов, Московская обл., Россия
agafonovaluba@mail.ru

β-лактамазы расширенного спектра (БЛРС) – ферменты, которые вырабатываются грамотрицательными бактериями и обуславливают резистентность этих бактерий к цефалоспоринам 3 поколения, наиболее часто применяемым антибактериальным препаратам. БЛРС разрушают β-лактамное кольцо в структуре антибиотиков, что приводит к потере их антимикробной активности. Определение БЛРС важно для идентификации устойчивых к антибиотикам патогенов и выбора тактики лечения. Для выявления БЛРС используются фенотипические (метод «двойных дисков») и генотипические методы (ПЦР). Эффективность выявления устойчивости, связанной с продукцией БЛРС, с помощью традиционных методов требует продолжительного времени, стандартных дисков с антибиотиками, коммерческих сред, ингибиторов для оценки чувствительности к антибиотикам. Для оперативного обнаружения бактерий, экспрессирующих БЛРС, были разработаны электрохимические тест-системы. С целью увеличения электроактивной площади и усиления сигнала электроды модифицировали стабильной дисперсией одностенных углеродных нанотрубок. В присутствии БЛРС CTX-M-типа регистрировали снижение силы тока окисления цефотаксима (ЦФТ) (рис. А). Это связано с уменьшением концентрация ЦФТ в реакционной среде из-за гидролиза под действием БЛРС. Добавление сульбактама, ингибитора БЛРС, восстанавливало ток окисления. В качестве отрицательного контроля использовали образец, полученный из *E. coli*, экспрессирующей β-лактамазу TEM-1, которая не гидролизует ЦФТ. Применимость тест-систем была продемонстрирована на нескольких клинических штаммах *K. pneumonia,* устойчивых к антибиотикам (417, 1781, 2125, 1639) и чувствительных к цефалоспоринам 3-го поколения (M9, 1088, 1350) (рис. В). Показано снижение пикового тока окисления ЦФТ на 40-50 % (Cut-off – средняя величина тока окисления при анализе образцов, не гидролизующих ЦФТ, за вычетом двукратного значения стандартного отклонения). Разработанные электрохимические сенсоры могут быть использованы для быстрого скрининга бактериальных штаммов, продуцирующих БЛРС, и новых ингибиторов β-лактамаз [1]. Бактериальные лизаты клинических образцов предоставлены ФБУН "ГНЦ ПМБ".



1. Rubtsova M.Yu., Presnova G.V., Agafonova L.E. et all // Microchem. J. 2026. V. 225. P.118174

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 - 2030 годы) (№122030100168-2) и Государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (№ 123032300028-0).

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ СУБТЕРАГЕРЦОВЫХ ВОЛНОВОДНЫХ РЕЖЕКТОРНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Алыева А.Б.*, *Орловский А.А.*, *Заславский В.Ю.*, *Родин Ю.В.*, *Палицин А.В.
Институт прикладной физики РАН им. А.В. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород
a.alyeva@ipfran.ru

В настоящее время аддитивные технологии позволяют полностью автоматизировано производить волноводные компоненты с достаточно высокой точностью (фотополимеризация, струйная подача материала, связующего, экструзию материала, направленное осаждение из паровой фазы, листовое ламинирование и сверхзвуковая стереолитография). Перспективной технологией является многоструйная подача материалов – Multi Jet Printing (MJP), которая широко применяется в промышленности благодаря высокому геометрическому разрешению в сочетании с совместимостью с различными материалами, такими как металлы, композиты, полимеры и керамика. В данной работе представлена методика изготовления волноводных фильтров режекторного типа субтерагерцового диапазона частот на основе применения струйной печати фотополимером VisiJet M2R-CL с помощью технологии MJP, включающая этапы послойного синтеза, удаления воскового суппорта, химической активации поверхности и последующего химического осаждения меди, обеспечивающего формирование сплошного токопроводящего слоя (20-30 мкм) на поверхности деталей сложной геометрии. Данные устройства достаточно широко востребованы в волноводных трактах приемопередающих систем, могут быть применены в телекоммуникационных системах нового поколения в коротковолновых диапазонах частот, включая терагерцовый, а также представляют значительный интерес для диагностики в системах нагрева плазмы. Базовым элементом рассматриваемого фильтра является резонатор, имеющий форму мелкомасштабного эллиптического цилиндра с соотношением полуосей эллипса для обеспечения единственного резонанса в рабочей полосе частот 220 – 325 ГГц [1].

Изготовление заготовки (оправки) разрабатываемого волноводного фильтра осуществлялось на принтере ProJet серии 2500 фотополимером VisiJet M2R-CL, который отверждался УФ-излучением непосредственно в процессе печати. По химической природе данный материал представляет собой полиакрилат, содержащий монофункциональный алифатический уретанакрилат, трициклодекандиметанолдиакрилат и фотоинициатор. Особенностью технологии MJP является использование поддерживающих опор, основой которых является гидроксилированный воск. На этапе завершения печати восковые опоры были полностью удалены, так как их присутствие на поверхности или внутри полостей детали приводит к нарушению адгезии медного покрытия. Далее образцы промывались в ультразвуковой ванне спиртовым раствором щёлочи с добавлением поверхностно-активных веществ. Кроме того, рабочая поверхность детали была дополнительно обработана серной кислотой и облучалась УФ-лампой для улучшения качества поверхности. Завершающим этапом создания фильтра на основе рассматриваемой технологии является нанесение на 3D-печатную заготовку тонкого слоя меди толщиной около 20 – 30 мкм [2]. Проведенные экспериментальные исследования электродинамических характеристик изготовленного 300 ГГц фильтра на мВт уровне мощности продемонстрировали работоспособность данного устройства с характеристиками, соответствующими теоретическим расчетам.

1. Заславский В.Ю., Палицин А.В., Родин Ю.В. Терагерцовый полосно-запирающий волноводный фильтр. // Патент RU 2023128364.-2023.
2. Проявин М. Д., Котомина В.Е. Способ изготовления СВЧ-компонентов сложной формы, имеющих развитую металлическую рабочую поверхность. // Патент № 2795771. -2022.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 25-79-10383).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ L-АСПАРАГИНАЗЫ, НЕКОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА МАТРИЦЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

***Бережнова А.В.**, Агафонова Л.Е., Шишпарёнок А.Н., Жданов Д.Д., Шумянцева В.В.*
ФГБНУ "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Москва, Россия
alinalikeed@mail.ru

L-аспарагиназа (ASNase, L-аспарагин амидогидролаза (ЕС 3.5.1.1)) — фермент класса гидролаз, применяемый в медицине в качестве фармакологического противоопухолевого средства при остром лимфобластном лейкозе, неходжкинской лимфоме, а также при солидных опухолях [1, 2]. Фермент катализирует расщепление аспарагина L-Asn. В механизме ферментативного катализа ASNase участвуют аминокислоты Тре12, Тир25, Тре89, Асп90, Лиз162, что позволяет электрохимически регистрировать структурную перестройку ASNase при взаимодействии с L-Asn по изменению интенсивности тока пика окисления аминокислот активного центра фермента [1]. Бактериальная целлюлоза (БЦ) - природный полимер, состоящий из β-1,4-D(+) глюкозных звеньев, характеризующийся высокой адсорбционной способностью, биологической совместимостью и механической прочностью. БЦ применяют в качестве носителя в системах доставки лекарственных средств [2]. Для повышения стабильности и пролонгирования действия, ASNase была нековалентно иммобилизованна на матрицу бактериальной целлюлозы.

Цель работы: исследовать механизм электроокисления, стабильность и каталитическую активность ASNase, нековалентно иммобилизованной на матрице БЦ, электрохимическими методами.

Анализ проводили на печатных графитовых электродах (ПГЭ), модифицированных углеродными нанотрубками (ПГЭ/УНТ) с целью увеличения электроактивной площади и интенсивности сигнала электроокисления ASNase.

Определение механизма электроокисления ASNase, нековалентно иммобилизованной на матрице БЦ, проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне скоростей сканирования 25-100 мВ/с. Полученные результаты подтверждают необратимый и смешанный (адсорбционно-диффузионный) механизм электроокисления аспарагиназы, нековалентно иммобилизованной на бактериальной целлюлозе.

Для определения ферментативной активности ASNase, нековалентно иммобилизованной на матрице БЦ, проводили электрохимический анализ взаимодействия ASNase с L-Asn в диапазоне концентраций L-Asn 0-2,5 мМ методом квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА). Кинетический анализ показал механизм аллостерической регуляции фермента, n=3, $K_{0,5}$=0,806 мМ. Полученные результаты могут быть использованы при разработке препаратов на основе ASNase, нековалентно иммобилизованной на БЦ, а также в биосенорном количественном анализе аспарагина как маркера врождённых и приобретённых нарушений аминокислотного обмена (аминоацидопатий).

1. Shumyantseva V., Bulko T., Pronina V., Kanashenko S., Pokrovskaya M., Aleksandrova S., Zhdanov D. // Processes. 2022. V. 10. № 1313.
2. Shishparenok A.N., Koroleva S.A., Dobryakova N.V., Gladilina Y.A., Gromovykh T.I., Solopov A.B., Kudryashova E.V., Zhdanov D.D. // International Journal of Biological Macromolecules. 2024. V. 276. P. 133932.

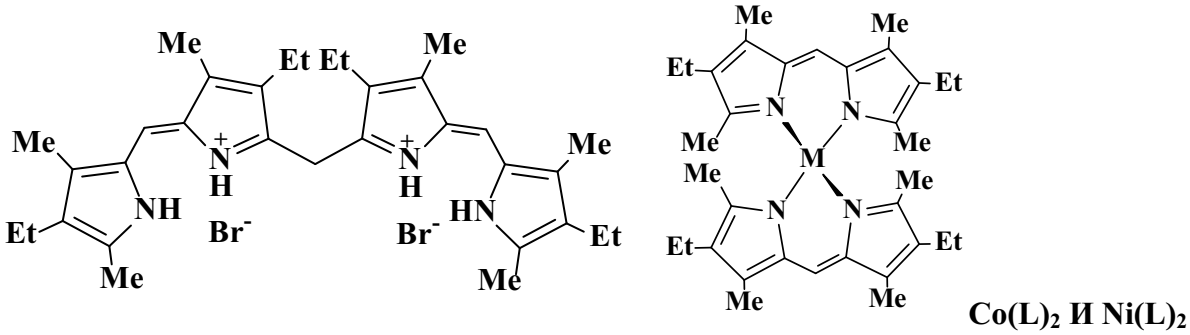
Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 - 2030 годы) (№122030100168-2).

ДИПИРРОМЕТЕНАТЫ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Березина Н.М., Дыдыкина А.М., Базанов М.И.
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sky_berezina@rambler.ru

Последние несколько десятилетий интенсивно изучаются соединения семейства дипиррометенов, *бис*(дипиррометенов) и их координационных соединений. Дипиррометены – предшественники порфиринов, содержащие в составе молекулы пиррольный и пирролениниовый фрагменты, связанные sp^2-мезоуглеродным атомом. Наблюдаемое в настоящее время быстрое развитие фотохимии и фотофизики дипиррометеновых красителей способствует их активному применению на практике.

Одним из эффективных способов воздействия на свойства молекул является химическая модификация дипиррометенового молекулярного остова за счет индивидуальных типов замещения, которая приводит к перераспределению электронной плотности в сопряженной системе хромофора за счет электронных эффектов. Такая модификация должна проявляться в изменении физико-химических свойств.



$Co(L)_2$ И $Ni(L)_2$

Изучены спектральные свойства 2,8-диэтил-1,3,7,9-тетраметилдипирролиметена гидробромида (HL·HBr) 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилбиладиен-*a,c* дигидробромида $(HL)_2$·2HBr, а также 3,3′,5,5′-тетраметил-4,4′-диэтилдипиррометенаты Co(II)[$Co(L)_2$] и Ni(II) [$Ni(L)_2$]. Для оценки термостабильности соединений проведен их термогравиметрический анализ, позволяющий сделать определенные выводы о влиянии молекулярной структуры на температуры начала деструкции соединений в инертной атмосфере. Проведенные исследования позволили установить, что температура начала процесса термодеструкции Co(II) и Ni(II) комплексов достаточно высока, что позволяет использовать эти соединения при разработке потенциальных каталитических систем для работы при повышенных температурах.

Проведенные электрохимические исследования 2,8-диэтил-1,3,7,9-тетраметилдипиррометена гидробромида, 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилбиладиена-*a,c*дигидробромида, а также 3,3′,5,5′-тетраметил-4,4′-диэтилдипиррометенатов Co(II)- и Ni(II)- в водно-щелочном электролите позволяют сделать вывод о том, что значительное влияние на положение и количество редокс-процессов оказывает переход от мономера к димеру дипиррометена. Изученные лиганды HL·HBr, $(HL)_2$·2HBr и комплексы$Co(L)_2$,$Ni(L)_2$ проявляют электрокаталитическую активность в восстановления молекулярного кислорода.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

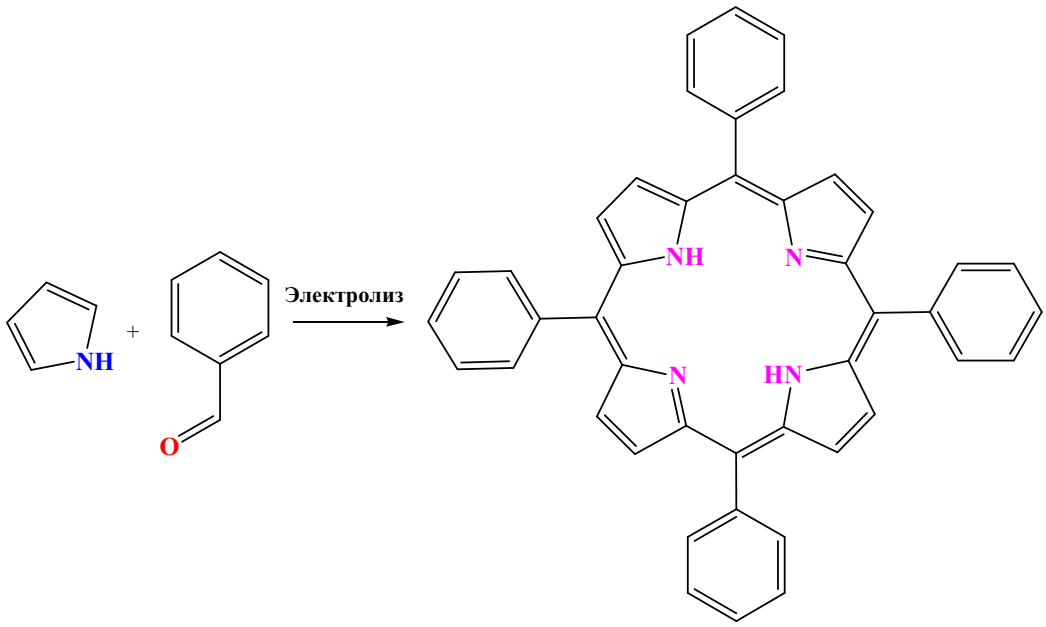
Боков А.С.*, *Киселёв А.Н.*, *Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
e-mail: sashashuya5@gmail.com

Традиционные методы синтеза порфиринов часто связаны с жёсткими условиями реакции, токсичными растворителями, окислителями. В связи с чем, для синтеза сложных органических соединений можно рекомендовать применение принципов зелёной химии, которые позволяют отказаться от технологий, несущих техногенные воздействия на окружающую среду, и использовать экологически безопасные подходы к синтезу порфиринов. Примером такого синтеза порфиринов, отвечающий принципам зелёной химии являются безрастворные методики (использование механохимического синтеза на матрицах силикагеля, оксида алюминия), применение зелёных растворителей (например, вода, этанол), методики с микроволновым и ультразвуковым воздействием.

Перспективным и многообещающим методом является электрохимический синтез. Данный способ синтеза и модификации уже существующих химических соединений в химии макроциклических соединений ещё не сильно распространён. Есть много белых пятен. Следует отметить, что под действием электричества необходимость введения уходящих или защитных групп, использование катализаторов на основе комплексов переходных металлов, стехиометрических количеств окислителей или восстановителей может быть устранена частично или даже полностью.

Целью настоящей работы является разработка нового подхода к получению модельного порфирина – тетрафенилпорфирина с использованием органического электросинтеза на базе пиррола и бензальдегида в бинарном растворителе этанол - вода (50:50) в присутствии 0,1 М перхлората натрия.

В дальнейшем, методика, апробированная на примере электросинтеза тетрафенилпорфирина, будет транслирована на синтез различных порфиринов с более сложной структурой молекул и других органических соединений.



ВЛИЯНИЕ САХАРИНА НА СВОЙСТВА ОСАДКА ПРИ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ

Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
maxdon79@yandex.ru

Покрытие сплавом никель-вольфрам (Ni-W) служит для различных целей благодаря уникальным свойствам этого сплава. Он сочетает в себе преимущества никеля (хорошая коррозионная стойкость, прочность) и вольфрама (высокая твердость, износостойкость, жаропрочность). Вольфрам в составе Ni-W сплава повышает его жаростойкость, позволяя применять покрытие в условиях высоких температур без значительного окисления и потери свойств. Покрытия никель-вольфрам представляют твердые растворы с кубической гранецентрированной решеткой. Микротвёрдость покрытий возрастает от 4500 МПа до 6500 МПа с увеличением концентрации вольфрама от 2,1 до 10%. Микротвёрдость повышается после отжига при температуре 150℃ на 2000 – 3000 МПа, достигая 8000 – 9000 МПа, и остается на данном уровне после отжига при 200 и 300℃. После отжига при 400℃ микротвердость при этом режиме отжига максимальна – 10000 – 11500 МПа.

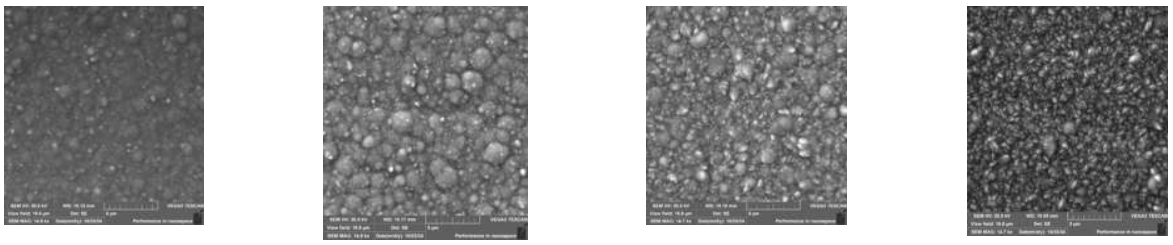
При осаждении сплавов таких как никель-вольфрам, никель-молибден характерно высокое внутреннее напряжение осадков. Получать покрытия с толщиной более 6… 10 мкм проблематично из-за отслаивания покрытия от основного металла. Поэтому целью работы являлось изучить возможность получения толстых коррозионо-стойких покрытий никель-вольфрам.

В качестве основного электролита для осаждения сплава Ni-W применяли электролит, содержащий: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 60 г/л, $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ – 70 г/л, $MgSO_4$ – 20 г/л, лимонная кислота - 60 г/л. pH доводился раствором аммиака до – 9, температура электролита t - 50°C. Для снижения внутренних напряжений осадка в электролит дополнительно вводили сахарин от 2 до 6 г/л.

Изменение внутренних напряжений покрытия никель-вольфрам определяли с помощью гибкого медного катода. Исследования показали, что введение сахарина в электролит с 1 до 6 г/л приводит к снижению внутренних напряжений. Угол изгиба катода через 20 минут снижался на 4-5% с повышением концентрации сахарина на каждый 2 г/л.

Использование сахарина в качестве добавки в электролит для осаждения сплава никель-вольфрам позволяет получать покрытия толщиной до 50 мкм без отстаивания и шелушения осадка.

Исследования влияние термической обработки на величину микротвёрдости показало, что значения твёрдости по Виккерсу для свежеосажденного покрытия составляет 2739,58 кгс/мм^2, а после отжига при температуре в 600^{0}C величина составила 3248,4 кгс/мм^2.



а б в г

Рисунок. Морфология поверхности образцов полученные в электролите $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 60 г/л, $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ – 70 г/л, $MgSO_4$ – 20 г/л, лимонная кислота -60 г/л. pH – 9. С током электролиза в I=1 А/дм^2. При температуре 50^{0}C и времени осаждении 30 мин. с разным содержанием сахарина: а –0 г/л; б –2 г/л; в –4 г/л; г –6 г/л.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТОДОВ АЛЮМИНИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ WATER-IN-SALT

Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bratkov@isuct.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на настоящий момент доминируют на мировом рынке за счет высоких энергетических и мощностных характеристик, однако их дальнейшее развитие сталкивается с ограничениями по доступности лития и кобальта, а также с необходимостью применения токсичных органических электролитов. Ввиду этого ведется поиск альтернативных электрохимических систем, среди которых особое место занимают алюминий-ионные аккумуляторы (АИА).

Алюминий характеризуется высокой теоретической гравиметрической емкостью (2980 мА·ч/г) и превосходит литий по объемной емкости (8046 мА·ч/см³), а его распространённость и низкая стоимость делают технологию экономически привлекательной. Наиболее перспективный АИА состоит из металлического алюминия, графитового катода и ионного жидкого электролита $AlCl_3$/[EMIm]Cl и сохраняет работоспособность в течение тысяч циклов. Графитовые катоды функционируют по принципу обратимого интеркалирования анионов хлоралюмината $AlCl_4^-$: при заряде анионы внедряются в межслоевое пространство графеновых плоскостей, при разряде – деинтеркалируются.

Несмотря на эффективность ионных жидкостей, их использование сопряжено с высокой стоимостью, гигроскопичностью и коррозионной агрессивностью, а водные электролиты неприменимы из-за низкого потенциала выделения водорода на алюминии. Перспективной альтернативой выступают высококонцентрированные водные электролиты типа «water-in-salt» (WiSE), в которых моляльная концентрация соли такова, что большая часть молекул воды оказывается связанной в первой координационной сфере катионов, а электрохимическое окно стабильности расширяется до 3 В и более.

В работе исследована возможность использования микронизированных порошков природного графита, которые образуются при получении сферического графита, в качестве катода АИА с электролитом на основе высококонцентрированного водного электролита $AlCl_3$. Исследование проводили в трех-электродной ячейке типа Swagelock, с хлорид-серебряным электродом сравнения. В качестве электролита использована предварительно высушенную соль $AlCl_3$ в которую вводили деионизированную воду в массовом соотношении $AlCl_3$:H_2O от 8:1 до 16:1. В качестве катода использовали порошок графита с размером частиц 8 мкм, для приготовления электрода его смешивали с 2,5% фторопласта Ф-4Д и наносили на молибденовую фольгу с содержанием активного материала 5 мг/см^2.

Установлено, что оптимальным соотношением $AlCl_3$:H_2O является 12:1, при этом на ЦВА-кривых отчетливо наблюдается восстановление алюминия при потенциалах -1,7В…-3,0В и образование $Al_2Cl_7^-$ анионов при потенциалах -0,7…0,3В. Анализ ЦВА-кривых работы АИИА показал, что на зарядной части кривой наблюдаются области интеркаляции $Al_2Cl_7^-$ анионов при напряжении выше 1,15 В и Al^{3+} катионов свыше 1,9. На обратной части кривой наблюдаются отчетливые области деинтеркаляции: при потенциалах 1,9 – 1,4 В и 1,3 – 0,8 В. При потенциалах ниже 0,6 В наблюдается протекание реакции алюминия с кислородом воздуха. Для определения разрядной емкости АИА проведены исследования циклическим зарядом-разрядом в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мА/г и 200 мА/г. На разрядных кривых наблюдается 2 плато разряда, более выраженный при примерно 1,85 В и второй после 1.3 В. Разрядная емкость графита составила 48 мА·ч/г. Кулоновская эффективность первого цикла оценивается в 69%.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

***Бушуев А.Н.*[1], *Саетова Н.С.*[1], *Фоминых А.М.*[1], *Кузьмин А.В.*[1,2]**
[1]ФБГОУ ВО «Вятский государственный университет, Киров, Россия
[2]Научно-исследовательский центр «Топаз», Россия, 111033 Москва, ул. Золоторожский вал, 4а/1
an_bushuev@vyatsu.ru

Подбор материалов для изготовления компонентов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является актуальной задачей. Особые требования, предъявляемые к термическим коэффициентам линейного расширения (ТКЛР) и проводимости корпуса и интерконнекторов, ограничивают выбор их материалов лишь хромистыми сталями. Однако соединения хрома, испаряющиеся с поверхности хромистых сталей при высоких температурах, взаимодействуют с материалом катода, снижая число активных центров восстановления кислорода на катоде. Спецсплавы типа Crofer 22 APU и E-Brite, использующиеся для изготовления компонентов ТОТЭ, труднодоступны и дороги. Альтернативным решением могут быть более дешевые хромистые стали с защитным покрытием, например, 08Х17Т. Электропроводность поверхности интерконнекторов возможно обеспечить за счет покрытия на основе на основе марганцово-кобальтовых шпинелей.

В настоящей работе предложен метод формирования защитных покрытий на стали 08Х17Т, основанный на последовательном гальваностатическом осаждении слоев кобальта и марганца с последующей термообработкой в вакууме и окислительной атмосфере, для формирования на поверхности высокопроводящих фаз состава $(Mn,Co)_3O_4$. Полученные покрытия были испытаны на жаростойкость в режиме термоциклирования по ГОСТ 6130-71 в течении 1000 часов (рис.1).

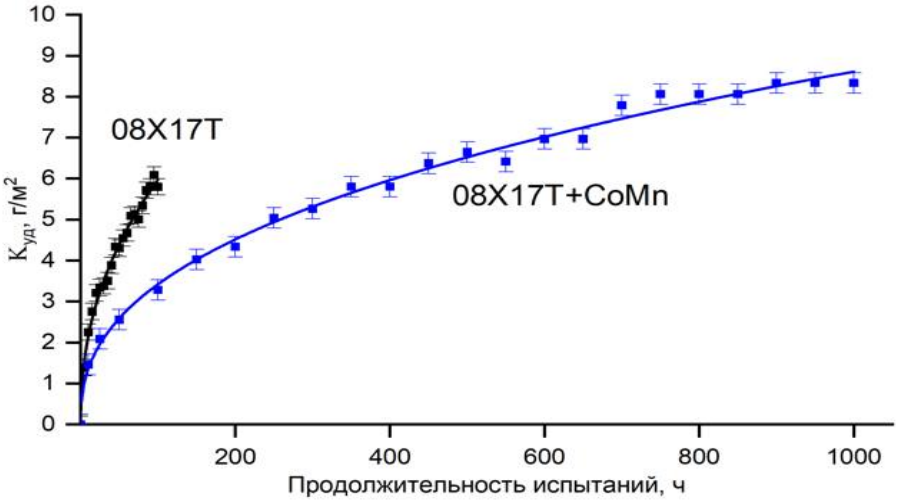


Рисунок 1 Испытания на жаростойкость стали с покрытием CoMn и без

Испытания на жаростойкость показали, что скорость окисления образцов с защитными покрытиями кратно ниже, чем у непокрытых образцов. Микрофотографии образцов с покрытием, сделанные во время испытаний, показали, что полученное покрытие плотное, не имеет трещин и отслоений. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие состоит в основном из смеси оксидов хрома Cr_2O_3 и фаз со структурой шпинели $MnCr_2O_4$ и $MnCo_2O_4$. Элементный состав по толщине покрытия показал, что оно препятствует испарению хрома в газовую фазу. Проводимость поверхности в ходе испытаний не превышала величины 0,1 Ом·см^2, что является общепризнанным пороговым значением сопротивления поверхности интерконнекторов ТОТЭ.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ Au(I)-КОМПЛЕКСА НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЦИАНИДНЫХ И СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Вайсбеккер М.С.[1]***, Мостовщиков А.В.***[2]
[1] Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия
2 Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
mariya_vaisbekker@mail.ru

Электрохимическое осаждение золота занимает ключевое место в технологии полупроводниковых приборов при формировании контактных площадок и межсоединений. Выбор электролита золочения определяет не только кинетику катодного процесса, но и кристаллическую структуру, морфологию и физико-механические свойства получаемых покрытий. Несмотря на широкое промышленное применение цианидных электролитов, их токсичность и несовместимость с фоторезистивными масками стимулируют разработку нецианидных альтернатив, в частности сульфит-тиосульфатных систем.

Методом потенциодинамической поляризации в диапазоне температур 20–65 °C исследована кинетика катодного восстановления золота на подложках GaAs/TiAu из цианидного [1] и сульфит-тиосульфатного [2] электролитов. Скорость развёртки потенциала составляла 20 мВ/с, измерения выполнялись в трёхэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным и хлоридсеребряным электродами сравнения. Энергию активации рассчитывали из полулогарифмических зависимостей $\lg i - 1/T$ при постоянных потенциалах в соответствии с уравнением Аррениуса.

В цианидном электролите поляризационные кривые характеризуются единственной волной восстановления $Au(CN)_2^-$. Линейная зависимость плотности тока пика от корня квадратного из скорости развёртки потенциала свидетельствует о диффузионной природе тока в условиях стационарной поляризации. Рассчитанная эффективная энергия активации в диапазоне потенциалов -0,40…-0,55 В составляет 70-75 кДж/моль, что однозначно указывает на кинетический контроль электродного процесса.

В сульфит-тиосульфатном электролите поляризационная кривая многостадийна. В области потенциалов до -0,18 В восстанавливается тиосульфатный комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$; в диапазоне -0,18…-0,38 В протекает параллельное восстановление адсорбированного соединения $Au_2S_2O_3$; при потенциалах отрицательнее –0,38 В в процесс вовлекается устойчивый смешанный комплекс $Au(S_2O_3)(SO_3)^{5-}$ [2]. Энергия активации в исследованном диапазоне потенциалов составляет 20–26 кДж/моль, что соответствует диффузионному контролю.

Установленные различия в механизме катодного восстановления определяют особенности кристаллической структуры осаждённых слоёв. Покрытия из цианидного электролита демонстрируют выраженную текстуру {111} и однородную морфологию; в покрытиях из сульфит-тиосульфатного электролита текстура ослаблена, а увеличение вклада высокоиндексных рефлексов (311) и (420) по данным РФА свидетельствует о менее равновесных условиях роста, обусловленных смешанным диффузионно-кинетическим контролем при различных плотностях тока.

1. Вайсбеккер М.С. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2022. Т. 30. № 3. С. 35-45.
2. Vaisbekker M. et al. // Coatings. 2026. V. 16. № 1. P. 61.

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEWM-2024-0008).

СМЕШАННАЯ ДИФФУЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ НА ШЕРОХОВАТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Вдовенков Ф.А.*, *Козадеров О.А.*, *Тараканов П.П.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
f.vdovenkov@gmail.com

Эффект шероховатости может приводить не только к росту площади электрода, но и к появлению на его поверхности новых активных центров, вследствие чего экстенсивные кинетические параметры электрохимического процесса могут сложным образом зависеть от морфологии межфазной границы. При этом в общем случае процедура нормировки таких параметров на фактор шероховатости зависит от природы и характера кинетических ограничений электродного процесса. Если лимитирующей стадией является перенос заряда, то процедура нормировки сводится к делению экстенсивного параметра (например, силы тока) на истинную площадь поверхности электрода. В случае, когда процесс лимитируется объемной диффузией электроактивного компонента, процедура нормировки сводится к делению на геометрическую площадь электрода. Однако достаточно распространены электродные реакции с сопоставимыми вкладами стадий переноса заряда и диффузии в кинетику процесса. Среди практически значимых электрохимических процессов следует особо выделить анодное окисление муравьиной кислоты и катодное восстановление нитрат-иона, поскольку они являются одними из наиболее перспективных для развития электрохимической энергетики, сенсорики и синтеза.

Цель работы заключается в установлении роли шероховатости поверхности электрода в кинетике нестационарных электрохимических процессов, протекающих в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

На первом этапе работы разработали теоретическую модель хроноамперометрии электрохимического процесса, включающего стадии диффузии и переноса заряда и протекающего на электроде с шероховатой поверхностью. Математическое моделирование проводили с применением численного конечно-элементного моделирования в программе COMSOL Multiphysics. В качестве модельной реакции рассматривали одноэлектронный процесс катодного восстановления. На рис. 1 схематично представлена двумерная геометрическая модель исследуемой системы с начальными и граничными условиями.

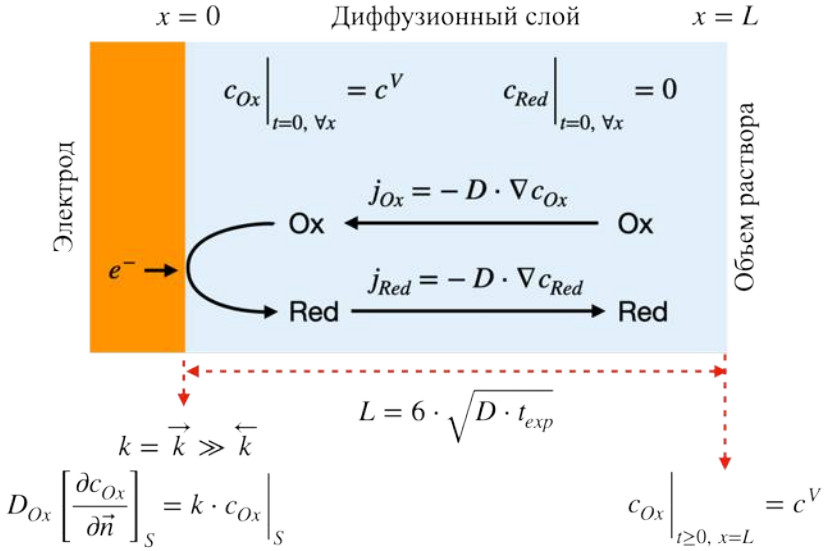


Рис. 1. Схема двумерной модели исследуемой системы

Значения константы скорости электрохимической реакции k варьировали в широком диапазоне значений от 10^{-8} до 1 см/с. Объемную концентрацию окисленной формы вещества c^v принимали равной 1 моль/м^3, коэффициент диффузии D = 10^{-10} м^2/с, катодное

перенапряжение равно -0,1 В. Шероховатый профиль поверхности электрода представляли в форме синусоидального, пилообразного, трапецеидального, фрактального, статистически нерегулярного профиля и системы одиночных выступов (рис. 2) [1]. Среднее расстояние между неровностями λ принимали равным 10^{-3} м.

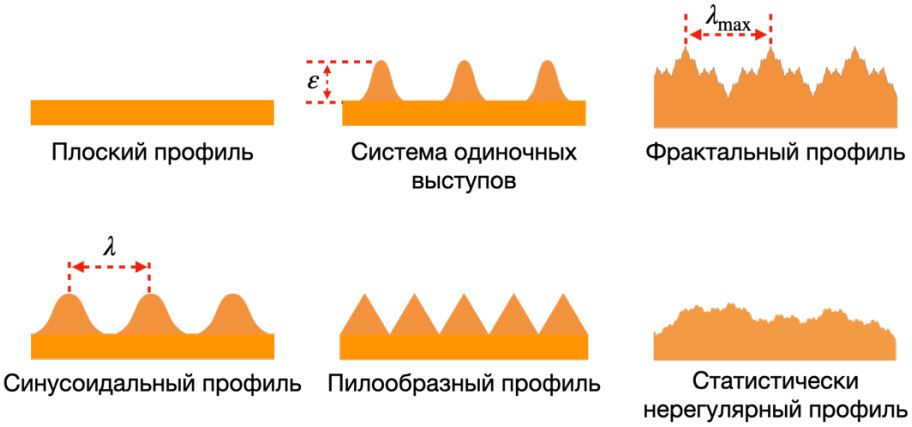


Рис. 2. Пространственно-геометрическая конфигурация поверхности электрода

На рис. 3 на примере фрактальной поверхности показано развитие диффузионного поля электроактивного диффузанта вблизи шероховатого электрода, на поверхности которого протекает электрохимического процесс в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинетики. Видно, что при малых временах диффузионный фронт полностью повторяет профиль поверхности с минимальной длиной волны. Однако со временем чувствительность к таким неровностям снижается, в связи с чем диффузионный фронт постепенно сглаживается, принимая форму более длинноволновой гармоники, пока в определенный момент не совпадет по форме с профилем с максимальной длиной волны, после чего достаточно быстро становится плоским.

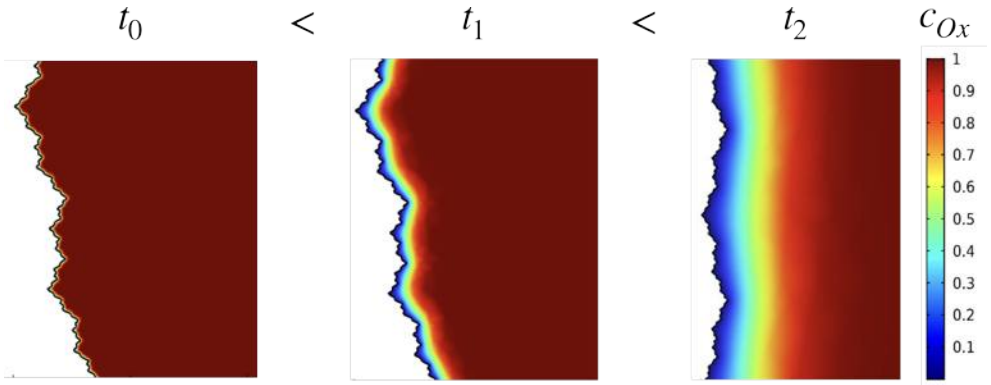


Рис. 3. Концентрационное поле электрохимически активного диффузанта

Чувствительность скорости электрохимического процесса к неровностям, имеющимся на поверхности электрода, количественно описывали с помощью функции шероховатости $\varphi(t)$, которая равна отношению плотности тока на шероховатом электроде $i(t)_{rough}$ к плотности тока на плоском электроде $i(t)_{flat}$ (рис. 4а). На рис. 4б представлены хронограммы функции шероховатости для синусоидальной поверхности при разных значениях диффузионно-кинетического соотношения $k_D=k\lambda/D$ и фактора шероховатости f_r.

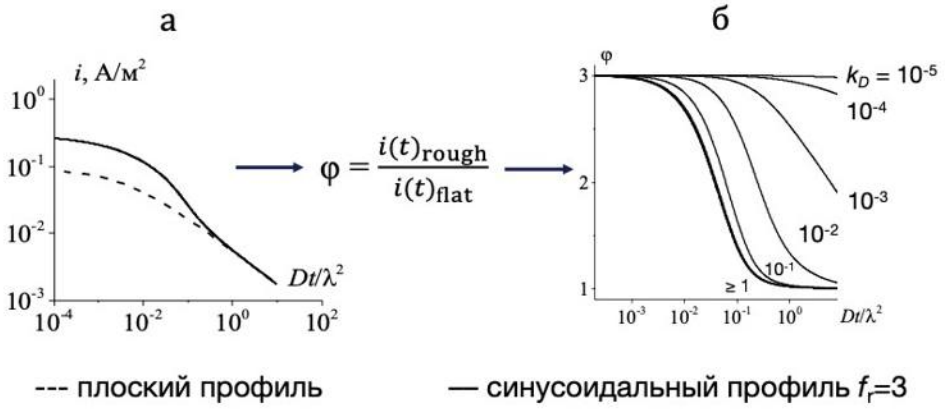


Рис. 4. а) Хроноамперограммы на плоском и шероховатом (f_r = 3) электродах; б) транзиенты функции шероховатости в полулогарифмических координатах при различных значениях диффузионно-кинетического соотношения k_D

Полученные зависимости функции шероховатости от времени можно разделить на три области. При малых временах функция шероховатости равна фактору шероховатости. При больших временах $\varphi(t) = 1$. Это означает, что плотность тока на шероховатом электроде равна плотности тока на плоском электроде. В промежуточной области функция шероховатости имеет наиболее сложный вид, поскольку происходит переход между двумя предельными случаями. Важно отметить, что при снижении константы скорости переноса заряда переходная область проявляется при все больших временах и постепенно уширяется. Установили, что хроноамперометрический отклик электрохимически активного компонента описывается следующим выражением:

$$i(t)_{\text{rough}} = nFkc^V \cdot \exp\left(\frac{k^2 t}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{kt^2}{D}\right) \cdot \varphi(k, D, \lambda, t)$$

$$\varphi(k, D, \lambda, t) = 1 + \frac{f_r - 1}{1 + \left[M \frac{Dt}{\lambda^2}\right]^{\alpha}}$$

$k^2t/D \ll 1$ $\qquad$ $k^2t/D \gg 1$

$$i(t)_{\text{rough}} = f_r \cdot i_0 \cdot \left(1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{k}{D^{1.2}} t^{1/2}\right) \qquad i(t)_{\text{Cottrell}} = \frac{nFD^{1/2}c^V}{(\pi t)^{1/2}}$$

Кинетический контроль $\qquad$ Диффузионный контроль

Полученные результаты справедливы как для катодного, так и для анодного процессов.

На следующих этапах работы проводили апробацию разработанной теоретической модели на примере анодного (электроокисление муравьиной кислоты) и катодного (электровосстановление нитрат-иона) процессов, протекающих в смешанном диффузионно-кинетическим режиме на поверхности металлических материалов с варьируемой шероховатостью.

Анодное окисление муравьиной кислоты изучали на морфологически развитой поверхности медно-палладиевого сплава с атомной долей палладия 15%, подвергнутого предварительному селективному растворению. Электрохимическое окисление муравьиной кислоты изучали в растворе 1 М HCOOH + 0.05 М H_2SO_4. Смешанно-кинетический контроль реакции электроокисления HCOOH на синтезированных материалах подтверждает анализ потенциостатических кривых спада тока. Действительно, на коттрелевых хроноамперограммах электроокисления (рис. 5а) можно выделить два участка, а именно:

1) при больших временах линейный участок достаточно быстрого и линейного снижения тока, который свидетельствует о диффузионных ограничениях;

2) при малых временах область относительно медленного спада тока, который тем выше, чем более анодным является электродный потенциал, что подтверждает кинетический контроль.

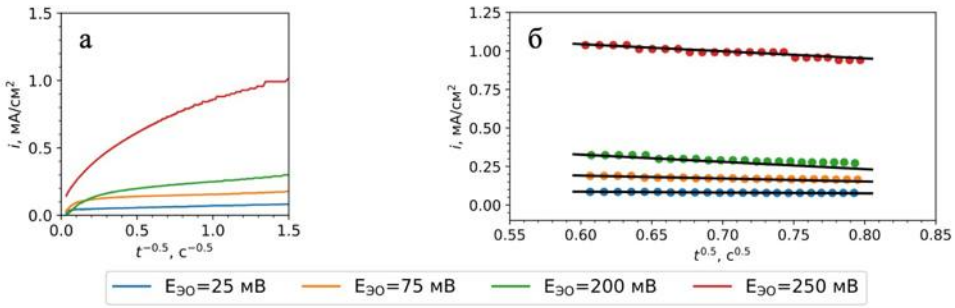


Рис. 5. Хроноамперометрия электроокисления HCOOH на модифицированном Cu15Pd
а) хроноамперограммы i от $t^{-1/2}$; б) начальные участки в координатах i от $t^{1/2}$

Оказалось, что кинетическая стадия процесса электроокисления муравьиной кислоты на более шероховатом электроде характеризуется более высокими значениями константы скорости k и плотности тока обмена i_0 (таблица 1). Это свидетельствует об увеличении электрокаталитической активности при переходе к сплавам, подвергнутым селективному растворению и характеризующимся более высокой степенью морфологического развития поверхности. Данный вывод получен с учетом нормировки скорости кинетической стадии на фактор шероховатости поверхности в рамках теоретической модели хроноамперометрии электрохимического процесса, протекающего на шероховатом электроде в режиме диффузионно-кинетического контроля. Следовательно, выявленное увеличение константы скорости не является кажущимся, так как не обусловлено лишь сугубо геометрическим увеличением площади поверхности электрода.

Таблица 1. Кинетические параметры электроокисления HCOOH

Условия анодной модификации сплава	E = 580 мВ, q = 24 мКл/см^2	E = 630 мВ, q = 24 мКл/см^2	E = 630 мВ, q = 480 мКл/см^2
$f_г$	1.18	1.42	8.97
i_0, мА/см^2	0.16 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.63 ± 0.01
$k\cdot10^6$, см/с	0.82 ± 0.03	1.12 ± 0.04	3.28 ± 0.03

Катодное восстановление нитрат-ионов изучали в растворе 10 мМ KNO_3 + 0.1 М H_2SO_4 на электроосажденных медных покрытиях толщиной ~1 мкм, которые получали гальваностатическим осаждением на углеситалловый электрод при плотности тока -15 мА/см^2 из базового сульфатного раствора 156 г/л $CuSO_4\cdot5H_2O$ + 10 г/л H_2SO_4 и растворов на его основе, в которые для варьирования морфологического состояния медных покрытий вводили различные органические добавки: полимерные (полиэтиленгликоль с различной молекулярной массой ПЭГ-300 и ПЭГ-1500, кватернизированный поливинилпиридин КПВП-300000) и гетероатомные (динатриевая соль 4,4-дитиобензолдисульфоновой кислоты ДТБС, 2-аминобензотиазол АБТ). Фактор шероховатости полученных покрытий определяли методом осаждения монослоя свинца при недонапряжении (UPD Pb).

Для определения константы скорости стадии переноса заряда проведен регрессионный анализ опытных хроноамперограмм сопоставлением с выражением, полученным для кривой спада тока шероховатого электрода в рамках теоретического моделирования. Экспериментальные транзиенты тока и расчетные хроноамперограммы электровосстановления нитрат-иона хорошо согласуются между собой с коэффициентом детерминации не менее 0.99 (рис. 6).

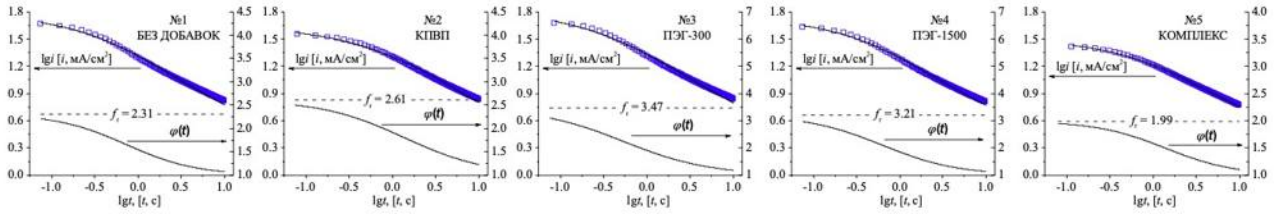


Рис. 6. Транзиенты плотности тока (маркеры – эксперимент, сплошные линии – результат регрессионного анализа по формуле выше) и функции шероховатости электроосажденных медных покрытий

Видно, что в исследуемом временном интервале функция шероховатости не является постоянной (как в случае анодного окисления муравьиной кислоты), а меняется во времени, т.е. потенциостатический эксперимент проведен в рамках переходной области её изменения во времени. Это можно объяснить тем, что константа скорости электрохимической стадии для катодного восстановления нитрат-иона на три порядка выше, чем для анодного окисления муравьиной кислоты (таблица 2).

Таблица 2. Кинетические параметры электровосстановления нитрат-ионов

Покрытие	№1 Без добавок	№2 КПВП	№3 ПЭГ-300	№4 ПЭГ-1500	№5 Комплекс
f_r	2.31	2.61	3.47	3.21	1.99
i_0, мА/см^2	26.4 ± 1.0	20.8 ± 0.4	19.4 ± 0.2	19.4 ± 1.7	16.9 ± 0.3
$k{\cdot}10^3$, см/с	3.4 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.2	2.2 ± 0.1

Таким образом, характеристическим критерием для корректной оценки влияния шероховатости на кинетику электрохимических процессов, протекающих в смешанном транспортно-кинетическом режиме, является, прежде всего, значение константы скорости переноса заряда. Наиболее простым является учёт эффекта шероховатости, когда стадия переноса заряда является лимитирующей. В таком случае плотность тока обязательно должна быть нормирована на фактор шероховатости поверхности электрода. Если электрохимическая стадия и стадия диффузионного массопереноса протекают с сопоставимыми скоростями, либо диффузия замедлена по сравнению с переносом заряда, то учет шероховатости сводится к делению плотности тока на фактор шероховатости только при весьма малых временах, иначе требуется оценка функции шероховатости в данный момент времени.

Список литературы:

1. Kozaderov O.A., Vvedenskii A.V. // Protection of Metals. 2005. Vol. 41. № 3. P. 211-220.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025-2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ CH210 В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ПРОТОЧНОЙ ВАНАДИЕВОЙ БАТАРЕИ

Воропай А.Н.*, *Дерябин Е.О.*, *Зуева В.В.*, *Бревда М.А.
Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
voropay@uni-dubna.ru

Проточные ванадиевые батареи привлекают большое внимание в последние 20 лет в связи с использованием их в качестве накопителей для альтернативной энергетики [1]. Наша задача разработать новые электродные материалы для данных накопителей энергии на основе российских углеродных материалов, а именно – углеродной сажи [2,3]. В данной работе использовалась сажа CH210, которая предварительно окислялась в растворе кислот (HNO3:H2SO4 1:3, ОСЧ) в течение 30 мин. По данным ЦВА (трехэлектродная ячейка: рабочий электрод – платина, противоэлектрод – стеклоуглерод, электрод сравнения – Ag/AgCl; измерение в электролите состава: VO_2^+ 0.05 M, VO^{2+} 0.05 M и SO_4^{2-} 1 M) константа скорости электрохимической реакции (расчет проводился согласно скорректированному уравнению Клинглера-Кочи [4]) возросла с 2.02 до 3.93 мкм/с при скорости сканирования 20 мВ/с для образца полученного при 40 градусах. Это может быть свидетельством формирования гидроксильных поверхностных групп, увеличение которых подтверждается методом Боэма [5] (количество кислотных групп выросло с ~20 мкмоль/г до 2.58 ммоль/г). Из уравнения Ренлдса-Шевчика определена площадь активной поверхности и установлено, что она увеличивается после модификации в 1.6 раза. Это может быть связано с эрозией поверхности сажи и создании на ней дополнительной пористой структуры.

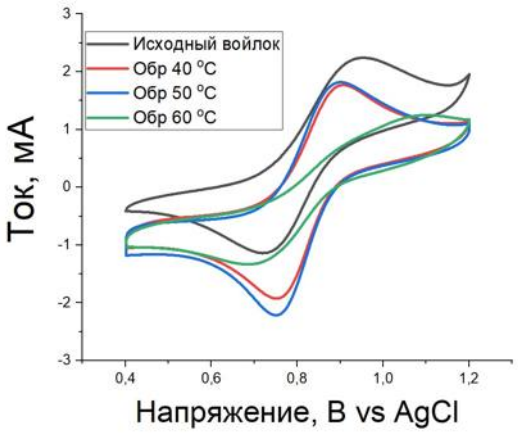


Рисунок 1. - ЦВА образцов сажи CH210

Литература:

1. Jiang H.R., Sun J., Wei L., Wu M.C., Shyy W., Zhao T.S. // Energy Storage Materials. 2020. Vol. 24. P. 529.
2. Voropay A.N., Vladimir E.D., Osetrov E.S. et al. // Russian Journal of Electrochemistry. 2024. Vol. 60, No. 11. P. 913–921.
3. Voropay A.N., Deryabina E.O., Zueva V.V. et al. // Chemistry for Sustainable Development. 2024. Vol. 32, No. 6. P. 719–725.
4. Agarwal R. // Electrochimica Acta. 2025. Vol. 525. Art. 146081.
5. Goertzen S.L., Thériault K.D., Oickle A.M., Tarasuk A.C., Andreas H.A. // Carbon. 2010. Vol. 48, No. 4. P. 1252–1261.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEEM-2026-0005, Теоретическое обоснование, создание и исследование материалов электрохимических накопителей энергии для автономного энергоснабжения в условиях Арктики)

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ N,N'-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ

Гришина Е.П.*, *Раменская Л.М.
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
EPGrishina@yandex.ru

Низкотемпературные расплавы солей, образованные крупным органическим катионом и крупным органическим/неорганическим анионом (ионные жидкости, ИЖ), располагают широкими возможностями технического и технологического применения благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, включая негорючесть, долговременную термическую стабильность, низкое давление пара, широкое «электрохимическое окно» и высокую ионную проводимость. В связи с этим перспективно использование ИЖ, их смесей и композитов в качестве электролитов в различных устройствах для выработки и хранения электроэнергии, длительно работающих в экстремальных условиях окружающей среды в широком диапазоне рабочих температур. Для энергетического применения наиболее интересны и преимущественно рассматриваются ионные жидкости с широким температурным диапазоном жидкого состояния, включая отрицательные температуры, в частности, соли N,N'-диалкилимидазолия с дицианамид-анионом.

В данной работе изучено влияние длины цепи алкильного заместителя на электропроводность (κ) дицианамидных солей диалкилимидазолия, которые проявляют высокую ионную проводимость, сравнимую с таковой в неводных системах растворитель/электролит. Катион Im^+ стабилен в окислительных и восстановительных условиях, а гидрофильный DCA^--анион обеспечивает низкую вязкость и высокую электропроводность, что важно в электрохимических применениях. Объекты исследования – 1-этил-3-метилимидазолия дицианамид, EMImDCA, и 1-бутил-3-метилимидазолия дицианамид, BMImDCA. Измерения κ проводили в диапазоне температур от -30 до 80 °C. В исследуемом температурном диапазоне ИЖ проявляют неаррениусовское поведение транспортных свойств, что типично для переохлажденных и стекловидных систем. Зависимости κ(T) с высокой точностью (R^2 0.9999) могут быть описаны уравнением VFT, на основании параметров уравнения рассчитаны параметр прочности D, который характеризует термическую чувствительность структуры ИЖ и подвижность ионов, и индекс хрупкости m (связан с молекулярной подвижностью и ее коррелирующим влиянием на ионную проводимость и вязкость). В исследуемом температурном диапазоне для обеих ИЖ параметр D ниже 10, а индекс m очень высок, что указывает на значительное отклонение полученных зависимостей от закона Аррениуса.

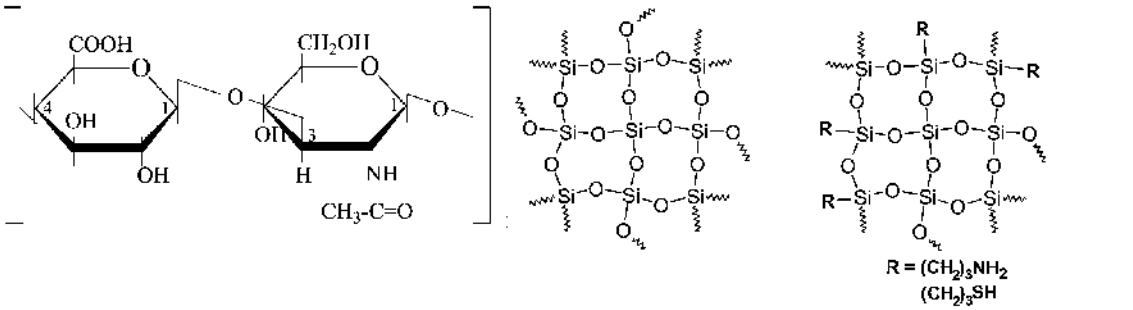
Вместе с тем, на графиках Аррениуса мы выделили две линейные области, $R^2 \geq 0.999$, в диапазоне температур от -30 до -10 °C (1) и от 30 до 80 °C (2) и нелинейный участок (3) между -10 и 20 °C. Температурные области (1) и (2) соответствуют однородному (твердому/замороженному и жидкому) фазовому состоянию ИЖ, температурный диапазон (3) характеризуется гетерогенным состоянием ИЖ (определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии). Обе ИЖ проявляют ионную проводимость в замороженном состоянии при отрицательных температурах, но энергии активации проводимости в твердом и расплавленном состоянии отличаются примерно в 2 раза и составляет соответственно 34 /16 кДж/моль (для EMImDCA) и 44 / 21 кДж/моль (для BMImDCA).

Таким образом, при проектировании электрохимических устройств с использованием ионных жидкостей для широкого диапазона температур, в том числе отрицательных, необходимо учитывать обратимое фазовое поведение электролита, которое в процессе эксплуатации устройства может привести к отклонениям выходных параметров и нестабильной работе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Долинина Е.С., Парфенюк Е.В.
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
evp@isc-ras.ru

Гиалуроновая кислота хорошо известна своими противовоспалительными и ранозаживляющими свойствами, которые могут усиливаться при стимулировании электрическим током. Синергизм терапевтического действия гиалуроновой кислоты и электрической стимуляции способствует ускорению заживления как свежих, так и хронических ран [1]. С целью создания новой лекарственной формы гиалуроновой кислоты с улучшенными механическими свойствами и повышенной устойчивостью к энзиматической деградации гиалуроновая кислота была инкапсулирована в гидрогели диоксида кремния, используя золь-гель технологию.



Гиалуроновая кислота **Немодифицированный диоксид кремния** **Органомодифицированный диоксид кремния**

Коллоидный диоксид кремния является низкотоксичным, биодеградируемым материалом, устойчивым к атакам энзимов и микробов. Хорошо известно, что, несмотря на следовые количества в организме, кремний стимулирует синтез коллагена I типа в фибропластах кожи, что способствует регенерации кожи [2]. Ранее было показано, что синтезированные золь-гель методом гидрогели коллоидного диоксида кремния обладают хорошей электропроводимостью [3]. Поэтому композитные гидрогели являются перспективными с точки зрения их применения для электростимулированного лечения кожных болезней и заживления ран. Однако такое потенциальное применение требует глубокого изучения их электропроводящих свойств.

Синтезированные композитные гидрогели, содержащие 1% и 2% низкомолекулярной (20-50 кДа) и высокомолекулярной (1.5-2.5 МДа) гиалуроновой кислоты, на основе немодифицированного (НГГ), аминопропилмодифицированного (-$(CH_2)_3NH_2$) (АГГ) и меркаптопропилмодифицированного ((-$(CH_2)_3SH$) (МГГ) диоксида кремния [4] были изучены методом спектроскопии электрохимического импеданса, используя двухэлектродную ячейку с двумя черненными платиновыми электродами и потенциостат SP-150 (BioLogic, France).Для синтезированных гидрогелей были построены графики Найквиста. В качестве примера на рис. 1 представлены графики Найквиста для композитных гидрогелей, содержащих 1% низкомолекулярной гиалуроновой кислоты на основе НГГи МГГ.

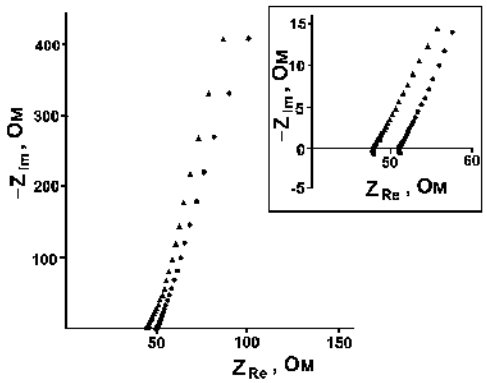


Рис. 1. Зависимости Найквиста для композитных гидрогелей, содержащих 1% низкомолекулярной гиалуроновой кислоты на основе НГГ (●) и МГГ (▲). Вставка: высокочастотная область.

Приведенный вид зависимостей мнимой части импеданса ($-Z_{Im}$) от реальной части (Z_{Re}) типичен для всех синтезированных гидрогелевых материалов. На зависимостях отсутствуют полуциклы, связанные с процессами переноса заряда. Линейные зависимости в области низких частот свидетельствуют о механизме ионной диффузии. Для получения гидрогелей с pH 6-7 гидрогели формировались в среде фосфатного буферного раствора, поэтому содержат большое количество ионов в водной фазе [4].

Для систем с полубесконечной (неограниченной) диффузией тангенс угла наклона линейных зависимостей Найквиста в области низких частот должен быть около 1. Однако зависимости для синтезированных гидрогелей имеют наклон от 3.0 до 4.7. Более крутой наклон может возникать из-за емкостного вклада. Чем больше наклон зависимости, тем ближе поведение системы к поведению идеального конденсатора [5]. Это означает, что диффузия ионов не является единственным фактором, контролирующим электрохимические процессы в гидрогелях. Следует отметить, что наибольшие наклоны выявлены для композитных гидрогелей на основе меркаптопропилмодифицированного диоксида кремния.

Величины омического сопротивления гидрогелей были определены как точки пересечения графиков Найквиста с осью реального импеданса. Они изменялись в пределах 42-50 Ом. Сравнение полученных величин для композитных гидрогелей с аналогичными величинами для чистых гидрогелей (без гиалуроновой кислоты), измеренных нами ранее [3], показал, что введение гиалуроной кислоты и образование композитных гидрогелей заметно понижает их сопротивление. К такому же результату приводит увеличение концентрации гиалуроновой кислоты в композитных гидрогелях с 1% дл 2%. Это ожидаемый результат, так как исходная гиалуроновая кислота применялась в виде натриевой соли. Такая же тенденция наблюдается с ростом средней молекулярной массы кислоты в гидрогелях немодфицированного и аминопропилмодифицированного диоксида кремния. Однако, для образцов на основе гидрогеля меркаптопропилмлдифицированного диоксида кремния рост средней молекулярной массы кислоты приводит к небольшому увеличению сопротивления гидрогелей.

1. V. Castrejón-Comas, C. Alemán and M. M. Pérez-Madrigal.// Biomater. Sci. 2023. V. 11. P.2266
2. M. Dong, G. Jiao, H. Liu, W. Wu, S. Li, Q. Wang et al. // Biol. Trace Elem. Res. 2016. V. 173. P.306
3. E. V. Parfenyuk, E. S. Dolinina // Mater. Chem. Phys. 2025. V. 342. P. 130981
4. E. S. Dolinina, . V. Parfenyuk //OpenNano. 2026. V. 28. P. 100278
5. A. Ch. Lazanas and M. I. Prodromidis // ACS Meas. Sci. Au 2023. V. 3. P. 162

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ ОКСИДА ГРАФЕНА

Ершова Т.В., Братков И.В., Донцов М.Г., Казанцева М.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bratkov@isuct.ru

Коррозионное поведение образцов с покрытиями из олова и олово-оксид графена оценивали по потенциодинамическим поляризационным кривым, полученным с использованием трехэлектродной ячейки в 3,5% растворе NaCl на потенциостате Potentiostat Galvanostat P-20X. Поляризация рабочего электрода составляла ±300 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи при скорости сканирования 10 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод, вспомогательным электродом – платиновый, рабочим – электрод с исследуемым покрытием с площадью поверхности 2 $см^2$.

Покрытия олова и олово-оксид графена получали из щелочного электролита состава: Na_2SnO_3 – 80-100 г/л, NaOH(своб) – 10-15 г/л, CH_3COONa – 15-30 г/л. Температуру электролита поддерживали в диапазоне 65-70 0С. Оксид графена, полученный методом Хаммерса [1] вводили в электролит в виде 0,25%-ного водного коллоидного раствора в количестве от 0,01 до 0,1 г/л и проводили УЗ-диспергирование с помощью диспергатора УЗДН-2Т в течение 120 с при частоте излучения 22 кГц и удельной мощности 4 Вт/мл.

Из Тафелевских кривых определяли значения потенциала коррозии и скорость коррозии при различных концентрациях дисперсной фазы в электролите.

Было установлено, что при введении оксида графена потенциал коррозии покрытий смещался в сторону менее отрицательных значений по сравнению с потенциалом коррозии чистого оловянного покрытия. Причем, чем выше концентрация дисперсной фазы в электролите, тем положительнее значение потенциала коррозии покрытия. Для чистого оловянного покрытия потенциал коррозии равен -0,572В. Потенциалы коррозии покрытий, полученных из электролитов, содержащих 0,01 г/л, 0,05 г/л и 0,1 г/л добавки оксида графена, равны соответственно -0,395В, -0,361 и -0,358В. Это свидетельствует о повышении коррозионной стойкости исследуемых образцов в выбранной коррозионной среде.

Зависимость скорости коррозии покрытий от содержания дисперсной фаза оксида графена в электролите, который использовали для их получения, более сложная.

Для образцов покрытий, полученных из электролита, содержащего 0,01 г/л добавки ОГ, скорость коррозии заметно ниже, чем для покрытий чистым оловом – $1{,}23 \cdot 10^{-6}$ $мА/см^2$ и $7{,}96 \cdot 10^{-3}$ $мА/см^2$ соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации добавки в электролите скорость коррозии покрытий возрастает, оставаясь, однако, значительно ниже скорости коррозии чистого оловянного покрытия.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективе использования наночастиц оксида графена для повышения коррозионной стойкости оловянных покрытий, эксплуатирующихся в среде, содержащей хлорид-ионы.

Список литературы:

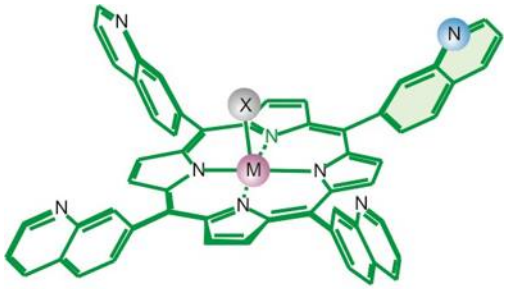
1. Ciszewski, Mateusz; Mianowski, Andrzej (2013). "Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids". Chemik. 67(4): 267–274.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

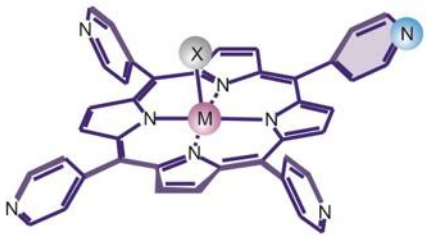
Зайцев М. В. [1], ***Зданович С.А.*** [2], ***Зайцева С.В.*** [2]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2] Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
svz@@isc-ras.ru

Определяющая роль активности природных биокатализаторов связана с простетическим-центром, способным генерировать ключевые реакционноспособные интермедиаты - оксо-разновидности высоковалентных форм порфирината железа [1-2]. Моделирование активных сайтов гемподобных ферментов системы окислительного метаболизма и разных стадий их каталитического цикла с целью получения адресных фармакологических регуляторов и катализаторов, работающих в мягких условиях, является одной из актуальных задач в области современной химии.

В работе представлены результаты исследований возможного использования гетероароматических заместителей и варьирования природы координационного окружения в качестве инструментов легкой настройки редокс свойств порфиринатов железа и марганца в биологически и экологически значимых модельных процессах.



1, 2



3, 4

M = Fe; Mn. X = Br; OAc

Методами электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии исследована редокс активность 5,10,15,20-тетра-(6-хинолил)порфиринаты железа бромида (**1**) и марганца ацетата (**2**), 5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфиринаты железа бромида (**3**) и марганца ацетата (**4**). Циклические вольтамперограммы целевых соединений, полученные методом CV в растворителях CH_2Cl_2 и CH_2Cl_2/^{t}BuOOH с использованием Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита, показали, в анодной области, наличие трех пиков обратимого окисления при потенциалах $E_{ox}^{1/2}$ от 0.42 до 1.16 В. Значения первого и второго потенциалов окисления для соединений **1-4** свидетельствуют о легком и более быстром прохождении процесса. Установлено, что первое окисление, с характерными потенциалами, идет по макроциклу с образованием π-катион радикала, второе окисление может быть отнесено к снятию электрона как с макроцикла, так и с катиона металла. Химическое генерирование высокоокисленных форм целевыми комплексами при активации пероксида подтверждает два одноэлектронных окисления по макроциклическому лиганду с образованием дикатиона. Показано, что величина потенциалов окисления зависит от природы функциональных заместителей (R) и координационного узла. Значения первого и второго потенциалов окисления уменьшаются в ряду комплексов: **1** > **2** > **3** > **4**. Введение имидазола в координационный узел значительно снижает первый потенциал окисления для соединений **1-4**. Результаты исследований демонстрируют взаимосвязь «структура−свойство» и эффективность использования гетероароматических заместителей и варьирования природы координационного узла в качестве инструментов настройки редокс активности.

1. Tian W., Wei G., Duan B. et al. // Nat. Commun. 2026. Vol. 17. N 1. P. 581.
2. Petriti V., Nolan K., Xu W. et al. // ACS Catalysis. 2026. Vol. 16. N 3. P. 2615.

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АММИАКА В КРОВИ ЧЕЛОВЕКА С ЦЕЛЬЮ ЭКСПРЕСС – ДИАГНОСТИКИ ГИПЕРАММОНИЕМИИ

Залесская Д. Л.[1], Андреева П. П.[2]
[1]ЧУ СОШ ОЛИМП ПЛЮС отделение МААЛИТ
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
dddyyyaq@gmail.com

Работа направлена на создание отечественного прибора Аммониеметра для качественного и количественного измерения аммиака в крови человека. В нашем организме аммиак образуется в процессе жизнедеятельности и нейтрализуется клетками печени, после чего выводится почками. При различных поражениях печени процесс нейтрализации аммиака ухудшается. Возникает гипераммониемия. Аммиак – это нейротоксин, накопление которого приводит к нарушению когнитивных функций, и, как следствие, к коме и летальному исходу. Особенно быстро эти процессы протекают у новорожденных. Зачастую симптомы гипераммониемии маскируются под другие заболевания (отравление, стресс, проблемы с ЖКТ), вот почему важна экспресс диагностика уровня аммиака в крови. Целью исследования является разработка отечественного прибора, который позволит измерять концентрации аммиака в крови от 50 до 200 микромоль на литр с высокой точностью. Создание аммониеметра и тест – полосок к нему значительно облегчит диагностику заболевания гипераммониемии, что в дальнейшем позволит ставить корректный диагноз.

Для создания прибора, за основу мы взяли спектрофотометрический метод, т.к. очень важна точность измерений. Спектры поглощения при различных концентрациях аммиака в растворах, имитирующих кровь человека, дают возможность построить калибровочные графики зависимости интенсивности спектра от количества аммиака, которые и легли в основу создания прототипа аммониеметра. В наших исследованиях мы старались максимально приблизить проводимые испытания к реальным, таким образом, мы использовали раствор Рингера – Локка, раствор максимально приближенный по составу к плазмы крови. Разработан новый метод прямого определения аммония в водных средах и физиологически значимом растворе Рингера-Локка, без использования косвенных реакций. Подтверждена линейность зависимости оптической плотности от концентрации NH_4^+ в диапазоне 50–200 микромоль/л, что делает метод пригодным для количественного анализа, кроме того, данный диапазон идеально подходит для диагностики гипераммониемии (болезнь начинается как раз с 50 микромоль/л). Метод имеет потенциал для внедрения в клиническую практику, так как позволяет избежать проблем, связанных с зарубежными аналогами и неточностью косвенных методик.

Дальнейшие исследования будут направлены на адаптацию метода к анализу цельной крови и плазмы с учетом влияния белков и других компонентов. Предполагается применения аммониеметра в поликлиниках, больницах, в домашних условиях, а также в каретах скорой помощи, наряду с тонометрами, глюкометрами и пульсоксиметрами.

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК РАЗНОГО ТИПА

Ильина Е.А.*, *Козадеров О.А.*, *Соцкая Н.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
Zhenya.Ali@yandex.ru

Электроосаждение меди лежит в основе процесса заполнения сквозных переходных отверстий в кремниевой пластине в рамках TSV-технологии (through silicon vias) микроэлектроники. Для реализации беспустотного осаждения в электролиты меднения вводят различные функциональные органические добавки (подавители, ускорители, выравниватели). Ускорители – это, как правило, серосодержащие органические соединения, имеют в своем строении дисульфидную или тиольную связь. Подавители обычно представляют собой высокомолекулярные соединения. Высокое качество медных покрытий является результатом конкурирующей адсорбции добавок разного типа. Актуальной задачей является изучение кинетики электроосаждения меди на этапе нуклеации и роста новой фазы при одновременном присутствии ускорителя и подавителя в электролите меднения.

В настоящей работе с применением электрохимических методов устанавливаются кинетические закономерности электрокристаллизации меди при катодном осаждении из сульфатного электролита в присутствии различных органических дисульфидов в качестве ускорителей, полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве подавителя, а также композиций этих добавок.

Гальваностатическое осаждение меди проводили в кислом сульфатном водном растворе, содержащем 0,62 моль/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0,68 моль/л H_2SO_4 + $0{,}14 \cdot 10^{-2}$ моль/л Cl^- (1). Кинетику процесса изучали в разбавленном растворе, содержащем 0,05 моль/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + $0{,}82 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2SO_4 + $0{,}14 \cdot 10^{-2}$ моль/л Cl^- (2). В качестве подавителя использовали полиэтиленгликоль с молярной массой 4000 г/моль в концентрации $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в качестве ускорителей использовали следующие органические дисульфиды в концентрации $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ моль/л: динатриевая соль 3,3’-дитиодипропандисульфо-кислоты (СПС), динатриевая соль 4,4’-дитиодибензолдисульфо-кислоты (ДТБС), динатриевая соль 3,3’-дитиоди(4-аминобензолсульфо)-кислоты (АФДС). Молекула СПС обладает алифатической структурой, молекула ДТБС содержит ароматические группы, а в молекуле АФДС дополнительно введены аминогруппы.

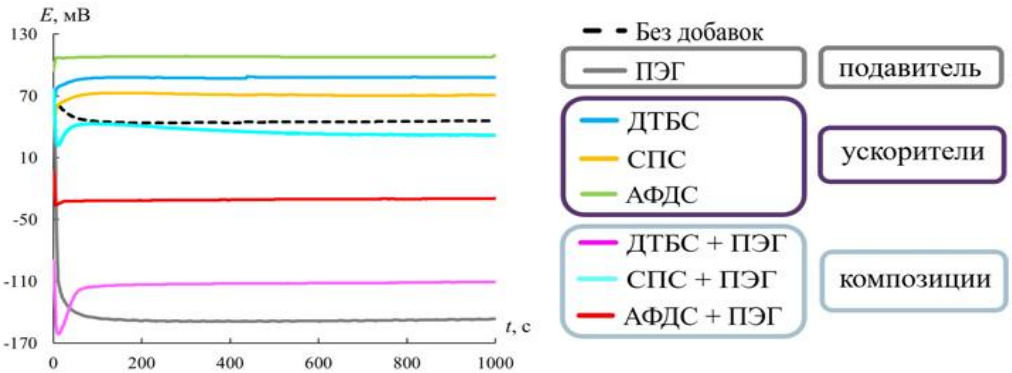


Рис. 1. Хронопотенциограммы осаждения меди из электролитов на основе раствора (1) при i = 15 мА/см^2

Анализ хронопотенциограмм, полученных при осаждении меди (рис. 1), показывает, что добавление органических дисульфидов приводит к облагораживанию потенциала осаждения по сравнению с раствором, не содержащим добавки, что свидетельствует об их

каталитическом действии. При введении полиэтиленгликоля потенциал осаждения, напротив, существенно сдвигается в область отрицательных значений, что свидетельствуют о сильных ингибирующих свойствах полимерной добавки. Осаждение из электролитов, содержащих композиции дисульфида (независимо от его состава) и полиэтиленгликоля, приводит к сдвигу потенциала в область отрицательных значений по сравнению с раствором без добавок, но в положительную область по сравнению с раствором, содержащим полимерную добавку ПЭГ. Вероятно, варьированием соотношения добавок разного типа можно добиваться необходимого итогового влияния их композиции на поляризацию процесса осаждения.

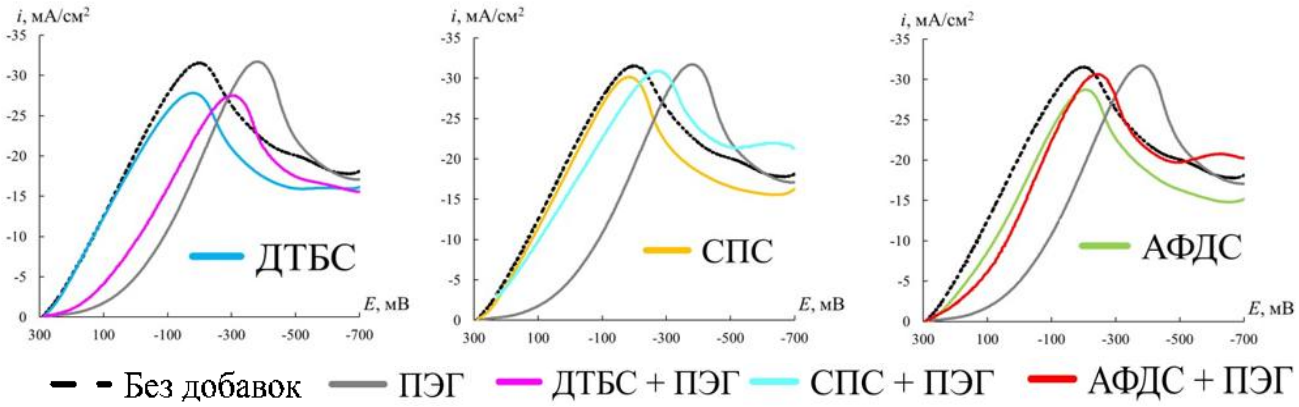


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы, полученные в электролитах на основе раствора (2) при υ = -200 мВ/с

Результаты катодной вольтамперометрии электроосаждения меди показывают (рис. 2), что плотность тока вольтамперометрического максимума снижается по сравнению с раствором без добавок при введении изучаемых дисульфидов. При этом потенциал максимума, хоть и незначительно, но сдвигается в положительную область, за исключением раствора, содержащего добавку АФДС. Наибольший сдвиг наблюдается при использовании алифатической добавки СПС. По наблюдаемым изменениям вольтамперометрического отклика затруднительно однозначно судить об ускоряющем или ингибирующем действии дисульфидов на процесс осаждения меди. Это можно объяснить тем, что соотношение вкладов ускоряющего и выравнивающего действия функционализированных добавок ДТБС и АФДС сложным образом меняется в ходе снятия поляризационной кривой. Эффект от введения ПЭГ оказался более однозначным: по сравнению с раствором без добавок наблюдается заметный сдвиг потенциала максимума в отрицательную сторону, а плотность тока растет намного медленнее при небольших перенапряжениях. Такие изменения на вольтамперограммах свидетельствуют о сугубо ингибирующем действии полиэтиленгликоля. Совместное присутствие органических дисульфидов и полиэтиленгликоля приводит к сдвигу потенциала максимума в отрицательную сторону по сравнению с раствором без добавок и растворами, содержащими только соответствующую дисульфидную добавку. При этом плотность тока максимума остается на уровне, сопоставимом с растворами с соответствующими дисульфидами, за исключением композиции АФДС + ПЭГ. Относительно раствора, содержащего только полимерную добавку, потенциал максимума композиций сдвигается в положительную область, и при небольших перенапряжениях плотность тока растет намного быстрее, что наиболее выражено для алифатической добавки СПС. Это подтверждает ускоряющее действие исследованных динатриевых солей и согласуется с данными хронопотенциометрии

Анализом хроноамперограмм катодного осаждения в рамках расширенной модели зародышеобразования и роста новой фазы, предложенной в работе [1], установлено, что процесс электрокристаллизации меди является диффузионно-контролируемым независимо

от наличия добавки в растворе. Модель учитывает, что электроосаждение металла происходит совместно с восстановлением водорода и адсорбцией компонентов раствора, и позволяет определить парциальный вклад электрокристаллизации в общую, регистрируемую на опыте, скорость катодного процесса. Относительно раствора, не содержащего добавок, введение ароматического дисульфида ДТБС приводит к увеличению плотности центров зародышеобразования. Применение добавок СПС и АФДС приводит к снижению плотности центров зародышеобразования. Введение добавки ПЭГ приводит к существенному увеличению данного параметра при потенциале осаждения E = -300 мВ и снижению при E = -200 мВ. Совместное присутствие дисульфидной и полимерной добавок приводит к снижению плотности центров зародышеобразования при потенциале осаждения E = -300 мВ, и увеличению при потенциале E = -200 мВ относительно растворов, содержащих только соответствующий дисульфид. В свою очередь, константа скорости активации потенциальных центров нуклеации возрастает с увеличением катодного потенциала осаждения как в растворе без добавок, так и при введении органических добавок, за исключением полиэтиленгликоля. По сравнению с раствором, не содержащим добавок, данный параметр увеличивается при введении АФДС и СПС, снижается при введении ДТБС и существенно снижается в присутствии полиэтиленгликоля. Совместное присутствие дисульфидной и полимерной добавок приводит к снижению константы скорости зародышеобразования относительно растворов, содержащих только соответствующий дисульфид. Выявленное неоднозначное изменение основных параметров нуклеационного процесса подтверждает конкурирующее действие добавок различного типа, вклад каждой из которых можно, вероятно, варьировать, изменяя соотношение концентраций и/или тип (алифатический/ароматический) молекулы органического дисульфида.

Известно, что в зависимости от значения константы скорости зародышеобразования процесс активации потенциальных центров зародышеобразования может быть классифицирован как мгновенный (при $At \gg 1$) или непрерывный (при $At \ll 1$). Согласно полученным значениям присутствие полимерной добавки позволяет считать активацию центров зародышеобразования непрерывной. Введение дисульфидов как в раствор без добавок, так и в раствор, содержащий ПЭГ, увеличивает вероятность перехода от непрерывной активации центров зародышеобразования к мгновенной.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение в сульфатный электролит меднения добавки полиэтиленгликоля оказывает ингибирующее действие на процесс электрохимического осаждения меди, а алифатических и ароматических дисульфидных добавок – ускоряющее. Введение последних к электролиту, содержащему ПЭГ, ожидаемо снижает эффект подавления процесса электроосаждения, оказываемый полиэтиленгликолем. Процесс электрокристаллизации меди в исследуемых электролитах контролируется диффузией ионов меди к растущему трехмерному зародышу новой фазы. В присутствии полимерной добавки электрокристаллизация протекает в режиме непрерывной активации центров гетерогенной нуклеации, а введение дисульфидов увеличивает вероятность перехода от непрерывной активации центров зародышеобразования к мгновенной.

1. Kozaderov O.A., Sotskaya N.V., Yudenkova, L.V., Buylov N.S., Ilina E.A. Electrocrystallization and Morphology of Copper Coatings in the Presence of Organic Additives // Coatings. 2023. Vol 13, №11. 1896.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025-2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

МИНИАТЮРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ – РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ

Керестень В.М, Жданова К.Т., Бугрова В.Е., Михельсон К.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия
v.keresten@spbu.ru

Ввиду фундаментальной невозможности измерения потенциала отдельного электрода, потенциал рабочего электрода всегда измеряют против подходящего электрода сравнения (ЭС), потенциал которого должен быть практически постоянным, т.е. не зависеть от состава раствора, а также быть стабильным и воспроизводимым. Электрод сравнения является неотъемлемой частью гальванической ячейки при любых электрохимических измерениях. Традиционно используемый насыщенный хлоридсеребряный электрод успешно отвечает требованиям, предъявляемым к ЭС, однако его конструкция имеет существенный недостаток. Наличие отдельного сосуда с раствором, концентрация хлорид-ионов в котором фиксирована, и жидкостного соединения делает его громоздким и вследствие этого плохо совместимым с миниатюрными и портативными аналитическими устройствами. Благодаря развитию нанотехнологий и созданию новых материалов удаётся создать электрохимические сенсоры, индикаторная часть которых, например ионоселективный электрод (ИСЭ), имеет очень малый размер. При этом основным препятствием для дальнейшего развития таких устройств остается отсутствие подходящего миниатюрного электрода сравнения.

Современный подход к созданию электродов сравнения, альтернативных традиционному, основан на использовании полимерных мембран, содержащих электролиты различной липофильности [1]. Их распределение между фазами мембраны и водного раствора приводит к обогащению слоя раствора в непосредственной близости к мембране ионами такого электролита. В результате электрический потенциал на границе мембрана/раствор оказывается задан этими ионами и перестает зависеть от состава анализируемого раствора. Используют как липофильные электролиты (например, тетрафенилбораты четвертичных аммониевых солей), так и гидрофильные (KCl); часто их применяют совместно. И хотя такой подход известен уже на протяжении примерно 30 лет, единой рецептуры мембраны ЭС, которая бы обеспечивала возможность его универсального применения, до сих пор не существует.

Этот доклад посвящен анализу различных подходов к созданию миниатюрных электродов сравнения, предложенных в литературе к настоящему моменту, теории их отклика, а также обсуждению результатов, полученных в нашей научной группе. Будет рассмотрен вопрос оптимизации составов мембран твёрдых ЭС, результаты исследования их электрохимических свойств. Будет показано, как модифицированная нами технология создания твёрдого электрода сравнения на основе гетерогенной мембраны с добавлением гидрофильной соли (KCl) и осадка Ag/AgCl, впервые предложенная в работе [2], может быть успешно применена в составе печатной сенсорной платформы. Помимо печатной платформы с твёрдым ЭС, нами был создан прототип миниатюрной проточной ячейки, содержащей помимо K^+-, Ca^{2+}-ИСЭ разработанный нами электрод сравнения; результаты измерений, проведенных в этой ячейке, будут также представлены в докладе.

Список литературы:

1. Kuczak, J., Górski, Ł. // Anal. Chim. Acta 2025. V. 1378. № 344473.
2. Guinovart, T., Crespo, G.A., Rius, F.X., Andrade, F.J. // Anal. Chim. Acta 2014. V. 821, P. 72–80 (2014).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ *В* В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кованова М.А., Соколова Т.Д.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mariia.a.kovanova@gmail.com

Витамины B_2 (рибофлавин) и B_6 (пиридоксин) относятся к водорастворимым витаминам группы В, необходимым для нормального функционирования клеток и обмена веществ. Рибофлавин участвует в тканевом дыхании и метаболизме белков, жиров и углеводов, а пиридоксин – в энергетическом обмене и поддержании функций нервной системы. Витамин B_6 включает группу из шести витамеров, однако пиридоксин является наиболее стабильной формой и поэтому широко используется в лекарственных препаратах и витаминных комплексах. В связи с этим контроль содержания витаминов B_2 и B_6 в фармацевтических препаратах, пищевых продуктах и биологических объектах представляет важную аналитическую задачу.

В настоящее время всё больший интерес вызывают электрохимические методы анализа, поскольку они сочетают высокую чувствительность, относительную простоту выполнения и невысокую стоимость оборудования. Особенно перспективным направлением является применение химически модифицированных электродов, позволяющих существенно улучшить характеристики аналитического сигнала [1]. В настоящей работе рассмотрены подходы к вольтамперометрическому определению витаминов B_2 и B_6 с использованием различных модифицированных электродных систем.

Для определения рибофлавина предложен простой и эффективный способ анализа в водных растворах методом циклической вольтамперометрии с использованием углеситаллового электрода, модифицированного диоксидом марганца (УС−MnO_2). Для определения форм витамина B_6 исследован электрохимический отклик золотого электрода, модифицированного незамещённым фталоцианинатом кобальта(II) (Au−CoPc). Эксперименты проводили с помощью компьютеризированного вольтамперометрического комплекса на базе потенциостата «Экотест ВА» (Россия). Методики модификации электродов основаны на подходах, описанных в работах [2] и [3].

Результаты исследования показывают, что химически модифицированные электроды эффективны для вольтамперометрического определения витаминов B_2 и B_6. Установленные зависимости аналитического сигнала от концентрации подтверждают возможность их количественного определения, в том числе при низком содержании.

Список литературы:

1. Антал И.П., Базель Я.Р., Кормош Ж.А. // Журн. аналитич. химии. 2013. Т. 68. № 7. С. 628.
2. Huang D.-Q., Wu H., Song C., Zhu Q., Zhang H., Sheng L.-Q., Xu H.-J., Liu Z.-D. // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 8303.
3. Кованова М.А., Дербенева П.Д., Постнов А.С., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С., Койфман О.И. // Электрохимия. 2024. Т. 60. № 6. С. 408.

Работа Соколовой Т.Д. выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, соглашение №2445ГССС27/111585.

НИЗКОВОЛЬТНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПАМИНА В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ И МОЧЕВОЙ КИСЛОТ

Комарова Н.С.*, *Манжос РА*, *Кривенко А.Г.
Федеральный исследовательский Центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
komarova@icp.ac.ru

Допамин (Д)- это биологически важное соединение, участвующее в системе передачи нервных импульсов и в функционировании, регулировании гормональных систем организма в целом. Среди разнообразия инструментальных методов электрохимические являются более экономичными, быстрыми, сравнительно простыми для чувствительного и селективного определения Д. Однако основной проблемой данного подхода является низкая концентрация допамина, трудно выявляемая в биосредах, сопутствующие и мешающие другие не менее важные соединения (аскорбиновая кислота (АК), мочевая кислота (МК)), имеющие схожие потенциалы окисления и более высокие базовые концентрации в жидкостях организма, по сравнению с допамином. Способом устранения данных преград является, по мнению многих ученых, модифицирование, зачастую многоэтапное, поверхности электродов [1]. Но “гонка” за усовершенствованием электрода и попытка создания условий, ускоряющих процесс окисления Д, приводит к сложному, требующему материальных и временных затрат и часто невоспроизводимому синтезу поверхностных покрытий на электроде. В отличие от большинства работ мы предлагаем простую, одностадийную обработку поверхности электрода для устранения вышепредставленных проблем: низкоимпульсное воздействие на широкоиспользуемый стеклоуглеродный электрод (СУ). В результате низковольтной обработки по данным РФЭС поверхность стеклоуглерода обогащается кислородсодержащими функциональными группами, которые и участвуют в процессах окисления. Основные экспериментальные электрохимические данные для окисления допамина в присутствии аскорбиновой и мочевой кислот получены квадратно-волновой вольтамперометрии. Анализируемый процесс окисления допамина наряду с окислением АК и МК проводили в растворе, практически соответствующему физраствору. На рисунке 1 приведена вольтамперограмма, где четко разрешены сигналы АК, Д и МК. На электрохимически обработанном СЕ минимально обнаруживаемые концентрации составляют для АК – $2\cdot10^{-7}$ М, МК – $4\cdot10^{-7}$ М, Д – $4\cdot10^{-8}$ М. Таким образом, предложенный нами метод модификации СУ позволяет селективно, с достаточно высокой чувствительностью в мягких условиях, не требующих дополнительных сложных и зачастую длительных по времени этапов приготовления катализаторов и последующего нанесения их на поверхность электрода, выявлять и мониторить содержание допамина на фоне АК и МЧ.

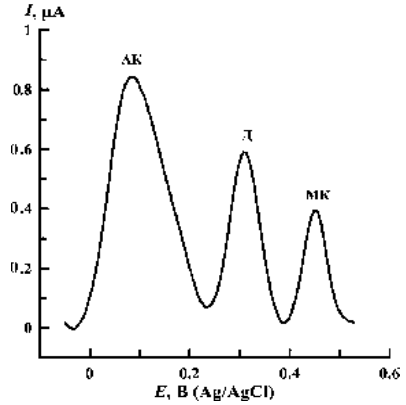


Рисунок 1. Квадратно-волновая вольт-амперограмма в 0.1 М водном растворе NaCl с АК (10^{-5} М), Д ($4\cdot10^{-7}$ М) и МК ($4\cdot10^{-7}$ М).

1. Wei X., Guo H., Lu Z., et al. // Colloids and Surfaces A2023. V. 674. P. 131921.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000692-4.

ИНИЦИИРОВАННОЕ СУПЕРОКСИДОМ ОСАЖДЕНИЕ ПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ

Кузьмин С.М, Парфенюк В.И., Чуловская С.А.
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Соединения порфиринового ряда обладают набором физико-химических характеристик, привлекательных для формирования функциональных материалов на их основе. Каталитические материалы, сенсоры, активные слои солнечных элементов и т.д. представляют собой пленку (слой) порфиринов, находящуюся на твердом носителе. Метод осаждения таких слоев влияет на взаимное расположение молекул порфирина, на характер взаимодействия порфиринов с подложкой и между собой, что, в результате, влияет на функциональные характеристики полученного изделия. Поэтому, анализ возможностей существующих методов формирования пленочных порфириновых материалов и развитие новых подходов к получению таких материалов является актуальной задачей.

В настоящей работе разработан и развит новый подход для формирования порфириновых пленочных материалов. Анализ взаимодействия порфиринов с супероксид анион-радикалом показал, что $O_2^{\bullet-}$ отрывает лабильный атом водорода от порфирина. В результате происходит образование радикальных форм порфирина, рекомбинация которых запускает процесс роста полимерной пленки. Цепочка химических превращений эффективно протекает в ДМСО, что впервые позволило использовать данный растворитель для формирования полимерных покрытий. Низкая летучесть и токсичность ДМСО позволяет говорить об экологически толерантном подходе к получению полипорфириновых материалов.

Определено влияние структуры порфирина, природы рабочего электрода и скорости сканирования потенциала на инициированное супероксидом формирование пленочных порфириновых материалов. Показана возможность получения композитов, содержащих два различных порфирина или порфирина и низкомолекулярной добавки. Обнаружены закономерности, которые позволяют добиться повышения эффективности получения материалов, а также управления составом многокомпонентных пленочных структур.

Показано, что RedOx активность пленочных порфириновых материалов ограничивает применение подхода Мотта-Шоттки к анализу их характеристик. Определены границы применимости этого метода. Предложены экспериментальные условия для анализа пленочных порфириновых материалов. Для двух различных гидроксифенилпорфиринов, доказана полупроводниковая природа пленочного материала. Определены тип основных носителей заряда (дырочная проводимость), потенциал плоских зон, емкостной вклад поверхностных локализованных состояний. Обсуждены перспективы пленочных порфириновых материалов в качестве автономных фотосенсоров.

Оценено протекание электрохимических реакций восстановления кислорода и углекислого газа на поверхности порфириновых пленок. Определены наиболее перспективные композиты для применения в качестве катализаторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №. 24-13-00010.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Левин Э.Е.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
levin@elch.chem.msu.ru

Наноструктурированные медные материалы с высокой удельной поверхностью активно исследуются благодаря перспективам их применения в качестве катализаторов для восстановления CO_2 и нитратов. В частности, наноструктурированные материалы, такие как медные пены представляют собой уникальные электрокатализаторы, поскольку их селективность зависит от шероховатости поверхности, специфической иерархической пористой морфологии и улавливания реагирующих частиц в порах. Для нанопористых электрокатализаторов сложно разделить влияние высокой удельной поверхности и эффекта удержания реагирующих частиц внутри пор на активность катализатора, поскольку требуются надежные оценки истинной поверхности электрокатализатора, являющейся критически важным параметром, который напрямую влияет на выводы об активности данного материала. В данной работе рассмотрены методические особенности оценки истинной поверхности меди по снятию монослоя свинца, осаждённого при недонапряжении (Pb UPD), в применении к медным пенам и восстановленным оксидам меди(I).

Мы обнаружили, что для получения надежных оценок шероховатости поверхности необходимо контролировать несколько параметров [1]. Концентрация Pb^{2+} в растворе должна быть на уровне десятков мМ при исследовании микро- или нанопористых осадков. Перемешивание раствора усиливает диффузию Pb^{2+}, что критически важно для пористых образцов с высокой удельной поверхностью. Для образцов с R_f в диапазоне от 100 до 400 скорости развертки 0,5–1 мВ/с обеспечивают надежные оценки, тогда как более высокие скорости могут приводить к занижению истинной поверхности. Было найдено, что у осаждённых из сульфатного электролита медных пен фактор шероховатости имеет величину около 200 для заряда осаждения 900 Кл/см^2, а добавка хлорид-ионов увеличивает этот фактор примерно вдвое.

Было также проведено сравнительное исследование значений истинной поверхности медных покрытий, полученных путем электровосстановления оксида меди(I), осажденного из ацетатных и лактатных растворов [2]. Показано, что восстановление осадков с частицами микронного размера и хорошей кристалличностью из ацетатной серии приводит к умеренным значениям фактора шероховатости (не превышающим 125 при заряде осаждения 10 Кл/см²). С другой стороны, восстановление оксида меди, осажденного из лактатного раствора, даёт высокопористые пленки с факторами шероховатости до 400 при заряде осаждения 10 Кл/см². Было обнаружено, что факторы шероховатости линейно зависят от заряда осаждения.

Контроль наноструктуры является ключевым для обеспечения высокой удельной поверхности получаемой меди, полученной как в виде пены, так и восстановлением оксида.

1. Levin E.E., Morozov D.A., Frolov V.V., Arkharova N.A., Khmelenin D.N., Antipov E.V., Nikitina V.A. // Nanomaterials. 2023. T. 13. C. 3011.
2. Levin E.E., Kokin A.A., Morozov D.A., Nikitina V.A. // Nanomaterials. 2023. T. 13. C. 3064.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Макрушин Н.А., Трошина В.А., Дульнев А.В.
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск, Россия
mna@niap-kt.ru

Высокий интерес в мировой экономике к производству и использованию водорода [1] связан, прежде всего, с потребностью в увеличении объемов производства аммиака и метанола, полимерных материалов и других продуктов органического синтеза. Быстро растет интерес к водороду и в современной энергетике, где он рассматривается как перспективный энергоноситель, способный обеспечить получение надежной, доступной и более экологичной энергии, выполняя функции и энергоносителя, и накопителя избыточной электроэнергии.

В нашей стране принята Концепция развития водородной энергетики [2], определяющая цели, задачи, стратегические инициативы и ключевые меры по развитию водородной энергетики в Российской Федерации на долгосрочный период до 2035 года, а также основные ориентиры на перспективу до 2050 года. В ней водородная энергетика рассматривается как часть энергетической отрасли с высоким экспортным потенциалом.

Известно большое количество методов промышленного производства водорода, среди которых основными являются:

- *паровая конверсия метана и природного газа;*
- *газификация угля;*
- *электролиз воды и водяного пара;*
- *пиролиз* углеводородов;
- *биотехнологии и др.*

Одной из главных целей внедрения водородной энергетики является снижения выброса *парниковых газов* за счет водорода, полученного с использованием низкоуглеродных технологий, а также электролиза воды. Однако, себестоимость «чистого» водорода существенно выше, чем получаемого из природного газа по традиционной технологии. Несмотря на существенные достижения в области производства водорода за счет возобновляемых ресурсов основным сырьем при его производстве является природный газ. Данный способ получения водорода является основным в мире и применяется на нефтеперерабатывающих заводах, производстве аммиака и метанола, а также в металлургии. С его помощью сегодня производится более 75% водорода [3]. Практически вся остальная часть водорода производится из каменного угля. Электролизом получается примерно 0,1% водорода.

Водород считается «чистым» газом, поскольку при его использовании не образуется «углеродный след», однако, в процессе его получения выделяется большое количество оксидов углерода и других газов, ухудшающих экологическую обстановку региона. Для интенсификации основных технологических процессов, а также снижения воздействия неблагоприятных факторов на окружающую среду наиболее перспективно использовать каталитические процессы, которые позволяют при этом уменьшить концентрации вредных веществ.

К основным технологическим процессам получения водорода путем паровой конверсии метана можно отнести:

- очистку природного газа от соединений серы (сероочистка);
- паровую и паровоздушную конверсии углеводородов;
- среднетемпературную и низкотемпературную конверсии монооксида углерода;
- метанирование;
- очистку отходящих технологических газов.

В ООО «НИАП - КАТАЛИЗАТОР» разработаны и выпускаются в промышленном масштабе различные марки катализаторов, в той или иной степени позволяющие решать указанные задачи [4]. Далее приводятся наименования технологических процессов и марки катализаторов, которые на протяжении многих лет успешно эксплуатируются на различных предприятиях нашей страны и за рубежом [5].

Сероочистка. Снижение концентрации соединений серы в природном газе до требуемого уровня обеспечивается в узле тонкой очистки агрегатов. ООО «НИАП - КАТАЛИЗАТОР» сейчас является практически единственным в нашей стране разработчиком и производителем катализаторов сероочистки (поглотителей) природного газа. Поступающий на паровую конверсию углеводородов природный газ предварительно проходит двухступенчатую каталитическую очистку: сначала – на катализаторе гидрирования НИАП-01-01К(Н), а затем при помощи поглотителя сероводорода в виде экструдатов (НИАП-02-03, НИАП-02-05) или таблеток (НИАП-02-02, НИАП-02-04). Разнообразие марок поглотителей, указанных выше, связано с различным температурным диапазоном их применения. Так цинковые поглотители НИАП-02-02 (таблетки) и НИАП-02-05 (экструдаты) были рассчитаны на температурный диапазон 300 – 390 ^{0}С. В процессе эксплуатации было установлено, что данные поглотители могут устойчиво работать и при температурах до 450 ^{0}С. Цинкмедные поглотители НИАП-02-03 (экструдаты) и НИАП-02-04 (таблетки) рассчитаны на более низкий рабочий диапазон температур 150 – 350 ^{0}С.

Следует отметить, что цинковые и, в большей степени, цинкмедные поглотители в процессе их эксплуатации могут проявлять гидрирующие и гидродеструктурирующие свойства по отношению к сераорганическим соединениям. Это происходит в их осернившемся (за счет поглощенной серы) лобовом слое. Используя это свойство поглотителей в ООО «НИАП - КАТАЛИЗАТОР» был разработан бифункциональный катализатор гидрирования сераорганических соединений и поглощения сероводорода НИАП-02-11.

При нынешнем качестве газа, полной загрузке и правильной эксплуатации поглотителя хватает на десятки лет. Объем производства поглотителей в 2022 г. превысил 1000 т.

Конверсия углеводородов.

Предриформинг. С целью сокращения расходов на производство водорода при помощи паровой конверсии углеводородов происходит расширение сырьевой базы за счет использования в качестве сырья тяжелых углеводородов. Для увеличения глубины их переработки путем конвертирования в метан и повышения эффективности процесса в технологическую линию вводится стадия предриформинга. Это позволяет предотвратить возможное сажеобразование и смягчить условия работы катализатора парового риформинга. Для реализации процесса предриформинга нами разработан никелевый катализатор НИАП-03-05 с повышенным содержанием никеля, который успешно эксплуатируется в Омском НПЗ.

Конверсия метана. Процесс получения водорода путем конверсии метана является сейчас основным промышленным методом синтеза данного газа. Процесс осуществляется на катализаторе НИАП-03-01, имеющем сложную форму в виде цилиндрических гранул с выпуклыми торцами и несколькими отверстиями. которая позволяет увеличить геометрическую поверхность слоя катализатора с одновременной компенсацией увеличения сопротивления слоя.

Различные модификации данного катализатора позволяют расширить диапазон его эффективного применения. К ним можно отнести:

- катализатор К-905D1, промотированный лантаном для подавления сажеобразования;
- сферический катализатор НИАП-03-01Ш, сочетающий высокую производительность с низким перепадом давления;
- катализатор НИАП-03-01Б выпускаемый в виде более крупных гранул (примерно на 15%) по сравнению с НИАП-03-01;

- катализатор НИАП-04-02, защитный слой катализатора вторичного риформинга.

Конверсия монооксида углерода. Данный процесс производства водорода обычно осуществляется в две стадии:

- среднетемпературная конверсия CO при повышенной температуре, которая проводится на железохромовом катализаторе НИАП-05-01;
- низкотемпературная конверсия CO, для проведения которой используются медьцинкалюминиевые катализаторы марок НИАП-06-06 (НИАП-АКН), НИАП-06-08 (НТК-4) и К-СО.

Метанирование – наиболее эффективный способ очистки водорода от оксидов углерода, снижающий их остаточное содержание до 5-10 ppm. Проводится на никелевых катализаторах при входном суммарном содержании оксидов углерода до 3,5 % об. Лидером среди этих катализаторов по активности и стабильности является НИАП-07-01. Известны случаи его эффективной работы на протяжении 30 лет. С целью снижения содержания в нем никеля и уменьшения его стоимости разработан катализатор НИАП-07-04. Для снижения температуры восстановления процесса были разработаны катализаторы НИАП-07-05 и НИАП-07-07.

Очистка газов. В ряде технологических процессов, в частности, при получении азотоводородной смеси происходит выделение инертных газов, требующих дополнительной очистки от кислорода и углеводородов [6]. Такая очистка осуществляется на катализаторе-хемосорбенте НИАП-15-08, а также на никель-медных катализаторах марок НИАП-15-02, НИАП-15-03, НИАП-15-09. Для очистки технологических газов (например, CO_2) от горючих газов, включая водород, достаточно широко используются алюмопалладиевый катализатор АПКБ-0,5 и его аналог, катализатор ПК-3ШН. Тонкая очистка водородсодержащих газов достаточно широко осуществляется при помощи никель-хромового катализатора НИАП-12-05.

В случае тонкой очистки газов от хлорсодержащих соединений используются поглотители хлора НИАП-02-10 (две марки). Первая изготовлена на основе комбинации оксидов металлов и характеризуется высокой хлороемкостью. Вторая выпускается на алюмооксидной основе и отличается высокой селективностью адсорбции соединений хлора.

Большинство указанных катализаторов (за исключением новых) на протяжении многих лет успешно эксплуатируются на различных промышленных площадках нашей страны и за рубежом.

Список литературы

1. Березкин В.И. Декарбонизация как средство борьбы с потеплением климата и проблемы «зеленой» энергетики. // Изв. Русского географического общества. 2021. Т. 153. № 6. С. 3-20.
2. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации. // Распоряжение Правительства Российской Федерации от 5 августа 2021 г. № 2162-р. - М.: 23 с.
3. Егоров А. Перепись водорода. // Газпром. Сентябрь 2019. № 9. С. 42-43.
4. Электронный ресурс: *https://niap-kt.ru/products /* Дата обращения 08.11.2023 г.
5. Афанасьев, С.В., Садовников, А.А., Дульнев, А.В., Макрушин Н.А. Инновации и «зеленые технологии» в области промышленной экологии, газохимии и нефтедобычи. Монография. Под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева /Самара: Изд-во СНЦ РАН. 2025 – 256 с.
6. Голосман, Е. З. Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементсодержащих катализаторов. Ч.1. // Химическая технология. – 2000. - № 12. - с. 25-35.

ИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И ПОБЕДИТА. ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

***Манжос Р.А.*, Пугачёва А.В., Комарова Н.С., Коткин А.С., Корчагин Д.В., Кривенко А.Г.**
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
rmanzhos@yandex.ru

Потребление водорода в промышленности и энергетике неуклонно растёт, что стимулирует развитие эффективных технологий его получения. Среди различных методов производства водорода электролиз воды является одним из наиболее перспективных благодаря возможности получения водорода высокой чистоты. Однако широкое применение электролизёров сдерживается необходимостью использования дорогостоящих катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. В связи с этим материалы на основе вольфрама, в частности WC, победит (композит карбида вольфрама WC и Co в качестве связующего) и оксид вольфрама (VI) WO_3, представляют значительный интерес как потенциальные электрокатализаторы реакции выделения водорода (РВВ) благодаря сочетанию доступности, химической устойчивости и возможности управления их электронными свойствами. В настоящей работе методом импульсного плазмоэлектрохимического диспергирования были получены оксид и карбиды вольфрама, а также исследована их каталитическая активность в реакции выделения водорода в кислой среде.

Электрохимическое диспергирование вольфрама и победита проводили в ячейке с разделёнными анодным и катодным пространствами непосредственно в растворе 1 М Na_2SO_4, а также в растворе 1 М Na_2SO_4, содержащем малослойные графеновые структуры (МГС), полученные методом плазмоэлектрохимического расщепления графита в растворе 1 М Na_2SO_4 с помощью импульсов напряжения 300/–150 В. В качестве электродов для распыления использовали вольфрамовую проволоку диаметром 1 мм и стержень из победита сечением ~2x2.5 мм, а в качестве противоэлектрода – графитовый стержень сечением ~1x1 см. Процесс осуществляли при подаче импульсов напряжения 300 В, что приводило к генерации электролизной плазмы вокруг вольфрамового или победитового электрода, погружённого в раствор на 1–2 мм. Согласно данным РФЭС и EDX-анализа, МГС незначительно функционализированы кислородными группами (~10 ат. % O), преимущественно эпоксидными (и/или гидроксильными) и в меньшей степени карбонильными (хинонными) группами. Рентгенофазовый анализ свидетельствует об образовании WO_3 при распылении вольфрама и карбидов вольфрама состава $W_xCo_yC_z$ с небольшой примесью WO_3 при распылении победита. Оценку каталитической активности полученных катализаторов в РВВ проводили на установке с вращающимся дисковым электродом в 0.5 М H_2SO_4. Установлено, что WO_3 и композит WO_3/МГС проявляют низкую активность в РВВ: перенапряжение η_{10} при плотности тока 10 мА/см^2 составляет 0.69–0.71 В, что лишь незначительно ниже значения для стеклоуглерода ($\eta_{10} \approx 0.77$ В). В то же время $W_xCo_yC_z$ и $W_xCo_yC_z$/МГС характеризуются существенно более высокой активностью (η_{10} составляет ~0.45 В и ~0.4 В, соответственно), которая сохраняется в течение не менее 100 циклов развёртки потенциала в интервале от 50 до –750 мВ.

Таким образом, плазмоэлектрохимическим диспергированием вольфрама и победита в растворе сульфата натрия были получены оксид и карбиды вольфрама и их композиты с малослойными графеновыми структурами. Показано, что по сравнению с WO_3 карбиды вольфрама обладают значительно более высокой каталитической активностью в РВВ, которая может быть дополнительно повышена за счёт оптиматизации их нанесения на поверхность МГС.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ МОНО-БРОМ ЗАМЕЩЁННОГО ПОРФИРИНА

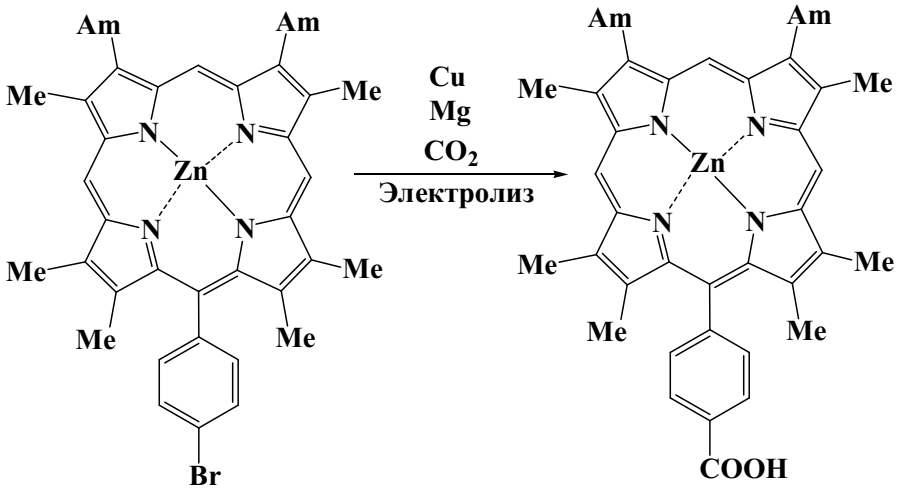
Матвиенко Г.И. [2] **, *Киселёв А.Н.*** [1]**, *Ларионов А.В.*** [2]**,**
Сырбу С.А. [1] **, *Парфенюк В.И.*** [1]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2] Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
e-mail: qdymop@mail.ru

Электровосстановление диоксида углерода может стать достойной альтернативой энергоёмким процессам, заменяя токсичные восстановители электронами. Зачастую для реакции достаточно комнатной температуры, учитывая, что энергия электронов определяется приложенным напряжением.

Поскольку электровосстановление происходит на поверхности катода, необходимость в сложных гомогенных металлоорганических катализаторах сводится к минимуму.

Поиск новых путей синтеза, либо модификации сложных органических соединений, в частности макрогетероциклических, является весьма перспективной задачей. Порфирины, ввиду их структурного разнообразия и химической полифункциональности, позволяют варьировать их полезные свойства. Это препараты ФДТ, нейтронозахватной терапии рака, и инактиваторы патогенов и вирусов, эффективные катализаторы, электрокатализаторы и биокатализаторы различных процессов, преобразователи световой энергии, материалы, обладающие нелинейными оптическими свойствами, органические полупроводники, ферромагнетики, системы хранения информации, жидкие кристаллы, модельные соединения при исследовании ряда биологических процессов и сенсоры на токсичные газы.

Целью настоящей работы является разработка нового синтетического подхода с использованием электрохимического восстановления в присутствии диоксида углерода. Полученный порфирин охарактеризован с помощью ЭСП, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии МАЛДИ.



Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение НИР. Тема № FZZW-2026-0003.

Для проведения исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ)

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

***Никонов* В.Д.**[1,2]
[1] Институт физики твёрдого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия
[2] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
nikonov@issp.ac.ru

Оксидные материалы широко применяются в современных технологиях: от фотокатализа и твердотельных лазеров до сенсоров и барьерных покрытий [1–9]. Их актуальность обусловлена уникальными химическими, оптическими и магнитными свойствами. Однако для масштабного производства необходима простая, универсальная и высокоэффективная технология осаждения оксидных покрытий. Среди существующих методов (CVD, золь-гель) наиболее перспективным является электролитическое осаждение. В отличие от CVD, оно проходит при комнатной температуре и не требует сложных прекурсоров, а в сравнении с золь-гель методом обеспечивает контроль толщины, однородность покрытия и отсутствие растрескивания при отжиге [10–14]. Метод прост, недорог и совместим с любыми проводящими подложками. Суть метода состоит в локальном увеличении pH в прикатодной области за счёт протекания электрохимических реакций. Такой процесс ведёт к гидролизу иона металла с его осаждением на поверхности катода.

Исследуемыми объектами настоящей работы являются оксидные покрытия на основе лантана и алюминия. Для приготовления электролитов в воде были растворены 1.16 М гексагидрата нитрата лантана и 2 М гидрата сульфата алюминия для формирования оксидного покрытия на основе лантана и алюминия соответственно. Итоговый pH электролитов составил 6.6 и 3.3 соответсвтенно. В работе представлены результаты электролитического осаждения. Особое внимание уделено анализу состава покрытия до и после отжигов (рентгеновская дифракция, колебательная спектроскопия), так как этот этап недостаточно освещён в литературе [15, 16]. Кроме того, произведён анализ поляризационных кривых электролитов, используемых для осаждения, в целях выбора оптимального режима осаждения, а также ДТА и ТГА порошков покрытий при отжиге.

На рисунке 1 представлена поляризационная кривая системы $Ti, Pt \mid La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\ (водн.) \mid Ni$ (чёрная кривая). Анализируя экспериментальные данные с помощью термодинамического расчёта по уравнению Нернста, изменяя концентрацию активного вещества было установлено, что в процессе осаждения происходят 4 электрохимические реакции:

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$$
$$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$$
$$NO_2^- + 6H_2O + 6\bar{e} \rightarrow NH_4OH + 7OH^-$$
$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что осаждаемое покрытие после сушки на воздухе при температуре ≈ 60 °C в течении 5-10 с является однофазным $La(OH)_2(NO_3) \cdot H_2O$. Проанализированы ИК спектры и спектры КРС покрытия до и после отжигов. Установлено соответствие результатов колебательной спектроскопии с рентгеноструктурным анализом. Методами ДТА, ТГА, порошковой рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии установлено, что формирование однофазного оксида лантана происходит после отжига покрытия при 752 °C.

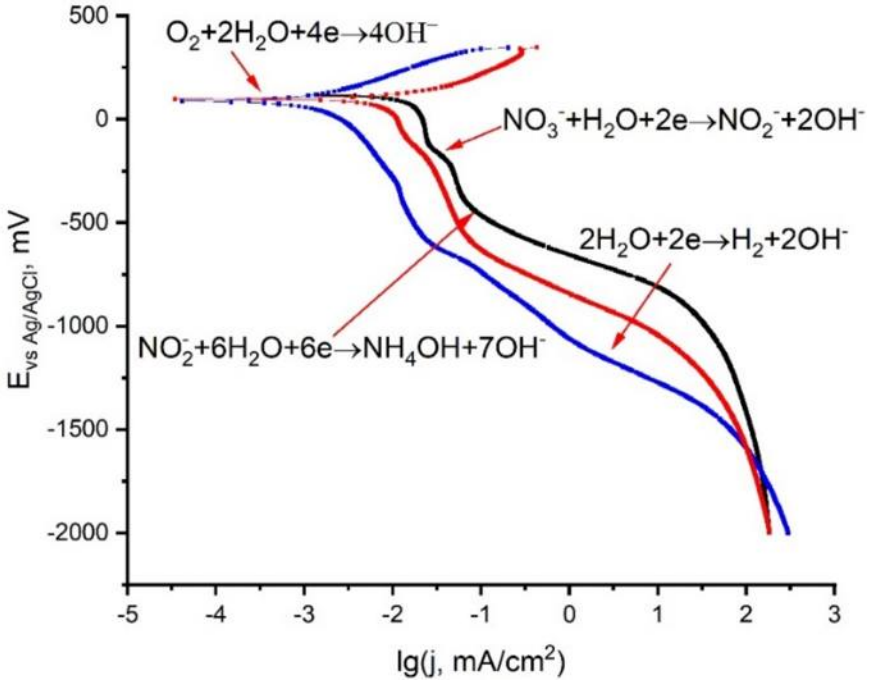


Рисунок 1 - Поляризационные кривые систем электролитов из гексагидрата нитрата лантана (черная кривая), нитрата калия с концентрацией 1.37 М (синяя кривая) и нитрата калия с концентрацией 2.2 М (красная кривая) в координатах Таффеля.

На рисунке 2 представлена поляризационная кривая системы $Ti, Pt \mid Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (водн.) $\mid Ni$.

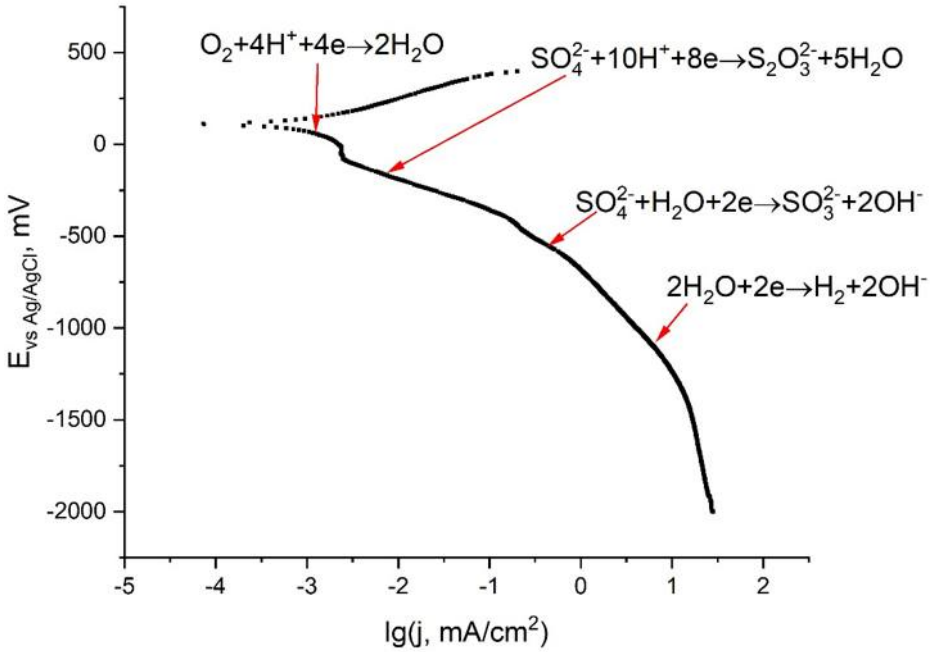


Рисунок 2 - Поляризационная кривая системы электролита из сульфата алюминия в координатах Таффеля.

Аналогично системе электролита из гексагидрата нитрата лантана установлено 4 электрохимические реакции:

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$$
$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow S_2O_3^{2-} + 5H_2O$$
$$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$$
$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

Установлено, что осаждаемое покрытие при вышеописанной сушке имеет две фазы: джурбанита и гидрата сульфата алюминия. Формирование однофазного оксида лантана происходит после отжига при температуре ≈ 750 °C.

Таким образом, на поверхности никелевых подложек сформированы оксидные покрытия на основе лантана и алюминия.

Список литературы:

1. Velmurugan S., Jeeva Jothi K., Pakrudheen I., Nagarani S., Suhail Mubarak, Sandhanasamy Devanesan, Mohamad S. AlSalhi //Ceramics International. 2025. V. 51. №. 5. P. 6627-6640.
2. Surya S., Pandurengan S., Raj S. G., Kumar G. R.//Results in Physics. 2025. P. 108377.
3. Sanmugavelan K., Chachuli S. A. M., Jali M. H., Harun S. W., Thokchom S. //International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeaM). 2025. V. 18. №. 4. P. 556-562.
4. Guergova D., Stoyanova E., Stoychev D., Avramova I., Stefanov P. //Journal of Rare Earths. 2015. V. 33. № 11. P. 1212–1227.
5. Fan K., Dong Y., Wan H., Huang C., Huang Y., Wan W. //International Journal of Applied Ceramic Technology. 2025. P. e15159.
6. Huang Q., Si F., Tang B. //Ceramics International. 2022. V. 48. №. 12. P. 17359-17368.
7. Zhivulin V. E., Trofimov E. A., Gudkova S. A., Punda A. Yu., Valiulina A. N., Gavrilyak A. M., Zaitseva O. V., Tishkevich D. I., Zubar T. I., Sun, Z., Zhou D., Trukhanov S. V., Vinnik D. A., Trukhanov A. V. //Ceramics International. 2022. V. 48. № 7. P. 9239–9247.
8. Yousaf M., Nazir S., Akbar M., Akhtar M. N., Noor A., Hu E., Yousaf Shah M. A. K., Lu Y. //Ceramics International. 2022. V. 48. № 1. P. 578–586.
9. Munawar T., Mukhtar F., Nadeem M. S., Manzoor S., Ashiq M. N., Riaz M., Batool S., Hasan M., Iqbal F. //Ceramics International. 2022. V. 48. № 13. P. 19150–19165.
10. Averichev O., Ershov A., Galyshev S. Electrochemical method of deposition of an alumina coating on carbon fiber //Ceramics International. 2024. V. 50. № 6. P. 9563-9571.
11. Yen S. K. //Materials chemistry and physics. 2000. V. 63. № 3. P. 256-262.
12. Lemieszek B., Ignaczak J., Kamecki B., Karczewski J., Mogensen M. B., Molin S., Jasicski P. //International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 78. P. 33453–33465.
13. Воробьева А. И., Уткина Е. А., Комар О. М. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 105.
14. Zhou J., Meng X., Zhang R., Liu H., Liu Z. //Electrocatalysis. 2021. V. 12. № 6. P. 628–640.
15. Patil P. P., Kundale S. S., Patil S. V., Sutar S. S., Bae J., Kadam S. J., More K. V., Patil P. B., Kamat R. K., Lee S., Dongale T. D. //Small. 2023. V. 19. № 46. P. 2303862.
16. Karimzadeh I., Aghazadeh M., Safibonab B., Ganjali M. R., Dalvand S. //Russian Journal of Electrochemistry. 2015. V. 51. №. 3. P. 263-270.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 22-79-10064-П.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТОВ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

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

Гидрогелевые материалы широко предлагаются и уже используются для разработки новых лекарственных форм для местного применения. Благодаря способности удерживать огромное количество воды и своим вязкоупругим свойствам, они имеют явные преимущества перед традиционными мазями и кремами на масляной и жировой основе, так как гидрогели хорошо наносятся на поверхность кожи или вводятся инъекционно, быстро смываются водой, оказывают увлажняющее действие, не вызывают раздражение кожи, улучшают клеточное взаимодействие и восстановление тканей. Указанные свойства делают их особенно привлекательными для разработки на их основе средств для заживления ран и пропитки раневых повязок. Внедрение в гидрогелевую основу лекарственных веществ (например, противовоспалительных, антибактериальных) будет способствовать созданию новых лекарственных форм с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами.

Терапевтический эффект таких лекарственных систем может быть значительно усилен путем воздействия внешнего электрического поля. Электрическая стимуляция является терапевтическим методом, ускоряющим заживление ран. Наша кожа является эндогенной батареей за счет разности потенциалов между кожными слоями (трансэпителиальный потенциал, ТЭП). При появлении раны (нарушения кожного покрова) ТЭП вокруг раны резко возрастает, что способствует миграции клеток, участвующих в процессе заживления, в район раны. Внешняя электростимуляция имитирует этот физиологический процесс, «помогая» естественному процессу заживления и ускоряя его [1]. Кроме того, воздействие экзогенного электрического поля оказывает выраженный антибактериальный эффект за счет разрушения бактериальных мембран или электролиза молекул на поверхности бактериальных клеток, а также может регулировать высвобождение лекарственных веществ из гидрогелевых матриц.

Объектами исследования в данной работе являются композитные гидрогели гиалуроновой кислоты (ГК) на основе коллоидного диоксида кремния, которые были получены с использованием золь-гель технологии (Рис. 1).

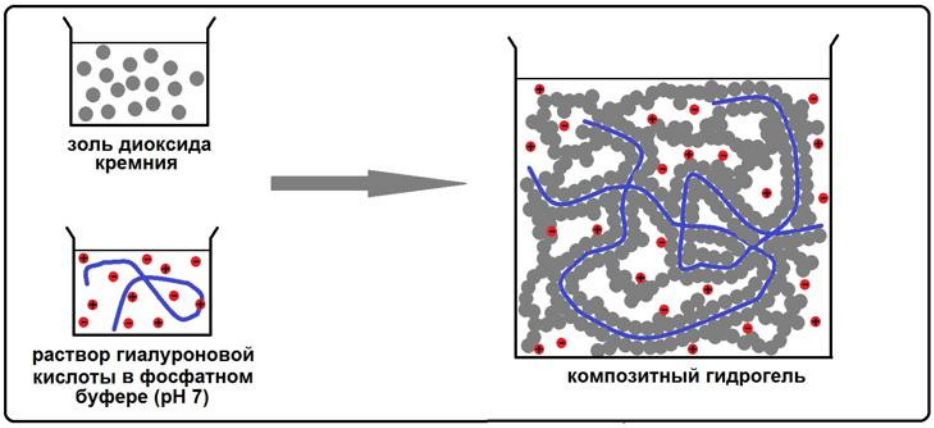


Рис. 1. Схематичное представление получения композитных гидрогелей золь-гель методом

ГК хорошо известна не только своим увлажняющим эффектом, но и противовоспалительными и регенеративными свойствами. Электрическое поле может способствовать ускорению процесса регенерации кожи, вызванного гиалуроновой кислотой, ее высвобождения и проникновения через кожный барьер [2]. Ранее было показано, что указанные композитные гидрогели являются токопроводящими [3]. Электрическая проводимость гидрогелей делает их перспективными для потенциального применения в качестве лекарственных систем, управляемых электрическим полем. Для создания таких систем необходимо выявить влияние электрических сигналов на поведения синтезированных композитных гидрогелей, их устойчивость.

Стабильность композитных гидрогелей под действием электрического поля была исследована методом циклической вольтамперометрии. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) композитных гидрогелей были измерены в трехэлектродной ячейке, в которой рабочий электрод – платиновый с диметром сечения 1 мм, хлорсеребряный электрод Ag/AgCl служил электродом сравнения, а вспомогательным электродом была платиновая проволока. Циклирование проводилось в интервале -1.0 В и +1.0 В и обратно при скоростях 20 мВ/с и 100 мВ/с.

В качестве примера на рис. 2 а представлены типичные ЦВА кривые для синтезированных гидрогелей.

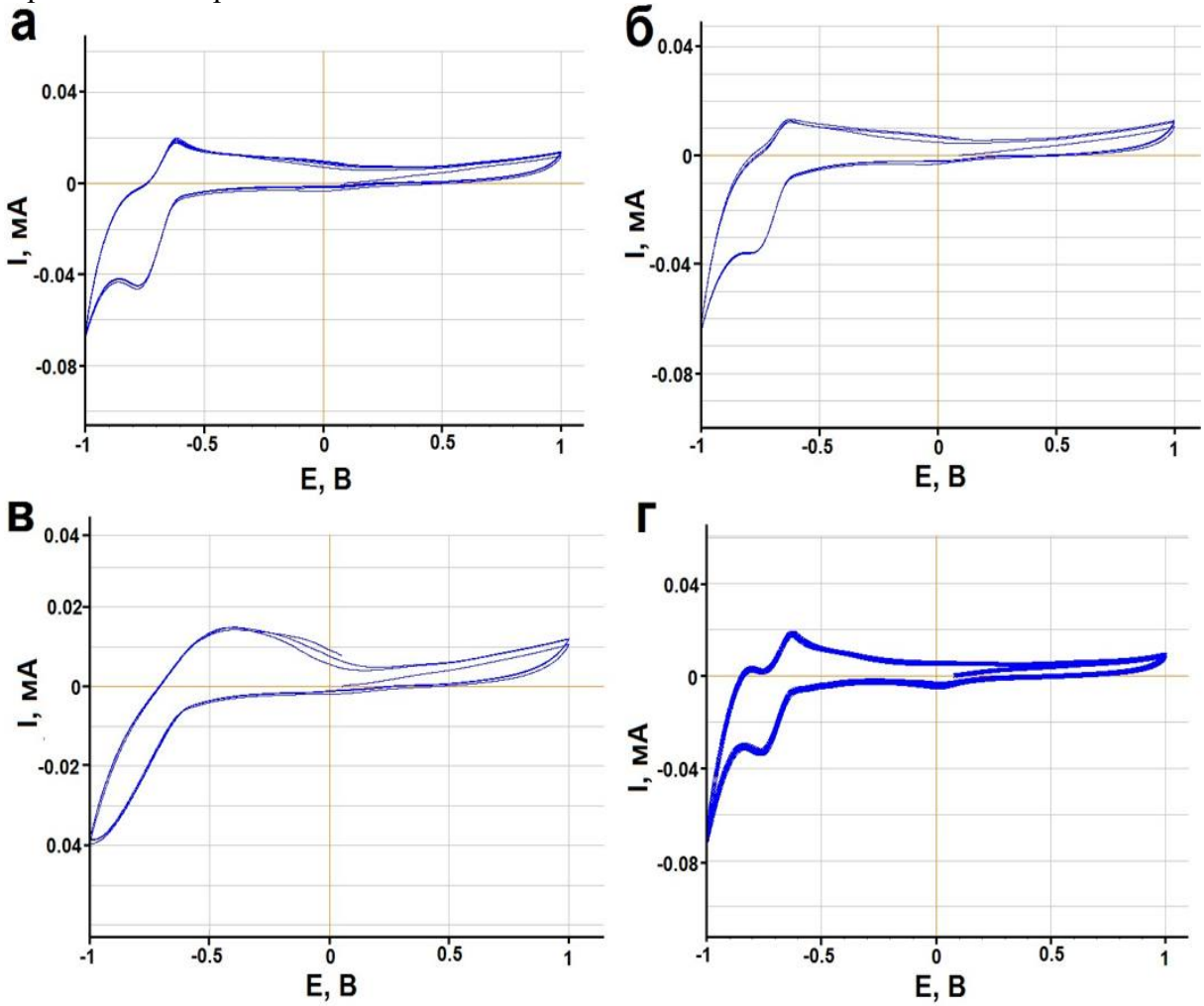


Рис. 2. ЦВА композитных гидрогелей на основе немодифицированного диоксида кремния (а), аминопропилмодифицированного диоксида кремния (б), меркаптопропилмодифицированного диоксида кремния (в), содержащие 1%

высокомолекулярной кислоты. ЦВА фосфатного буферного раствора (pH 7.4) (г) (Скорость сканирования 20 мВ/с, сканирование от +1 В до -1В)

Полученные данные показывают, что на ЦВА кривых композитных гидрогелей на основе немодифицированного и аминопропилмодифицированного диоксида кремния наблюдаются пики при -0.62 В и -0.77 В (относительно хлорсеребряного электрода). Положение этих пиков не зависит от количества гиалуроновой кислоты в композитах, ее средней молекулярной массы, а также скорости сканирования и направления сканирования. Однако обнаружено, что такие же пики, а также пик при -0.81 В (который для композитных гидрогелей превращается в волну), имеются на ЦВА кривых фосфатного буферного раствора, в среде которого происходило формирование композитных гидрогелей (Рис. 1). Следует отметить, что появление пиков на ЦВА кривых фосфатного буферного раствора обнаружено в других исследованиях [4-6]. Согласно литературным данным, при контакте фосфатного буферного раствора с благородными металлами могут происходить процессы окисления электрода [5], восстановления кислорода [7]. Ионы фосфатных соединений могут вызывать неожиданные пики тока вследствие их адсорбцией на электроде и электрохимическим депротонированием фосфатов, т.е высвобождением атомов водорода на поверхности катода [6, 8].

Следует отметить, что в отличие от гидрогелей на основе немодифицированного и аминопропилмодифицированного диоксида кремния, электрохимическое поведение композитных гидрогелей на основе меркаптопропилмодифицированного диоксида кремния имеет свои особенности: на ЦВА наблюдается только широкий пик (волна) необратимого анодного окисления. Такое поведение может быть связано со способностью меркаптогрупп (-SH) к окислению до тиолат-радикалов и необратимому образованию дисульфидных связей (-S-S-) [9].

1. Y. J. Cheah, M. R. Buyong and M. H. M. Yunus // Polymers. 2021. V.13. P.3790
2. V. Castrejón-Comas, C. Alemán and M. M. Pérez-Madrigal // Biomater. Sci. 2023. V. 11. P.2266
3. Е.В. Парфенюк, Е.С. Долинина, М.А. Беляева, В.О. Селиванова. // Тезисы докладов на XVI Плесской международной научной конференции «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии. Электрохимия в настоящем и будущем». Плес, Ивановская обл., 22-25 сентября, 2025. С. 39.
4. P. Kumar, P. K. Sarswat & M. L. Free// Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3348
5. W. Zong, R. Liu, F. Sun, M. Wang, P. Zhang, Y. Liu, and Y. Tian // Prot. Sci. 2010. V. 19. P. 263
6. R. Gisbert, G. Garcna, M. T.M. Koper //Electrochem. Acta. 2010. V. 55. P. 7961
7. P. Lefrançois, F. Girard-Sahun, V. Badets, F. Clément, and S. Arbault //Electroanal. 2020. V. 32. P. 1
8. J. Sun, L. Etcheverry, A. Bergel //Chem. Eng. J. 2025. V. 507. P. 160490
9. S. Kitada, M. Takahashi, Y.Yamaguchi, Y. Okada, and K. Chiba //Org. Lett. 2012. V. 14. P 5960

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ MnO_x-КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Пугачёва А.В.[1]***, Кабачков Е.Н.***[1,2]***, Манжос Р.А.***[1]***, Кривенко А.Г.***[1]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., пр-т академика Семенова, 1

[2]Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 2

e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Одной из главных проблем электролиза воды остаётся высокое перенапряжение реакции выделения кислорода (РВК), которая в значительной степени определяет энергоэффективность процесса. В связи с этим актуальной задачей является создание недорогих и эффективных электрокатализаторов на основе доступных переходных металлов. Оксиды марганца (MnO_x) рассматриваются как перспективный класс материалов благодаря низкой стоимости, природной распространённости и достаточно высокой активности в щелочных электролитах. Большинство известных методов получения MnO_x (гидротермальный, золь-гель, химическое осаждение) являются многостадийными и требуют высокотемпературной обработки, что усложняет их масштабирование. В настоящей работе предложен одностадийный подход на основе импульсного электроосаждения, позволяющий непосредственно формировать каталитически активные покрытия MnO_x на стеклоуглеродном электроде и регулировать их морфологию и электрокаталитические характеристики путём варьирования параметров импульсного режима.

Покрытия MnO_x получали из водных растворов Na_2SO_4 + $MnSO_4$. Оптимальные по активности покрытия формировались в электролите состава 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M $MnSO_4$ при использовании импульсов переменной полярности. Изучали влияние амплитуды импульсов (±1–50 В), их длительности (2–20 мс), частоты (2.5–50 Гц) и общего количества импульсов (10–50000). Электрокаталитические характеристики покрытий оценивали методом вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала в щелочных растворах. Установлено значительное улучшение активности при повышении pH среды: при переходе от pH 12.7 к pH 14.0 значение перенапряжения РВК при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ уменьшилось с ~630 мВ до ~440 мВ (отн. о.в.э.). Наилучшие результаты достигнуты при амплитуде импульсов ±5 В. Показано, что варьирование длительности и частоты импульсов в широких пределах оказывает незначительное влияние на каталитические свойства (отклонения перенапряжения не более ±10 мВ), что указывает на высокую воспроизводимость каталитических покрытий получаемых данным методом. Ключевым параметром, определяющим эффективность покрытий, оказалось количество импульсов. Его увеличение до 50000 приводит к существенному росту электрохимически активной поверхности и, соответственно, к повышению каталитической активности. Полученные MnO_x-покрытия демонстрируют хорошую стабильность: после 500 циклов в 0.1 M KOH наблюдается лишь умеренное увеличение перенапряжения при сохранении общей формы поляризационных кривых.Разработанный метод импульсного электроосаждения является простым, воспроизводимым и перспективным для масштабирования, что делает его перспективным для создания бесплатиновых катализаторов щелочного электролиза воды.

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

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ИХ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Раменская Л.М., ***Гришина Е.П.***
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
EPGrishina@yandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – низкотемпературные расплавы солей на основе катиона N,N'-диалкилимидазолия с дицианамид-анионом ($(CN)_2N^-$, DCA) являются предметом интенсивных исследований в качестве перспективных электролитов для использования в электрохимических и оксидно-электрохимических конденсаторах, вторичных литиевых батареях, солнечных элементах, электрохромных устройствах, поскольку они, как правило, имеют более низкую вязкость и, следовательно, лучшую электропроводность, чем другие ИЖ, и остаются стабильными в течение длительного времени при нагревании. При этом одним из ключевых требований является широкий диапазон рабочих температур, в котором обеспечивается поддержание параметров устройства, в том числе, за счет сохранения электропроводности электролита. Как известно, ионный перенос – температуро-зависимый процесс, и фазовые переходы в ион-проводящей среде непосредственно влияют на измеряемые величины.

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовано фазовое поведение дицианамидов 1-этил-3-метилимидазолия и 1-бутил-3-метилимидазолия (EMImDCA и BMImDCA соответственно) в диапазоне от -110 до 100 °C. Были определены параметры фазового состояния, такие как температура стеклования (T_g), температура плавления (T_m), температура холодной кристаллизации (T_{cc}) и энтальпия (ΔH) фазовых переходов. Эндотермические и экзотермические пики на термограммах аппроксимированы Гауссианами и определено оптимальное количество внутренних вкладов, соответствующих кристаллическим мезофазам, образующихся в процессе нагрева ИЖ, максимальные значения их температур кристаллизации (T_{cc}^{max}) и правления (T_m^{max}). Установлено, что EMImDCA и BMImDCA образуют соответственно три и две кристаллические мезофазы с близкими значениями T_{cc}^{max} и T_m^{max}. При втором нагревании доминирование (максимальная концентрация) мезофаз меняется. Определена температурная область, в которых происходит кристаллизация и последующее плавление образующихся мезофаз. Последовательность фазовых переходов при нагревании ИЖ представлена следующей схемой:

$$glass \xrightarrow{T_g} supercooled\ liquid \xrightarrow{T_{cc}^{max}} metastable\ crystalline\ mesophase \xrightarrow{T_m^{max}} liquid$$

Предложенная схема фазовых превращений и найденные параметры фазовых переходов мезофаз (изменений фазового состояния исследуемых ИЖ) легли в основу объяснения неаррениусовского поведения электропроводности EMImDCA и BMImDCA. Экспериментально показано, что прогиб в температурной зависимости электропроводности обусловлен фазовой неоднородностью исследуемых ИЛ в широком температурном диапазоне. Согласно данным ДСК, обе ИЖ при нагревании от низких отрицательных температур подвергаются твердофазным → жидкофазным превращениям с промежуточным гетерогенным состоянием в температурном диапазоне от T_m до примерно 20 °C, где происходит постепенное расплавление трёх или двух кристаллических мезофаз с аналогичными точками плавления. Такое фазовое поведение исследуемых ИЖ вызывает значительное отклонение температурной зависимости электропроводности от закона Аррениуса и хорошо описывается уравнением VFT.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ПОЛИРОВКА INCONEL 625: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

Силкин С.А., ***Мигутина А.В., Толкачев М.А., Перков А.С.***

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

Жаропрочные никелевые суперсплавы типа Inconel 625 незаменимы в авиационной, энергетической и химической промышленности. Они сохраняют высокую прочность, сопротивление ползучести, окислению и коррозии при температурах выше 700 °C, что делает их основным материалом для турбинных лопаток, камер сгорания, теплообменников и ответственных деталей газотурбинных двигателей [1,2]. Аддитивные технологии позволяют создавать детали сложной геометрии с внутренними каналами, однако поверхности таких изделий характеризуются высокой начальной шероховатостью (Ra 8–15 мкм и выше), прилипшими частицами порошка, ступенчатым рельефом и дефектами микроструктуры, что усложняет обработку традиционными механическими методами.

Электролитно-плазменная полировка (ЭПП) является перспективным экологичным методом финишной обработки [2], основанным на формировании парогазовой оболочки (ПГО) и анодном растворении при высоком напряжении. В работе проведено сравнительное исследование влияния состава электролита на стабильность ПГО и шероховатость поверхности Inconel 625, полученного аддитивными методами, при обработке на постоянном токе.

В работе использованы три электролита: первый – 4 мас.% $(NH_4)_2SO_4$; второй – 4 мас.% цитрат натрия + 1 мас.% $(NH_4)_2SO_4$; третий – 4 мас.% глюконат натрия + 1 мас.% $(NH_4)_2SO_4$. Обработка проводилась при постоянном напряжении 250, 300 и 350 В и температуре электролита 80 °C. Шероховатость оценивалась профилометрически (Ra) профилометром TR200.

Результаты показали, что все исследованные электролиты обеспечивают существенное снижение шероховатости. Наилучшие показатели достигнуты в комбинированном цитратном электролите: конечная шероховатость 1,2 мкм за 10 минут полировки при напряжении 300 В. Этот состав продемонстрировал наиболее стабильную парогазовую оболочку и более равномерное удаление материала по сравнению с чисто сульфатным и глюконатным электролитами. Повышение напряжения с 250 до 350 В приводило к увеличению скорости съёма материала, однако при 350 В наблюдалось некоторое снижение стабильности ПГО.

Список литературы:

1. Zhou C., Qian N., Su H. et al. Pulsed Unipolar-Polarisation Plasma Electrolytic Polishing of Ni-Based Superalloys: A Proof of Conception // Chinese J. Mech. Eng. 2024. Vol. 37. P. 105. DOI: 10.1186/s10033-024-01085-7

2. Wu Y., Wang L., Zhao J., Zhang C. Spray electrolyte plasma polishing of GH3536 superalloy manufactured by selective laser melting // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2022. Vol. 123, № 7–8. P. 2669–2678. DOI: 10.1007/s00170-022-10283-3

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 26-29-20306.

ПОВЕРХНОСТНО-ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ФТАЛОЦИАНИНАТ КОБАЛЬТА(II) КАК МЕДИАТОР АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДОКСИНА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

***Соколова Т.Д.,* Кованова М.А.**
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sokolovatatana540@gmail.com

Фталоцианины (Pc) представляют собой класс макрогетероциклических соединений, привлекающих внимание исследователей благодаря высокой термической и химической стабильности, а также электрохимической активности. Металлокомплексы фталоцианинов (MPc) широко используются в качестве эффективных модификаторов поверхности токопроводящих материалов в электрокатализе, однако их эффективность определяется природой металла, строением лиганда, способом иммобилизации и типом электродного материала [1–3]. Применение MPc в электрохимическом анализе биологически активных веществ обусловлено их редокс-свойствами, способностью к координационному взаимодействию с аналитами и возможностью направленного регулирования аналитического сигнала [4, 5].

Целью настоящего исследования является оценка электрохимической активности поверхностно-иммобилизованного незамещенного фталоцианината кобальта(II) (CoPc) в реакции анодного окисления пиридоксина (витамина B_6) на золотом электроде методом циклической вольтамперометрии.

Циклические вольтамперограммы регистрировали в диапазоне потенциалов от 0 до 1300 мВ в трехэлектродной термостатируемой электрохимической ячейке при температуре 25 ±0,1 °C в атмосфере аргона при использовании потенциостата «Экотест ВА» (Россия). Нанесение модификатора на золотой рабочий электрод осуществляли посредством сил адсорбции из насыщенного раствора CoPc в серной кислоте. Электродом сравнения выступала система Ag/AgCl в 3,5 M KCl, вспомогательным электродом служила платиновая проволока.

Экспериментально установлено, что модификация поверхности золотого электрода CoPc приводит к увеличению анодного отклика пиридоксина по сравнению с немодифицированным электродом, что свидетельствует о медиаторной роли металлокомплекса. На основании зависимости вольтамперометрического сигнала от скорости развертки потенциала охарактеризовано электрохимическое поведение пиридоксина и определена лимитирующая стадия электродного процесса. Показано, что модифицирующий слой сохраняет устойчивость при многократном циклировании потенциала, а выбранные условия регистрации вольтамперограмм обеспечивают хорошую воспроизводимость аналитического сигнала.

Практическая значимость полученных данных состоит в возможности использования CoPc-модифицированных электродов при разработке электрохимических методов определения пиридоксина в объектах фармацевтического и биомедицинского анализа.

Список литературы:

1. De Wael K., Adriaens A. // Talanta. 2008. V. 74. № 5. P. 1562.
2. Singh D.K., Ganesan V., Yadav D.K., Yadav M. // Langmuir. 2020. V. 36. № 41. P. 12202.
3. Кованова М.А., Дербенева П.Д., Постнов А.С., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С., Койфман О.И. // Электрохимия. 2024. Т. 60. № 6. С. 408.
4. Mounesh, Venugopal Reddy K.R. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 16831.
5. Кованова М.А., Постнов А.С., Вашурин А.С. // Ж. физ. химии. 2024. Т. 98. № 6. С. 136.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, соглашение №2445ГССС27/111585.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ СТУРКТУРЫ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

***Суслов Е.А.*[1], *Сумников С.В.*, *Постников М.С.*[3]**

[1]Уральский государственный аграрный университет, г. Екатеринбург, Россия

[2]Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

[3]Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

suslov-ea@mail.ru

Слоистые материалы различных составов и структур сегодня получили широкую применимость от смазок и декоративных украшений до электродных материалов и элементов памяти. Широкий спектр методик позволяет получить информацию об ионной (AFM, ЯМР, РСА), кристаллической (РФА, РСА, нейтронная дифракция), а также об электронной (ARPES, XPS) структуре таких материалов.

Поскольку часть материалов рассматриваются как электродные материалы для электрохимических ячеек и источников тока, к таким материалам активно применяют и различные электрохимические подходи и методики.

Метод ЭДС, основан на измерении разности потенциалов или напряжения разомкнутой цепи в электрохимических ячейках. Корректное применение этого метода требует нахождения ячейки в равновесии. Например, в электрохимических ячейках $Li|Li^+|Li_xTiS_2$ можно измерить разность потенциалов:

$$\Delta E = \varphi_{катода} - \varphi_{анода} \quad (1)$$

В таких ячейках электродом сравнения является метал (Li, Na, K), что дает постоянное значение одного потенциала, в то время как второй потенциал изменяется при изменении количества внедренного метала (Li, Na, K). По зависимости ΔE-f(x) можно построить разрез фазовой диаграммы при фиксированной температуре. Такой подход реализован для материалов типа Li_xTiS_2, Li_xFePO_4, Li_xCoO_2. Если такие измерения провести при различных температурах, то можно построить и более привычные фазовые диаграммы. Если увеличение количества внедренного метала (x) сопровождается монотонным снижением разности потенциалов, то это говорит об однофазной области в исследуемом материале. Если же при увеличении количества внедренного метала (x) разность потенциалов остается постоянной, то это говорит о существовании двух фаз на данном участке [1]. На рисунке 1 представлена схема, где показана связь измеряемой разности потенциалов (ΔE) и положения уровня Ферми слоистого материала при разном содержании лития (E_F^1-E_F^3).

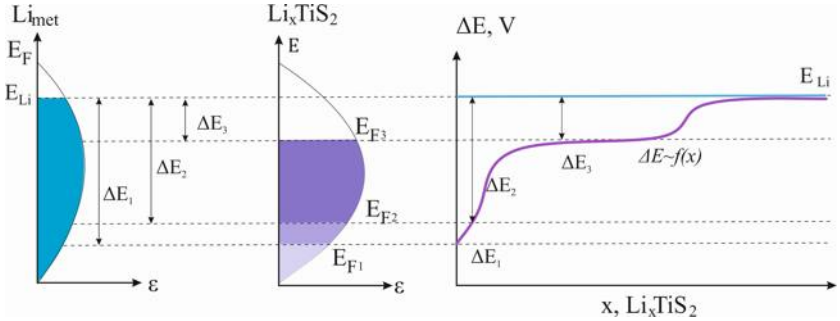


Рисунок 1. Схема положений уровней Ферми в металлическом литии (E_{Li}) и в слоистом материале Li_xTiS_2 при разном содержании лития (E_F^1-E_F^3) и зависимость ΔE от содержания лития x в Li_xTiS_2.

Электронная система системы Fe_xTiSe_2 была изучена в электрохимических ячейках $Li|Li^+|Li_nFe_xTiSe_2$. Особенностью примененного подхода стало то, что разность потенциалов измерялась относительно лития, а менялось содержание железа в системе. Это позволило пренебречь ионным вкладом и связать все изменения ΔE при изменении содержания железа

с изменением электронной структуры Fe_xTiSe_2 [2]. На рисунке 2 видно скачкообразное изменение ΔE в области состава $Fe_{0,25}TiSe_2$, что говорит об изменении характера связей железа.

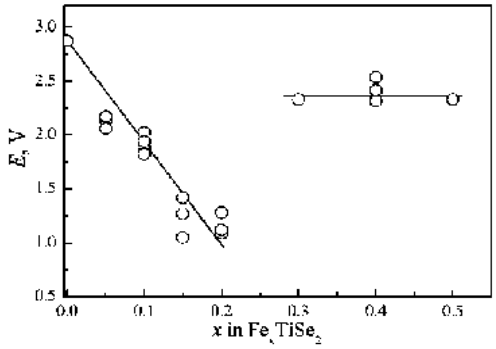


Рисунок 2. Зависимость ЭДС от x для электрохимических ячеек Li │ Li^+ │ Fe_xTiSe_2 [2].

Термодинамические параметры также можно получить из метода ЭДС. Поскольку при измерении разности потенциалов в электрохимической ячейке, например, в $Li|Li^+|Li_xTiS_2$ мы говорим о процессе внедрения лития в Li_xTiS_2 согласно реакции:

$$xLi + TiS_2 \rightarrow Li_xTiS_2 \quad (2)$$

тогда можно говорить и об энергии Гиббса, используя следующее соотношение:

$$\Delta G = - nFE \quad (3)$$

Если имеются данные по ΔE при разных температурах, то можно вычислить значения энтропии (ΔS):

$$-\Delta S = \frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{d(nFE)}{dT} \quad (4)$$

После чего можно вычислить энтальпию (ΔH):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

Импедансная спектроскопия позволят получить информацию о проводимости, о носителях зарядов и числах переноса изучаемого материала, а также вычислить энергию активации для перескока иона лития, например, в позициях межслоевого пространства Li_xTiS_2. Также можно получить информацию о коэффициенте диффузии, зная некоторые параметры электродного материала и применяя следующее выражение:

$$D = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{LRT}{\nu W}\right)\left(\frac{1}{zF}\right)^2\right]^2$$

При понимании методики и корректных представлениях об изучаемой электрохимической ячейке можно получить и более полные представления об этой ячейке и, как следствие, об изучаемой системе.

Методики прерывистого титрования при постоянном токе или напряжении (GITT и PITT) также позволяют получить информацию о коэффициентах диффузии при использовании электрохимических ячеек (например, $Li|Li^+|Li_xTiS_2$), используя следующее выражение:

$$D = \frac{4}{\pi t} L^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_t}\right)^2, \; t << L^2/D \quad (6)$$

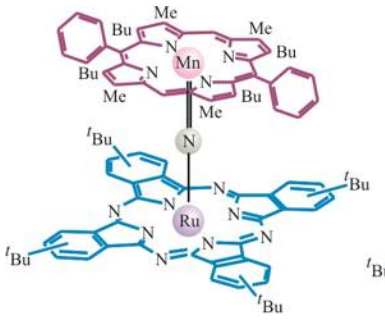
1. M. Matlak, et. all // Phys. Rev. B 63 (2001) 052101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.052101.
2. A.S. Shkvarin, et. all // RSC Adv. 6 (2016) 106527–106539. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c05126.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ДИЕРНЫХ СТРУКТУР КАК СТРАТЕГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ С НАСТРАИВАЕМОЙ РЕДОКС АКТИВНОСТЬЮ: “PUSH-PULL” ЭФФЕКТ И ВЫСОКООКИСЛЕННЫЕ ФОРМЫ

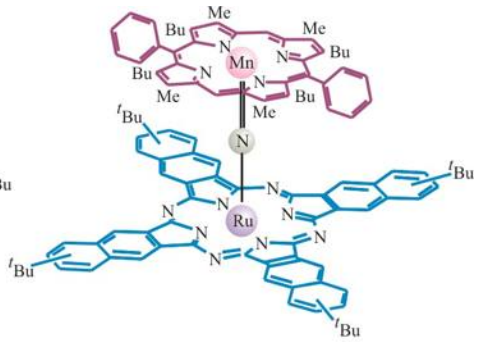
Сухарев В.С. [1], ***Тюляева Е.Ю.***[2], ***Зайцева С.В.***[2]
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2] Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
svz@@isc-ras.ru

Фундаментальный интерес к моделированию активных центров ферментов и детализации механизмов их действия вызван желанием ученых создать многофункциональные молекулярные платформы для биосенсорики, катализа, инновационных решений проблем биомедицины и фармакологии.

Одним из подходов создания каталитически активных молекулярных платформ является использование димерных комплексов рутения и марганца с макроциклами порфиринового типа, характеризуются разными степенями окисления металла, координационными числами и природой макроциклических фрагментов. Сочетание в одной молекуле разных металлов с высокой валентностью, стабилизированной μ-N мостиком, и разных макроциклов позволяет говорить о многоцентровой реакционной способности таких соединений. Варьируя природу металлов, макроциклических лигандов и μ-мостика можно тонко настраивать свойства димера, включая фотофизические, электрохимические, каталитические. В работе представлены результаты спектральных и электрохимических исследований редокс активности μ-нитридодимерных комплексов марганца и рутения на порфириновой и фталоцианиновой платформе, характеризующихся “push-pull” эффектом. Вольтамперограмма демонстрирует четыре обратимых одноэлектронных потенциала окисления. Установлено, что на величину первого потенциала окисления влияет природа димерного комплекса, в том числе “pus-pul” эффект, создаваемый разными макроциклическими фрагментами. Для соединения **I** значения $E^{1/2}_{ox1}$ и $E^{1/2}_{ox2}$ составляют 0,27 и 0.52 eV. Для соединения **II** значения первого и второго потенциалов возрастают на 0.07 eV. Эти потенциалы отнесены к окислению макроцикла. Результаты, полученные вольтамперометрическим методом, показывают, что в качестве инструмента настройки редокс-потенциалов, можно с успехом использовать координацию N-основания, меняя тем самым координационное окружение металла. В случае аксиальных комплексов первые и вторые потенциалы окисления уменьшаются на 0.065-0.08 eV.



I



II

В случае химического окисления целевых комплексов в присутствии пероксида, наблюдается двухэлектронное окисление с образованием дикатион дирадикала. Интермедиаты охарактеризованы с помощью УФ-видимой, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Эти результаты хорошо согласуются с электрохимическими исследованиями. Усиление электронодонорных свойств одного фрагмента или электроноакцепторных свойств другого фрагмента димера определяют степень влияния “push-pull” эффекта на возможность его легкого окисления, при низких потенциалах электрохимическим путем и в мягких условиях в химической реакции. Образование активных высокоокисленных форм в химической реакции и электрохимическим путем открывает перспективу их использования как настраиваемой молекулярной платформы для каталитических систем, работающих в мягких условиях.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ Pd-ПОРФИРИНОВ И ФЕНОЛА

Тесакова М.В., Киселев А.Н., Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Производные порфиринов образуют класс природных соединений с сильными хромофорными свойствами и несколькими важными биологическими функциями (участвуют в транспорте кислорода, фотосинтезе, биокатализе) [1]. Благодаря уникальной молекулярной структуре, которая придает производным порфиринов исключительные химические и оптические свойства [2], синтетические производные порфирина являются мощнымм инструментом для различного применения, например, в электрокатализе [3]. Полипорфирины, электрополимеризованные на поверхностях электродов из углеродистых материалов, придают им каталитическую активность для многих типов реакций, включая восстановление кислорода [4], которая используется в топливных элементах.

В нашей предыдущей работе металлопорфирины использовались в качестве мономеров для получения проводящих полипорфириновых материалов, обладающих каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода. В настоящей работе рассмотрение влияния добавки низкомолекурярного вещества (фенола) на процесс электросинтеза композитов металлопорфирин/фенол и свойства гибридных пленок.

Методом прямого электроокисления получены полипорфириновые пленки на основе PdT(4-OHPh)P и PdT(4-NH_2Ph)P из растворов без и с добавкой фенола, а также получены композиты сендвичевого типа поли-PdT(4-OHPh)P на поли-PdT(4-NH_2Ph)P без добавок и с добавкой фенола. Показано, что добавки фенола к PdT(4-OHPh)P приводят к снижению скорости осаждения полипорфирина. Добавки фенола к PdT(4-NH_2Ph)P способствуют электроосаждению полимера. Не выявлено влияния добавок фенола на микроструктуру полипорфиринов.

Показано, что добавки фенола к порфиринам приводят снижению их каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода. Получен композит сендвичевого типа на основе двух полипорфиринов: поли-PdT(4-OHPh)P и поли-PdT(4-NH_2Ph)P, обладающий пористой поверхностью. Композит на основе двух порфиринов, полученный без добавки фенола, обладает наибольшей каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода по сравнению с полипорфиринами на основе индивидуальных порфиринов.

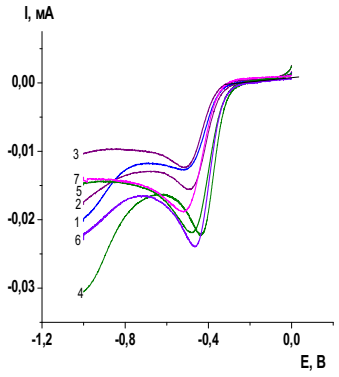


Рис. 1. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на чистом СУ – 1, на СУ с осажденными полипорфиринами: 2 - поли-PdT(4-OHPh)P, 3 - поли-PdT(4-OHPh)P с фенолом, 4 - поли-PdT(4-NH_2Ph)P, 5 - поли-PdT(4-NH_2Ph)P с фенолом, 5 – композит поли-PdT(4-OHPh)P на поли-PdT(4-NH_2Ph)P, 6 - композит поли-PdT(4-OHPh)P на поли-PdT(4-NH_2Ph)P с фенолом.

1. Lee H., Hong K.-I., Jang W.-D. // Coordination Chemistry Reviews. 2018. V. 354. P. 46.
2. Parfenyuk V.I., Koifman O. I. // Макрогетероциклы. 2020. Т. 13. Iss. 4. 373.
3. Zhang W., Lai W., Cao R. // Chemical Reviews. 2017. V. 117 (4). P. 3717.
4. Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I., Berezina N.M. // Russ. J. Phys. Ch. A. 2012. V. 86, №1. P. 9.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА

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

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

Порфирины и их металлокомплексы представляют собой один из наиболее изучаемых классов макрогетероциклических соединений, находящих широкое применение в различных областях [1]. Для практической реализации функционального потенциала порфиринов важно формирование тонких пленок с контролируемыми толщиной, морфологией и адгезией к подложке. В литературе описано множество методов получения порфириновых покрытий: метод Ленгмюра-Блоджетта [2], спин-коатинг [3], вакуумное напыление [4], самосборка монослоев [5], и электрохимическая полимеризация [6]. Среди них электрохимические подходы занимают особое положение, поскольку позволяют осуществлять синтез полимерной пленки непосредственно на поверхности проводящего электрода in situ, обеспечивая прочное сцепление с поверхностью подложки и возможность точного контроля толщины за счет регулирования длительности электроосаждения [7].

Наряду с электрохимическими методами, значительное внимание уделяется химическим способам осаждения, таким как межфазная полимеризация на границе раздела двух несмешивающихся растворов. Актуальной задачей является проведение сравнительного анализа методов синтеза для оптимизации характеристик порфириновых покрытий. Целью данной работы является сравнение морфологии и свойств тонких пленок поли-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина, синтезированных тремя различными методами: прямым электроокислением из раствора в этаноле, электрополимеризацией, инициированной супероксид анион-радикалом в ДМСО, и межфазной полимеризацией. Изучение морфологии и толщины полученных пленок проводилось методами электронной и атомно-силовой микроскопии, анализ химической структуры — с помощью UV-vis и ИК-спектроскопии, а исследование электрохромных свойств — методом спектроэлектрохимии для оценки перспективности данных материалов в создании оптоэлектронных устройств.

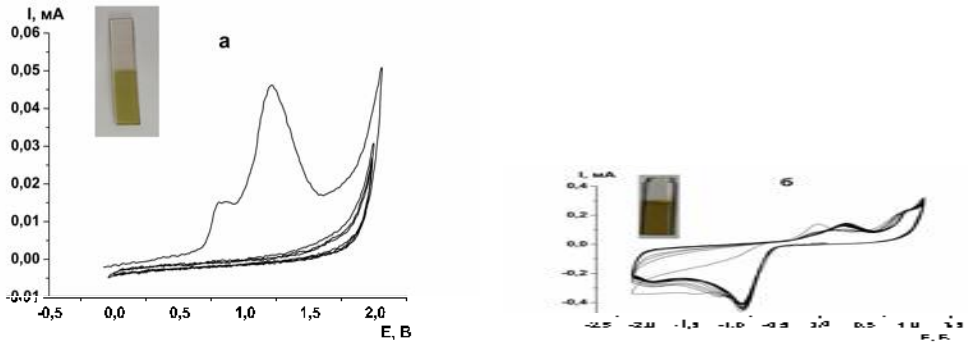


Рисунок 1. ЦВА электрополимеризации 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина: в этаноле прямым электроокислением – a, из раствора в ДМСО при инициировании процесса супероксид анион-радикалом – b.

Прямое электроокисление из раствора порфирина в этаноле проводили в потенциодинамическом режиме (методом циклической вольтамперометрии) в области потенциалов от 0 до 2 В. На ЦВА электрополимеризации на первом цикле наблюдается два пика (0,8 В и 1,2 В) необратимых последовательных окислительных процессов (рис. 1 а). В процессе окисления на электроде образуется плотно сцепленная с поверхностью электрода полипорфириновая пленка. Пленка оптически прозрачная, желто-зеленого цвета (рис. 1 а).

Образование полимеров на основе схожих по структуре порфирин-мономеров происходит по радикальному механизму [8].

Электроосаждение полипорфириновой пленки из раствора в ДМСО возможно только при инициировании процесса супероксид анион-радикалом. При осаждении полипорфириновой плёнки в области потенциалов –0.50 ÷ –1.50 В на всех циклах ЦВА наблюдаются пики электровосстановления кислорода, которое происходит по одноэлектронному механизму с образованием супероксид анион-радикала ($O_2^{\bullet-}$): $O_2 + e \rightarrow O_2^{\bullet-}$. Ранее было показано [9], что взаимодействие 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина с супероксид анион–радикалом играет ключевую роль в процессе формирования полипорфириновой плёнки на электроде. На анодной ветви ЦВА кривой, относящейся к первому циклу, при потенциалах близких 0 В, наблюдается пик, свидетельствующий о реокислении продуктов реакции восстановления, который при дальнейшем циклировании исчезает. В положительной области наблюдаются пики электроокисления порфирина. В результате протекания электрохимических реакций на электроде образуется оптически прозрачная желто-коричневая полипорфириновая пленка (рис. 1 б).

Межфазную полимеризацию осуществляли наслоением одного раствора на другой из несмешивающихся растворителей. 2,0 мг порфирина растворяли в 100 мкл тетрагидрофурана. К раствору добавляли 1,9 мл карбонатного буфера с pH 9,6. Затем раствор порфирина в буфере наслаивали на 2,0 мл 3,6 мМ раствора сукцинилхлорида в дихлорметане. Через 45 мин на границе раздела фаз образовавывался третий слой (зеленый), который отбирали шприцом и наносили на ITO-электроды. После высыхания образовывалась пленка, которую промывали ацетоном (рис. 2).

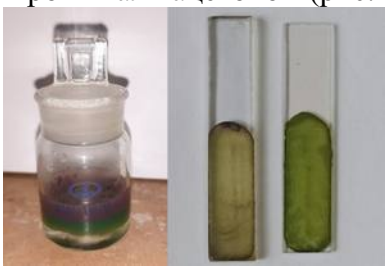


Рисунок 2. Межфазная полимеризация 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина.

Сохранение порфириновой структуры в полипорфиринах показывают электронные спектры поглощения. Для всех полипорфиринов наблюдается четырехполосный спектр с ярко выраженной полосой Соре (рис. 3). Сохранение четырехполосного спектра для пленок свидетельствует о том, что макрогетероцикл порфирина не был затронут в процессе электрополимеризации. Для полипорфиринов, полученных разными методами, на спектрах пленок наблюдается батохромное смещение и уширение полосы Соре по сравнению со спектром порфиринов-мономеров в растворе, что связано с экситонными взаимодействиями между плотно упакованными соседними порфиринами в пленке [10].

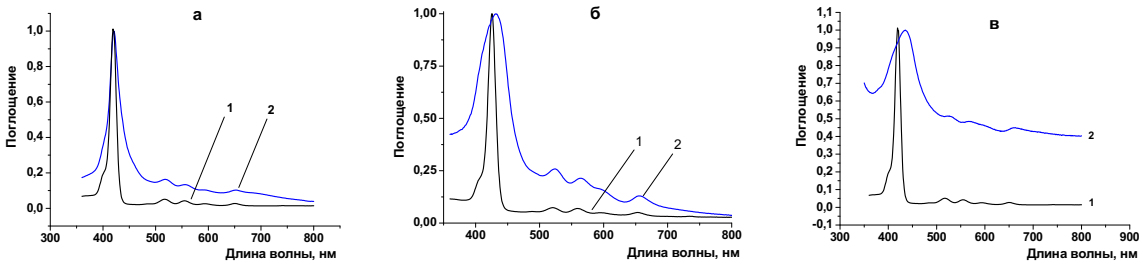
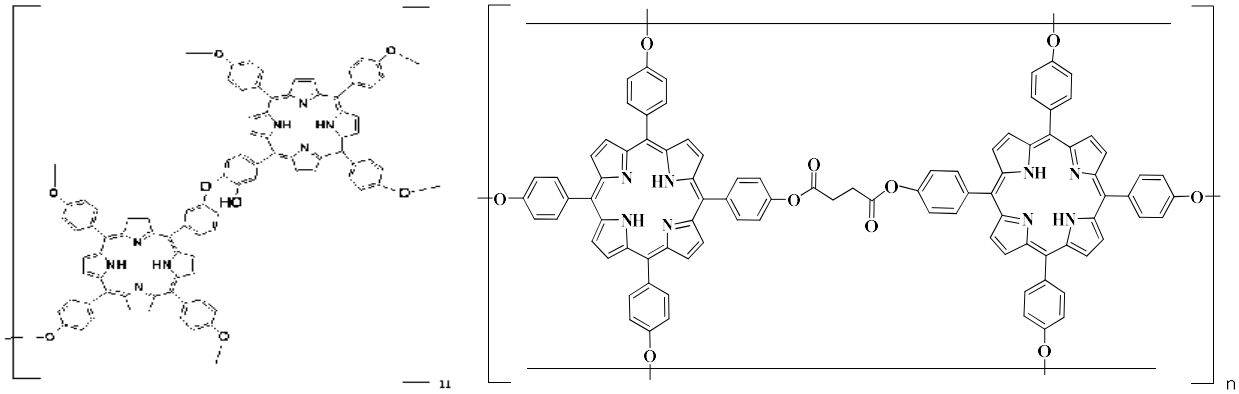


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения раствора порфирина-мономера (1) и полипорфириновых пленок, осажденных на ITO-электродах разными методами: а – прямым электроокислением из этанола, б – электроосаждением из ДМСО, инициированным супероксид анион-радикалом, в – методом межфазной полимеризации.

На основе ИК-спектров определен химический состав полимеров: в процессе электрополимеризации мономеры соединяются через гидроксифенильный боковой заместитель с образованием С-О-С связей; межфазная полимеризация происходит через связывание фенильных заместителей сукцинил хлоридом и включением сукцинил-фрагментов в полимер.



а б

Схема 1. Схема полимера, полученного электрохимическими методами - а, схема полимера, полученного межфазной полимеризацией – б.

Электрохромные свойства полипорфириновых пленок исследованы с использованием спектроэлектрохимического метода. Электронные спектры поглощения снимались в растворе фоновой соли (ТВАР) в органических растворителях (этаноле или ацетонитриле) при пошаговом изменении потенциала: от 0 до +2 В и от 0 до -2 В с шагом 200 мВ.

При окислении полипорфирина, полученного прямым электроокислением из раствора, в интервале потенциалов от 0 до 2 В, происходят изменения в спектре, свидетельствующие о присутствии в пленки как нейтральной, так и дикатионной формы порфирина. Восстановление нейтрального полипорфирина приводит к растворению полимера, при этом существенных изменений в спектре не наблюдается. Спектральные изменения, связанные с образованием анионных и дикатионных порфиринов, могут быть вызваны структурными искажениями, вызванными дополнительным зарядом.

Для плёнок, полученных из ДМСО, насыщенного кислородом, наблюдали следующие спектральные изменения. Заметное изменение спектральных характеристик в области положительных потенциалов наблюдается при потенциалах от +0,70 до +0,80 В, при этом резко снижается интенсивность полосы Соре, и возникают полосы с максимумом около 660 и 450 нм. При этом Q-полосы исчезают. Кроме этого исчезает четырехполосная структура спектра и возникают две очень широкие новые полосы с максимумами 440–460 нм и 660–680 нм. При окислении полипорфирина, полученного из ДМСО, изменения в спектре близки к изменениям в спектре пленки, полученной из этанола прямым электроокислением, которые также свидетельствуют о присутствии в пленки как нейтральной, так и дикатионной формы порфирина.

При изменении потенциала в области отрицательных значений для плёнок, полученных из ДМСО, насыщенного кислородом, наблюдали уменьшение интенсивности полосы Соре. При потенциале –1,80 В Q полосы перестают наблюдаться, оптическая плотность плёнки в диапазоне 600-800 нм возрастает. Такие изменения в спектре восстановленного полипорфирина показывают наличие дианионных форм порфирина в пленке.

При окислении полипорфирина, полученного методом межфазной полимеризации, наблюдаются изменения в спектре, свидетельствующие о переходе порфирина в дикатионное состояние. Восстановление нейтрального полипорфирина приводит к

преобладанию дианионных форм порфирина, хотя нейтральные формы также присутствуют в пленке.

Толщину пленок полипорфиринов определяли с помощью электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. При определении толщины пленки методом СЭМ рассматривали торцевую поверхность ITO электрода. Толщина пленки, полученной прямым электроокислением из раствора в этаноле - 600 нм, полученной методом межфазной полимеризации – 7 мкм.

Методом атомно-силовой микроскопии было проведено определение толщины плёнок, полученных из ДМСО, электрополимеризацией, инициированной супероксид анион-радикалом. Для этого часть поверхности плёнки удаляли с подложки при помощи микрорезака. Получившийся профиль позволяет наблюдать ступеньку, высота которой соответствует толщине плёнки. Совокупность измерений, выполненных на разных участках плёнки, показывает, что толщина плёнки имеет незначительный разброс от точки к точке и составляет приблизительно 300 нм.

Наиболее толстой (7 мкм) оказалась пленка, полученная методом межфазной полимеризации, наиболее тонкой (300 нм) — полученная электроосаждением из раствора в ДМСО, насыщенного кислородом. Наиболее толстая пленка обладает наиболее разнообразной микроструктурой поверхности. Пленки, полученные электрополимеризацией, имеют гладкую поверхность. Толщина пленок, полученных электрохимическими методами, в 10-20 раз меньше, толщины пленок, образовавшихся на границе раздела фаз. Все полученные пленки способны к обратимому окислению с образованием катионных форм. Пленка, полученная прямым электроокислением, неустойчива к восстановлению. Пленки, полученные из ДМСО и методом межфазной полимеризации, способны к обратимому восстановлению с образованием анионных форм порфирина внутри пленки.

Литература:

1. Koifman, O.I., et. all. // Macroheterocycles. 2020. 13 (4). 311.
2. Maltceva O.V., Nikitin K.S., Kazak A.V., Mamardashvili N.Zh., Usol'tseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2023. 23 (2). 29.
3. Spadavecchia J., Ciccarella G., Siciliano P., Capone S., Rella R. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2004, 100 (1–2). 88.
4. Yivlialin R., Bussetti G., Penconi M., Bossi A., Ciccacci F., Finazzi M., Duò L. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. 9 (4). 4100.
5. Ishida A., Majima T. // Nanotechnology. 1999. 10 (3). 308.
6. Tesakova M.V., Popov I.A., Sheinin V.B., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2013. 6 (2). 152.
7. Tesakova M.V., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2018. 22. 632.
8. Walter M.G., Wamser C.C. // J. Phys. Chem. C. 2010. 114. 7563–7574.
9. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2016. 772. 80.
10. Savenije T.J., Koehorst R.B.M., Schaafsma T.J. // J. Phys. Chem. B. 1997. 101 (5). 720.

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

НАНЕСЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co

Трофимов А.В., ***Ерещенко А.Е., Разин Д.А., Курдогло Е.Д., Тяпкова И.Ю., Леонтьев Н.А.***
АО «Научно-производственное предприятие «Исток» имени А.И. Шокина», Фрязино, Россия
89532230443@ya.ru

Объектом исследования служат постоянные магниты, изготовленные из магнитотвердых деформируемых сплавов тройной системы Fe–Cr–Co, полученные методом литья по выплавляемым моделям. Сплавы данной системы относятся к дисперсионно-твердеющим материалам и согласно ГОСТ 24897-81 имеют состав: 45,2 масс.% железо, 30,5 масс.% хром, 22,5 масс.% кобальт, 0,7 масс.% ванадий, 0,6 масс.% кремний, 0,5 масс.% титан. Структура сплавов данной системы обеспечивает уникальное сочетание относительно высоких значений остаточной магнитной индукции и коэрцитивной силы с хорошей технологической пластичностью в исходном закалённом состоянии, позволяющей изготавливать изделия сложной геометрии. Благодаря стабильности магнитных свойств в широком температурном интервале и сравнительно низкой стоимости легирующих компонентов, данные магниты нашли широкое применение в составе электромеханических приборов, датчиков и элементов магнитных систем.

Несмотря на высокие физико-механические свойства, в условиях повышенной влажности магнитотвердые материалы системы Fe–Cr–Co склонны к межкристаллитной коррозии. Во влажной воздушной среде на поверхности материала образуются многочисленные микрогальванические пары, что приводит к зарождению и развитию коррозионных трещин преимущественно по границам зёрен и межфазным границам, вызывая потерю механической целостности поверхностного слоя и ухудшение эксплуатационных свойств.

Одним из эффективных способов защиты поверхности от коррозионного воздействия и придание поверхности дополнительных функциональных свойств является гальваническое или химическое нанесение никелевых покрытий. Однако применение стандартных процессов осаждения покрытий на магниты системы Fe–Cr–Co сталкивается с рядом существенных технологических трудностей, первопричиной которых выступает высокое содержание хрома, равномерно распределённого в сплаве. Основная трудность заключается в удалении с поверхности изделий прочной пассивирующей оксидной плёнки хрома. Традиционные методы подготовки поверхности, применяемые для нержавеющих сталей, оказываются недостаточно эффективными.

В результате решения технологической задачи была разработана технология подготовки поверхности магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Fe-Cr-Co с последующим нанесением многослойного никелевого покрытия. Разработанная технология позволяет добиться высокой прочности сцепления покрытия с магнитотвердым материалом Качество сцепления поверхности магнитов системы Fe–Cr–Co, с никелевым многослойным покрытием определяли методом нагрева по ГОСТ 9.302-88 при 200 °С. Разработанные и внесенные в стандарт предприятия системы многослойных покрытий обеспечивают коррозионную стойкость постоянных магнитов системы Fe–Cr–Co в условиях влажной атмосферы.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co – Ni – Ta

Фишгойт Л.А., Чжан Инхао
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
dddyyyaq@gmail.com

Обеспечение долговечности конструкционных материалов в условиях агрессивных сред остается ключевым вызовом для инженерии поверхности. Коррозионные потери, по различным оценкам, составляют от 3% до 5% валового внутреннего продукта индустриально развитых стран, что в абсолютном выражении исчисляется триллионами рублей ежегодно. Однако экономический аспект, включающий прямые затраты на замену оборудования и косвенные убытки от простоев, является лишь вершиной айсберга. Более критичными представляются риски техногенных катастроф, снижение надежности критически важной инфраструктуры и угрозы экологической безопасности, возникающие вследствие неконтролируемого разрушения материалов.

Проведено коррозионное исследование сплавов системы Co-Ni-Ta, отличающихся соотношением компонентов и фазовым составом. Показано, что коррозионные свойства не зависят напрямую ни от количества тантала в сплаве, ни от количества тантала в фазе, а зависят только от количества обогащенной танталом фазы. Определены области пассивации в неактивирующей среде для всей серии сплавов, с учетом этих данных сформированы анодные оксидные пленки, на которых впоследствии были проведены измерения импеданса.

Установлено, что анодные оксидные пленки на всей серии сплавов обладают кроющим эффектом, который обеспечивается наличием оксида Ta_2O_5; построены эквивалентные схемы с учетом диаграмм Найквиста. В исследованной серии наиболее благоприятное сочетание характеристик показали образцы 1, 2, 3, 6, 8, 11, среди которых имеются три двухкомпонентных сплава: 11: Ni – 17.1 ат. % Ta, 6: Co – 7.6 ат. % Ta и 8: Ni – 12.4 ат. % Ta, содержащий только одну g - фазу. И три трехкомпонентных: 1: Co – 20,7 ат. % Ni, 11.3 ат. % Ta; 2: Co – 75,5 ат. % Ni, 14.6 ат. % Ta; 3: Co – 15,0 ат. % Ni, 8.0 ат. % Ta.

Следует отметить, что все перечисленные сплавы, кроме однофазного, имеют содержание обогащенной танталом фазы более 20%. Эти образцы сочетают низкий ток коррозии и более выраженные барьерные свойства плёнки. Именно такие параметры можно считать наиболее перспективными для дальнейшей оптимизации состава и режима анодирования.

ПРОВОДИМОСТЬ И ФОТООТКЛИКИ ПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Фрякин А.А., Кузьмин С.М., Тесакова М.В., Долинина Е.С., Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
faa@isc-ras.ru

В работе рассмотрены плёночные материалы, полученные электрохимической полимеризацией порфиринов с различным количеством NH_2-заместителей в макрогетероцикле. Полипорфирины получены из растворов 5,15-ди(4-аминофенил)-10,20-дифенилпорфирина, 5,10,15-три(4-аминофенил)-20-фенилпорфирина и 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина в этаноле. Плёнки осаждали на подложках, представляющих собой систему встречно-штырьевых электродов. Показано, что выбранный метод формирования пленок позволяет «зарастить» полипорфириновой пленкой диэлектрический зазор между проводящими дорожками.

Для образцов полипорфиринов на системах встречно-штырьевых электродов получена информация о толщине плёнок и измерены вольтамперные характеристики в темновых условиях (рис. 1) и при облучении образца при заданной спектральной характеристике и плотности потока излучения.

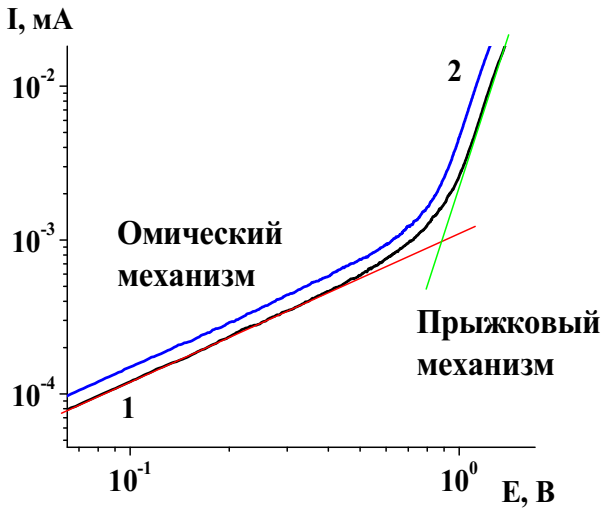


Рис. 1. Вольтамперные характеристики поли-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина, измеренные: 1 – в темновых условиях и 2 – при освещении галогеновым источником излучения, плотностью потока излучения 150 мВт/см^2.

Согласно экспериментам, выполненным на встречно-штырьевых электродах, в плёнках поли-5,10,15-три(4-аминофенил)-20-фенилпорфирина и поли-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина происходит фотогенерация носителей зарядов. Для поли-5,15-ди(4-аминофенил)-10,20-дифенилпорфирина скачка тока при переключении темнота/свет не обнаружено.

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

ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТ ЛИТИЯ – МАЛОПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ: ИНТЕГРАЦИЯ ИОНОТРОПНОГО МЕХАНИЗМА

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

Направленный поиск электролитов для литиевых источников энергии связан с научными исследованиями, основой которых является понимание влияния природы компонентов раствора, состава электролита и температуры на важную эксплуатационную характеристику – электропроводность [1]. Анион AsF_6^- сопоставим по размерам с такими анионами, как PF_6^-, ClO_4^-, BF_4^- и обладает схожим с ними кристаллографическим радиусом (0.2÷0.3 нм) [2]. В связи с этим, результаты исследования электрохимических свойств растворов гексафторарсената лития в тетрагидрофуране и метилацетате могут быть использованы для моделирования и прогнозирования характеристик растворов электролитов для электрохимических устройств хранения энергии, формирования базы экспериментальных данных.

Значения максимумов удельной электропроводности (χ_{max}) и концентраций, соответствующей максимумам электропроводности (m_{max}), растворов гексафторарсената лития в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Значения χ_{max} и m_{max} для растворов $LiAsF_6$ в апротонных растворителях при 298.15 К

Растворитель	ε	η, мПа·с	$\chi_{max}\cdot10^3$, См·см$^{-1}$	m_{max}, моль/кг
пропиленкарбонат	65.0	2.529	6.26	0.698
γ-бутиролактон	42.0	1.7353	11.424	0.978
тетрагидрофуран	7.58	0.468	16.557	1.822
метилацетат	6.68	0.364	26.26	1.915

Ионофор $LiAsF_6$ в тетрагидрофуране и в метилацетате в отличии от растворов в пропиленкарбонате и γ-бутиролактоне в разбавленной области концентраций находится в ассоциированном состоянии, что подтверждают высокие значения констант ассоциации [3]. При этом, значения χ_{max} растворов данного ионофора в малополярных растворителях, превышающие в несколько раз данные показатели в растворителях с высокими значениями диэлектрической проницаемости, реализуются в более концентрированной области. По-видимому, в концентрированных растворах гексафторарсената лития в тетрагидрофуране и в метилацетате в перенос заряда по ион-миграционному механизму – перемещению заряженных «шаров» в вязкой среде, интегрируется перенос заряда по ионотропному механизму, осуществляемому по сетке из ионных пар и димеров ионофора. Схема переноса заряда по ионотроному механизму может быть представлена уравнением: $Li^+ + AsF_6^- \cdots Li^+ \rightarrow Li^+ \cdots AsF_6^- + Li^+$.

Приближение одного иона лития к ионной паре индуцирует диссоциацию и отрыв аналогичного иона с другой стороны структуры. Скоростьопределяющей реакцией является переориентация соответствующим образом диполя ионной пары [4].

1. Krämer S., Weintz D., Winter M., Cekis-Laskovich I., Grünebaum M. Encyclopedia 2025, 5, 20.
2. Roobottom, H.K., Jenkins, D.,B. Journal of Chemical Education. 1999, Vol. 76, №11, pp. 1570-1573.
3. Тюнина Е.Ю, Чекунова М.Д. ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2015, том 51, № 1, с. 38–46.
4. Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. J. Mol. Liq. 2013. V. 187. P. 332.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ АЦЕТОНИТРИЛ –N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

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

Направленное изменение свойств растворов электролитов для литиевых источников энергии основано на анализе влияния природы компонентов, состава раствора и температуры на эксплуатационные характеристики - электропроводность и электрохимическую стабильность [1]. Поиск новых смешанных растворителей обусловлен тем, что индивидуальные растворители, как правило, не обеспечивают высокую электропроводность ионофора [2].

В работе определена удельная электропроводность растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе ацетонитрил–N,N-диметилформамид с моляльной концентрацией ионофора от 0.2 до 2.1 моль/кг при температурах 253.15-333.15 К с содержанием N,N-диметилформамида в смешанном растворителе в мольных долях от 0.28 до 0.76. Концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемых растворов подчиняется уравнению Кастела-Амиса, наибольшими значениями удельной электропроводности обладают растворы гексафторарсената лития в ацетонитриле. В исследуемых растворах величины максимумов удельной электропроводности (χ_{max}) значительно выше, чем в растворах данного ионофора в смешанном растворителе пропиленкарбонат-N,N-диметилформамид [3] (Рис. 1). Процесс переноса заряда в исследуемой системе изучен с применением теории переходного состояния. Определены вклады растворителя и ионофора в энергию активации процесса ионной проводимости. Ключевым фактором, определяющим ионный транспорт в исследованной системе, является динамическая вязкость раствора.

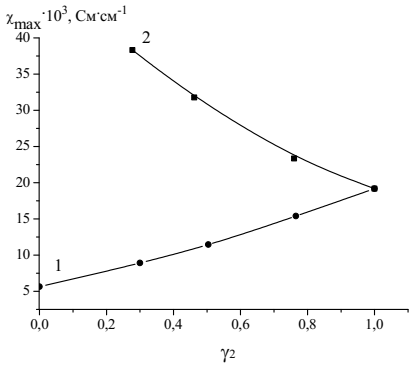


Рис. 1. Зависимость χ_{max} для растворов $LiAsF_6$ от состава смешанного растворителя при 293.15 К: 1 - пропиленкарбонат-N,N-диметилформамид [3], 2 - ацетонитрил-N,N-диметилформамид; γ_2 – мольная доля N,N-диметилформамида.

Интервал электрохимической устойчивости растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе ацетонитрил-N,N-диметилформамид увеличивается по сравнению с растворами ионофора в индивидуальных растворителях, среднее значение данного интервала составляет ΔE=4.68 В.

1. Krämer S., Weintz D., Winter M., Cekis-Laskovich I., Grünebaum M. Encyclopedia 2025, 5, 20.
2. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов, М.: Химия, 1989. 256 с.
3. Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. Russ. J. Phys. Chem. A. 2024, Vol. 98, №. 14, pp. 3409–3418.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА ПАЛЛАДИЯ

Чуловская С.А.*, *Кузьмин С.М.*, *Киселев А.Н.*, *Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
chulovskaya@yandex.ru

Осаждение полипорфириновых пленок из многокомпонентных растворов позволяет получать материалы с улучшенными свойствами [1]. В настоящей работе с применением метода кварцевого микробаланса рассмотрено совместное осаждение 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирината палладия (PdT(4-OHPh) и фенола. В условиях насыщения раствора кислородом формирование пленки на основе PdT(4-OHPh) (рис. 1а) происходит при потенциалах отрицательнее -0.7 В. Наблюдается сдвиг потенциала максимального возрастания массы пленки относительно пика тока. Запаздывание осаждения указывает на достаточно медленный процесс формирования полимерных частиц, встраивающихся в растущую пленку. Десорбция пленки на основе PdT(4-OHPh) наблюдается при положительных потенциалах, количество десорбированной пленки меняется от цикла к циклу незначительно.

При формировании полимерного композитного материала (КМ) (рис. 1б) наблюдается прирост массы пленки в области положительных потенциалов в течение первого цикла. Вероятно, PdT(4-OHPh) и фенол в электрохимических условиях формируют частицы смешенного состава, окисление которых при невысоких положительных потенциалах приводит к их фиксации на поверхности платины. После образования первичного слоя скорость роста пленки снижается, при положительных потенциалах наблюдаются явления десорбции. Величина массы для пленок, формирующихся в течение 15 циклов потенциала составила: 5.8 мкг для PdT(4-OHPh) и 3.5 мкг для КМ.

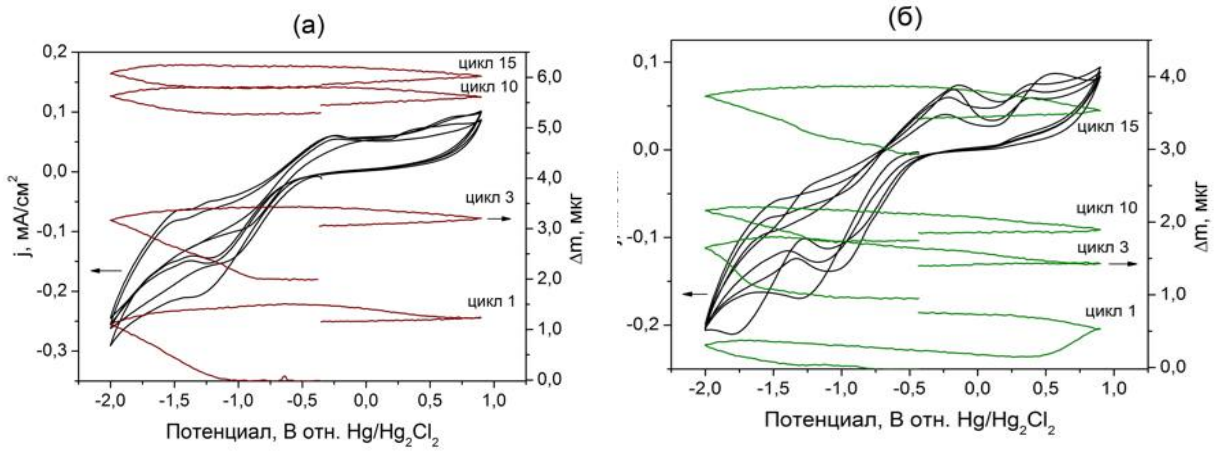


Рис. 1. Формирование пленок из растворов ДМСО для: поли-PdT(4-OHPh) (а), полимерного КМ (б).

Методом атомно-силовой микроскопии выявлены различия морфологии поверхности поли-PdT(4-OHPh) и КМ. Анализ структуры поверхности указывает на вероятное преимущество КМ в каталитических и приложениях, по сравнению с материалом на основе индивидуального порфирина. Показано улучшение протекания реакции электрохимического восстановления кислорода на пленках КМ по сравнению с пленкой поли-PdT(4-OHPh).

[1] Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Electrochim. Acta 535 (2025) 146610.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН

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

Надёжность и долговечность оборудования нефтегазовой, химической и машиностроительной отраслей напрямую зависят от коррозионной стойкости используемых материалов. Работа в условиях агрессивных сред, таких как кислые или щелочные растворы, а также серосодержащие нефтепродукты, провоцирует быстрое разрушение металлических узлов. Это в свою очередь вызывает существенные экономические потери и риски аварийных ситуаций.

Для получения защитных покрытий, обладающих высокой эффективностью, используют сплавы никель-молибден. Эти материалы обладают превосходной устойчивостью к коррозии, исключительной микротвердостью (до 14 ГПа) и способны выдерживать нагрев до 500°С. Однако масштабное применение таких покрытий затруднено из-за недостаточной изученности влияния состава электролита на процесс формирования и свойства осадков.

Особое внимание уделяется исследованию роли лигандов в пирофосфатных растворах, поскольку от природы комплексообразователя зависят скорость соосаждения, структура и эксплуатационные характеристики покрытий. Систематический анализ влияния концентрации лиганда на свойства сплавов Ni-Mo позволит разработать технологические процессы нанесения покрытий с заданными свойствами для конкретных условий эксплуатации.

Цель работы заключалась в исследовании влияния использования дополнительного лиганда (ТЭА) на процесс электроосаждения, микроструктуру и физико-химические свойства сплавов никель-молибден из пирофосфатных электролитов.

С ростом катодной плотности тока (с 1 до 5 А/дм^2) и с увеличением концентрации добавки ТЭА в электролите (с 0 до 20 г/л), содержание молибдена в сплаве возрастает (с 32 до 35 ат.% соответственно). При этом выход по току сплава и скорость осаждения покрытия также увеличиваются. Наименьшая шероховатость покрытий сплавами никель-молибден (Ra = 0.04-0.07 мкм) наблюдалась при катодной плотности тока 1 А/дм^2.

Установлено, что электроосаждение сплавов никель-молибден протекает с высокой поляризацией и поляризуемостью при температуре 25^{o}С, при повышенной температуре равной 50°С процесс электроосаждения сплавов происходит с несколько меньшей поляризацией и протекает без диффузионных ограничений. Методом циклической вольтамперометрии показано, что увеличение концентрации ТЭА сдвигает максимум анодного растворения в сторону менее положительных потенциалов, вследствие повышения концентрации молибдена в сплаве.

Показано, что увеличение концентрации ТЭА снижает плотность коррозионного тока с 0,130 до 0,068 мА/см² и сдвигает потенциал коррозии в сторону отрицательных значений, что указывает на улучшение барьерных свойств, благодаря более плотной, мелкозернистой структуре и более высокому содержанию молибдена в сплаве.

Покрытие из сплава Ni-Mo без добавки демонстрирует наименьшую шероховатость (Ra < 0,1 мкм) при плотности тока 1 А/дм². При повышении плотности тока до диапазона 2–5 А/дм² наблюдается закономерный рост шероховатости.

Установлено, что при плотности тока 4 А/дм² микротвёрдость линейно возрастает с увеличением концентрации ТЭА от 0 до 15 г/л: с 1797 до 1957 МПа, что соответствует приросту примерно на 9 %. Дальнейшее повышение концентрации до 20 г/л приводит к незначительному снижению микротвёрдости до 1942 МПа.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОК Ni и Ni/Co В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

***Авдейчик А. М.*[1], *Мальтанова А.М.*[2], *Конаков А.О.*[2,3], *Гаевская Т.В.*[2], *Золотухина Е.В.*[3, 4], *Позняк С.К.*[2]**

[1]Белорусский государственный университет, химический факультет, г. Минск, Беларусь
[2]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, г. Минск, Беларусь
[3]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, г.о. Черноголовка, Московская область, Российская Федерация
[4]Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация
Poznyak@bsu.by
mailto:RCCT2007@isc-ras.ru

Магнитные нанопроволоки являются особым классом одномерных наноматериалов благодаря уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая магнитная анизотропия формы, большое отношение площади поверхности к объему и высокая каталитическая активность, сочетающаяся с возможностью легкого извлечения катализатора из реакционной смеси с помощью внешнего магнитного поля [1]. Более того, их магнитные и электрохимические свойства могут контролироваться морфологией, составом и кристаллической структурой и могут быть легко настроены, что делает их пригодными для применения в области наноэлектроники, магниторезистивных и электрохимических датчиков. Электроосаждение с использованием шаблона является широко используемым и эффективным методом для получения магнитных нанопроводов, таких как железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni), а также их сплавов. Нанопористые матрицы (анодный оксид алюминия, поликарбонат) позволяют легко создавать упорядоченные массивы магнитных нанопроволок заданной формы. Однако метод имеет серьезные минусы: он дорогой, многостадийный и сложный из-за необходимости готовить матрицу перед синтезом и удалять ее в конце [2]. Альтернативным подходом является использование методов химического восстановления металлов. Синтез наночастиц Ni и Ni/Co методом восстановления их солей в высококипящих алифатических полиолах (глицерине, этиленгликоле, три- и тетраэтиленгликоле) обеспечивает точный контроль их микроструктуры и способствует формированию высококристаллических фаз [3]. В данном процессе органические жидкости совмещают функции комплексообразователей для ионов Ni^{2+} и Co^{2+} и стабилизаторов, ограничивающих рост и агломерацию частиц. Однако механизм формирования таких наноструктур изучен не полностью. Их физические и, в частности, магнитные свойства критически зависят от размера, морфологии и кристаллической структуры, которые, в свою очередь, определяются условиями проведения стадий нуклеации и роста. Вместе с тем, получение и исследование свойств биметаллических Ni/Co-структур является актуальной задачей в связи с их применением в качестве электродных материалов в электрохимических сенсорах, аккумуляторах и топливных элементах. Для их электрокаталитической активности критически важно формирование поверхностных слоев гидроксида/оксигидроксида металлов, выступающих в роли основных активных центров. Введение кобальта в структуру никеля позволяет модифицировать электронное строение материала и ускорить кинетику электрохимических процессов. Для дизайна таких высокоэффективных катализаторов необходимо глубокое понимание и точный контроль состава, структуры и механизмов формирования биметаллических активных слоев.

В данной работе нанопроволоки Ni и Ni/Co были синтезированы в магнитном поле путем восстановления никелевых и кобальтовых солей гидразингидратом в среде этиленгликоля. Впоследствии была проведена комплексная характеризация материалов методами РФА (рентгенофазового анализа), СЭМ (сканирующей электронной микроскопии).

На заключительном этапе нанопроволоки были подвергнуты электрохимической модификации для формирования активного гидроксидного/оксигидроксидного слоя с целью вольтамперометрического определения формальдегида в щелочной среде.

Синтез нанопроволок Ni и Ni/Co, а также наночастиц Co был основан на восстановлении солей − хлорида никеля (II) и хлорида кобальта (II) гидразин-гидратом в среде этиленгликоля. Для того, чтобы исследовать влияние природы металла, условий получения (температуры и соотношения Ni^{2+}/Co^{2+}) на микроструктуру конечных продуктов, был выполнен ряд синтезов с варьированием различных параметров. Типичная методика синтеза никелевых нанопроволок была следующая: 87,5 мл 0,1 М NaOH в этиленгликоле смешивали с 19,2 мл 65% гидразин-гидрата. Полученную смесь заливали в трехгорлую колбу и нагревали до 80−100 °С. Затем в реакционную смесь добавляли по каплям 12,5 мл 0,1 М раствора $NiCl_2$ в этиленгликоле. Синтез проводили в присутствии неодимового магнита (опущенного в раствор в стеклянной пробирке) с напряженностью магнитного поля 0,5 Тл. Формирующиеся нанопроволоки никеля сразу захватывались магнитом. После завершения реакции никелевые нанопроволоки были промыты последовательно водой и этанолом. Аналогичные синтезы были проведены для наноструктур Co и Ni/Co при температуре 100°С. В случае сплавов Ni/Co были получены образцы следующего состава: Ni 75ат.%/ Co 25ат.%, Ni 50ат.%/ Co 50 ат.%, Ni 25 ат.%/ Co 75 ат.%. Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO 1420. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы регистрировали на приборе ДРОН-3.0 с использованием CoKα-излучения (λ=1,78896 Å). Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки JCPDS.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы получали с помощью потенциостата PGSTAT Autolab 302N в трехэлектродной электрохимической ячейке с Ag/AgCl (3MKCl) электродом сравнения, и платиновой пластиной, используемой в качестве вспомогательного электрода. Рабочий электрод готовили следующим образом. Суспензию образцов нанопроволок (концентрация 10 мг/мл) наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ) и сушили. После этого поверх модифицированного СУЭ прикапывали 0,5 мкл раствора Nafion DE 1020 в изопропаноле для фиксации порошка на поверхности электрода. Электрохимическую модификацию нанопроволок проводили в 0,5 М растворе КОН методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Электрохимическое детектирование формальдегида осуществляли в потенциостатическом режиме в щелочных растворах формальдегида. Предел обнаружения формальдегида рассчитывали как отношение трехкратного стандартного отклонения фонового тока к коэффициенту чувствительности. Для этого записывали хроноамперограммы в фоновом электролите (0,1 М NaOH) с различной концентрацией формальдегида при напряжении 0,53 В.

На рисунке 1 показаны нанопроволоки никеля полученные в магнитном поле при температурах 80 °С, 100 °С и 120 °С. СЭМ исследование показало формирование системы цепочных агрегатов, ориентированных параллельно линиям поля. В условиях воздействия внешнего магнитного поля формируются цепочные структуры. Образцы нанопроволок полученные при 100 °С характеризуются высокой однородностью распределения по толщине и практически не содержат боковых ответвлений. Диаметр полученных цепочек лежит в пределах 0,15−0,25 мкм, а длина превышает 20−50 мкм. При понижении температуры синтеза от 100 °С до 80 °С диаметр нанопроволок увеличивался в 2−2,5 раза (рис. 1 а, б). Повышение температуры синтеза до 120 °С не приводит к существенному изменению диаметра нанопроволок (рис. 2 б, в), но способствует их удлинению. Следует отметить, что при повышении температуры от 80 °С до 120 °С, время формирования цепочных агрегатов снижается, однако ускоряется нежелательное испарение гидразина, поэтому проведение синтеза при температуре 100°С является оптимальным для получения никелевых нанопроволок при прочих сопоставимых условиях.

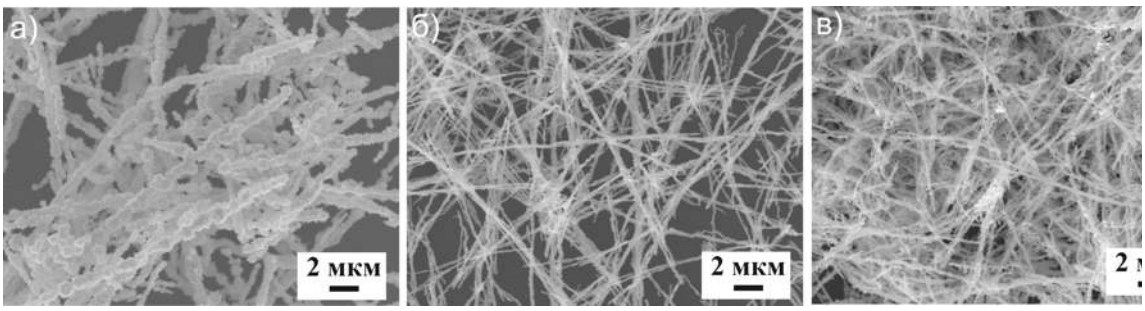


Рисунок 1 − СЭМ снимки нанопроволок никеля, полученных синтезом в магнитном
поле с напряженностью 0,5 Тл при температурах 80 °С (*а*), 100 °С (*б*) и 120 °С(*в*).

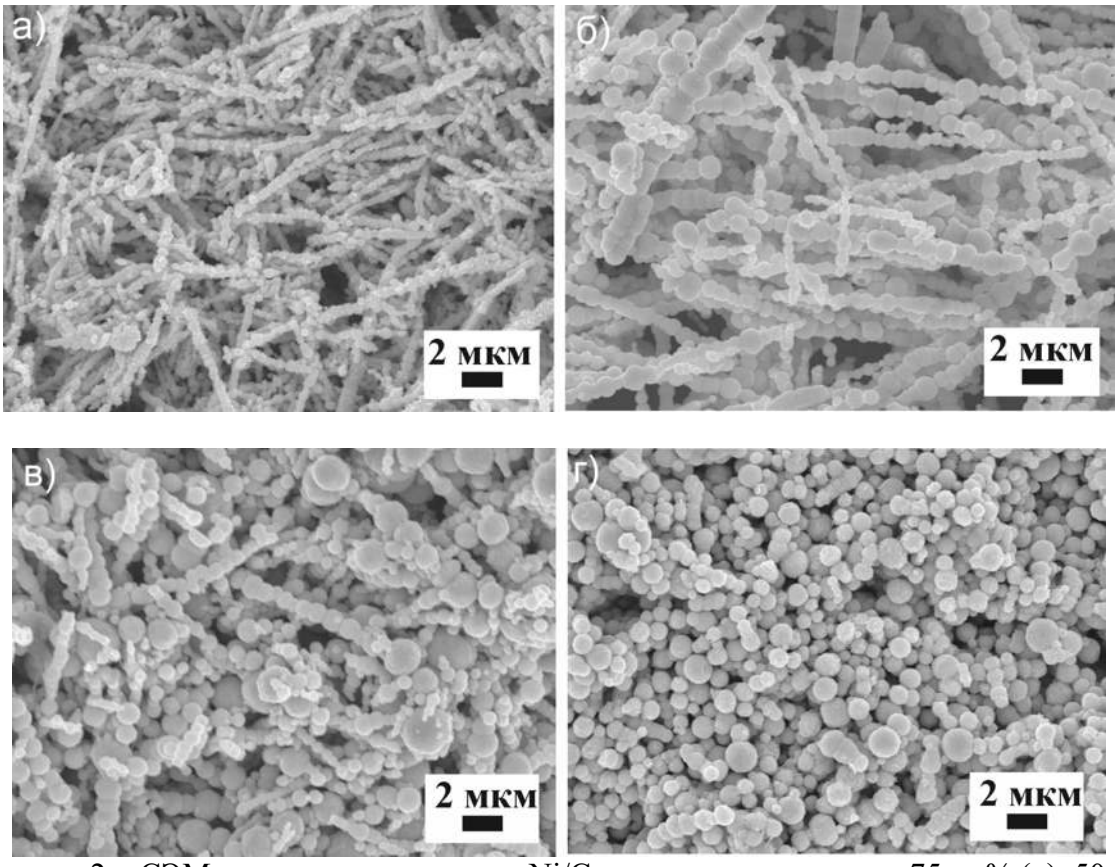


Рисунок 2 − СЭМ снимки нанопроволок Ni/Co с содержание никеля 75 ат.% (*а*), 50 ат. % (*б*) и 25 ат. % (*в*) и наночастиц кобальта (*г*) полученных синтезом в магнитном поле с напряженностью 0,5 Тл при температуре 100 °С.

По мере увеличения содержания кобальта в сплаве растет диаметр наночастиц, из которых построены нанопроволоки и уменьшается их длина. Толщина нанопроволок Ni 75ат.%/Co 25ат.% составляла 200-580 нм, Ni 50ат.%/Co 50ат.% − 400-1500 нм, Ni 25ат.%/Co 75ат.% −800-1500 нм. Для сплава с содержанием кобальта 75 ат.% помимо мелкой фракции наночастиц объединённых в цепочки встречаются также и крупные сферические частицы диаметром 2500 нм. В случае кобальта цепочные структуры практически отсутствуют и наблюдаются сферические наночастицы и их агломераты произвольной формы.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (рис. 3) образец сплава Ni 50ат.%/Co 50ат.% характеризуется неоднородностью по составу. В нанопроволоках образца содержание никеля заметно выше по сравнению со сферическими наночастицами, в которых преобладает кобальт.

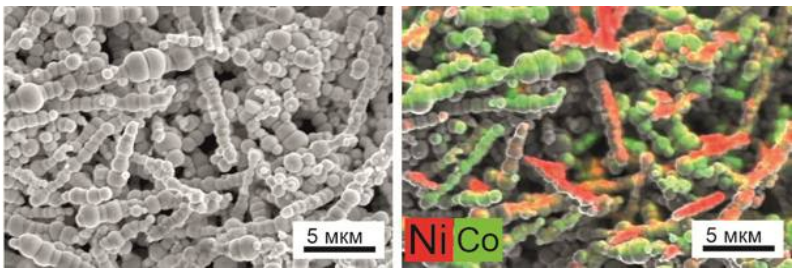


Рисунок 3 −СЭМ и ЭДС картирование образца нанопроволок Ni 50ат.%/Co 50ат.%.

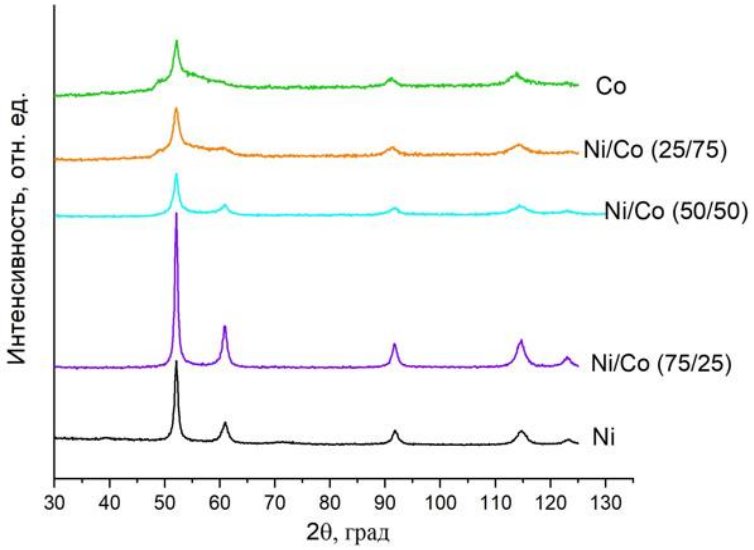


Рисунок 4 −Рентгенограмма образцов нанопроволок Ni, Ni/Co (цифрами указаны ат. %) и наночастиц кобальта.

С использованием РФА (рис. 4) установлено, что никелевые нанопроволоки содержат фазу металлического α-Ni с характерной для него кубической гранецентрированной решеткой (пики при 52,1°; 60,9°; 91,8°; 114,5°и 123,1° относятся к плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222), соответственно). Аналогичные дифрактограммы были получены для образцов сплавов Ni/Co (75 ат. %/25 ат.%) и Ni/Co (50 ат. %/50 ат.%), что свидетельствует о формировании в них твердых растворов замещения на основе кристаллической решетки α-Ni. В случае образца кобальта согласно РФА данным образуется смесь двух аллотропных модификаций: низкотемпературной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) (α-Co) и высокотемпературной кубической гранецентрированной (ГЦК) (β-Co). Аналогичная ситуация прослеживается и для образцов сплава Ni/Co (25 ат.%/75 ат.%), где, по-видимому, твердый раствор замещения формируется на базе двух кристаллических решеток кобальта. Аналогичная смесь двух фаз Co образовывалась при восстановлении ионов Co (II) гидразином в среде этанола [4].

Градуировочные зависимости окисления формальдегида на нанопроволоках Ni и Ni/Co (50 ат. %/50 ат.%), электрохимически модифицированных в 0,5 М NaOH были получены в потенциостатическом режиме при потенциале 0,53 В в 0,1 М растворе NaOH с различной концентрацией HCHO (рис. 5). При добавлении формальдегида в электролит наблюдалось резкое увеличение тока на хроноамперограмме. Градуировочный график для определения концентрации формальдегида в растворе линеен в диапазоне концентраций 1 − 45 мМ для нанопроволок Ni и 1 – 15 мМ для нанопроволок Ni/Co (50 ат. %/50 ат.%). (рис. 6). Нижний предел обнаружения формальдегида на модифицированных Ni и Ni/Co (50 ат. %/50 ат.%) нанопроволоках составляет 0,027 мМ и 0,100 мМ. Появление электрокаталитической активности электродов на основе нанопроволок Ni и Ni/Co может быть связано с образованием редокс-активных слоев оксидно-гидроксидных слоев $Ni(OH)_2$/NiOOH и/или $Co(OH)_2$/CoOOH. Электрохимическое окисление HCHO на модифицированных электродах

осуществляется посредством гетерогенного окислительно-восстановительного катализа. Снижение верхнего и нижнего пределов обнаружения формальдегида на нанопроволоках Ni/Co может быть связано с уменьшением реальной площади поверхности электродного материала, а также с изменением каталитической активности активного оксидно-гидроксидного слоя.

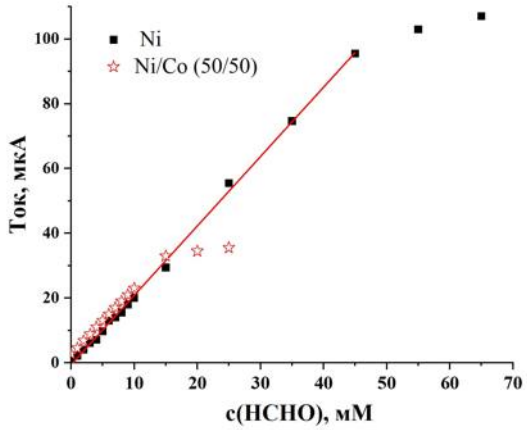


Рисунок 5 − Стационарные токи при 0,53 В в 0,1 М растворе NaOH с различной концентрацией HCHO, измеренные на модифицированном электроде на основе нанопроволок Ni и Ni/Co (50 ат.%/50 ат.%).

В ходе исследования изучены особенности формирования, фазовый состав, морфология и электрокаталитические свойства наноструктур на основе Ni, Co и их сплавов, полученных в магнитном поле. СЭМ-анализ подтвердил формирование цепочных агрегатов (нанопроволок), состоящих из наночастиц, склонность к образованию которых определяется составом металла. Показано, что проведение синтеза при 100 °C является оптимальным для формирования высокооднородных нанопроволок никеля. Увеличение содержания кобальта в сплаве приводит к росту диаметра индивидуальных частиц и утолщению нанопроволок, а также к сокращению их длины, а в случае чистого Co — к полному исчезновению цепочек и образованию неупорядоченных агломератов частиц. ЭДС выявил химическую неоднородность сплава Ni/Co. По данным РФА, никелевые нанопроволоки представлены фазой металлического α-Ni с ГЦК решеткой. Сплавы с содержанием Co до 50 ат.% представляют собой твердые растворы замещения с ГЦК-решеткой α-Ni. В образцах чистого кобальта и сплавов с содержанием кобальта более 50 ат.% формируется двухфазная смесь ГПУ α-Co и ГЦК β-Co. Электрохимически модифицированные в NaOH нанопроволоки Ni и Ni/Co проявляют каталитическую активность в реакции окисления формальдегида за счет образования редокс-активных слоев. При этом чистый Ni демонстрирует более широкую линейную область определения и более низкий предел обнаружения, что связано с большей реальной площадью поверхности и более высокой активностью его оксидно-гидроксидного слоя.

Список литературы:

1. Piraux L. // Appl. Sci. 2020. Vol. 10, Iss. 5. P. 1832.
2. Zhang T., Zhiyan L. // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 318. P. 91−99.
3. Carrol K.J., Reveles J.U., Shultz M. D., Khanna S.N., Carpenter E.E. // J. Mater. Chem. C. 2011. Vol. 115, Iss. 6. P. 2656−2664.
4. Guo F., Zheng H., Yang Z., Qian Y. // Mater. Lett. 2002. Vol. 56, Iss. 6, P. 906-909.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.05.03 ГПНИ «Химические процессы и технологии», 2026−2030 и тематической карты № 124013000692-4.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Артемкина Ю.М., Одинаев У.Н., Плешкова Н.В.*[*], Щербаков В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
[*]Queen's University of Belfast, Belfast, UK
shcherbakov.v.v@muctr.ru

Энергия активации удельной электропроводности (ЭП) $E_к$ характеризует ее температурную зависимость. Величина $E_к$ может быть рассчитана на основании относительного температурного коэффициента удельной ЭП $\beta_к$ по формуле [1]:

$$E_к = RT^2\beta_к = RT^2\frac{1}{к}\frac{dк}{dT} = RT^2\frac{1}{к_2}\cdot\frac{к_3 - к_1}{T_3 - T_1},$$

в которой $к_1$, $к_2$ и $к_3$ – величины удельной ЭП соответственно при температурах T_1, T_2 и T_3. При этом величины $\beta_к$ и $E_к$ относятся к температуре T_2,

В настоящей работе в интервале температур 10 – 70 °С измерена удельная ЭП к разбавленных растворов хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIm]Cl) в ацетонитриле (10 – 60 °С), воде, диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) (20 – 70 °С) и по приведенной выше формуле рассчитана энергия активации $E_к$ электропроводности. На рисунке в качестве примера приведены зависимости к и $E_к$ от температуры t для 0,01 М растворов.

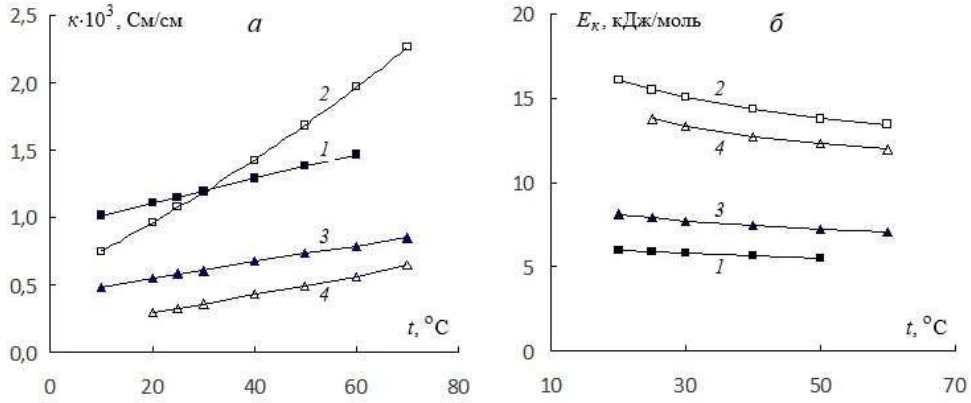


Рис. Зависимость удельной электропроводности (а) и энергии ее активации (б) 0,01 М растворов [BMIm]Cl в ацетонитриле (1), воде (2), ДМФА (3) и ДМСО (4)

Температурная зависимость удельной электропроводности 0,01 М растворов в различных растворителях аналогична температурной зависимости их фундаментальной характеристики – предельной высокочастотной (ВЧ) электропроводности $к_\infty$ ($к_\infty = \varepsilon_0\varepsilon_s/\tau$, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, τ – время дипольной диэлектрической релаксации растворителя) [1]. При этом в области температур 10 – 30 °С $к_{\infty(\text{ацетонитрила})} > к_{\infty(\text{воды})}$ [2]. Поэтому в области около 30 °С наблюдается пересечение (инверсия) кривых к – t для ацетонитрила и воды (кривые 1 и 2 на рис. а).

Энергия активации удельной ЭП $E_к$ уменьшается в ряду $E_{к(H_2O)} > E_{к(ДМСО)} > E_{к(ДМФА)} > E_{к(ацетонитрил)}$ (рис. *б*), поскольку в этом направлении происходит уменьшение энергии активации предельной ВЧ ЭП рассматриваемых растворителей [1].

1. Артемкина Ю.М., Гамбург Ю.Д., Одинаев У.Н., Щербаков В.В. // Журн. неорг. хим. 2025. Т. 70. № 12. С. 1862. https://doi.org/10.7868/S3034560X25120193.
2. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CAGE-КОМПЛЕКСА Fe(IV) С ЦИКЛОТРИМЕРОМ ФОРМАЛЬДОКСИМА (tfo) И ТРИАЗАЦИКЛОНОНАНОМ (tacn) В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТЬЮ

Бабий А.О.[1], Кузнецов В.В.[2], Сухоруков А.Ю.[3], Голованов И.С.[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

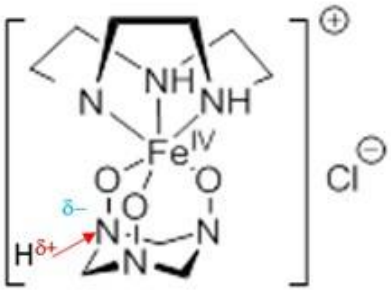
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

babiy_ao@mail.ru

Cage-комплексы железа с циклотримером формальдоксима и триазациклононаном привлекают интерес ввиду стабилизации в них атома железа в нетипично высокой для него степени окисления +4 [1]. Возможное восстановление Fe(IV)→Fe(III) может, в принципе, быть использовано при разработке различных каталитических циклов, но для этого необходима фундаментальная информация об электрохимических свойствах указанных комплексов в различных растворителях.

Из структуры комплекса железа(IV) следует, что она содержит подвижный «кислый» протон, поэтому маршруты его электрохимического восстановления в растворителях с различной основностью могут быть разными:



.

В качестве среды для проведения реакции были выбраны два апротонных растворителя – диметилформамид (донорное число = 26,6 ккал/моль) и ацетонитрил (донорное число = 14,4 ккал/моль), сильно отличающиеся по основности. Показано, что в случае ДМФА установление протолитического равновесия между комплексом $[Fe^{IV}(tfo)(tacn)]^+$ и диметилформамидом происходит восстановление растворителя до диметиламина, а степень окисления железа в координационном соединении при этом практически не изменяется, что было доказано как электронными спектрами поглощения, так и данными мёссбауэровской спектроскопии.

В случае ацетонитрила, обладающего гораздо меньшей основностью, восстановления ацетонитрила не происходит. В катодной области потенциалов происходит необратимое электрохимическое восстановление комплекса $[Fe^{IV}(tfo)(tacn)]^+$, сопровождающееся его деструкцией, образованием свободных лигандов и, в конечном итоге, осаждением металлического железа на катоде.

Литература

1. Golovanov I.S., Malykhin R.S., Lesnikov V.K., Nelyubina Y.V., Novikov V.V., Frolov K.V., Stadnichenko A.I., Tretyakov E.V., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Y., Inorganic Chemistry, 2021, 60, 5523–5537.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАДИОМЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Веселов С.В.[1]***, Кузнецов В.В.***[2]***, Герман К.Э.***[2]
[1]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
eselov.00@mail.ru

При получении ^{99m}Tc для РФП одной из ключевых задач является быстрое и селективное отделение технеция от молибденовой мишени. Изотоп ^{99m}Tc получают из генераторной пары ^{99}Mo/^{99m}Tc; при этом наряду с извлечением ^{99}Mo из продуктов деления ^{235}U перспективен путь через реакцию ^{98}Mo(n,γ)^{99}Mo. Такой подход снижает радиационные и экологические риски, однако требует эффективного отделения короткоживущего ^{99m}Tc от молибдена. Традиционные ионообменные методы сопровождаются образованием жидких радиоактивных отходов, поэтому альтернативой может служить электрохимическое осаждение TcO_2, основанное на различии потенциалов восстановления пертехнетат- и молибдат-ионов. Электрохимические методы могут быть также эффективны для отделения изотопа ^{177}Lu, используемого в терапии, от иттербиевой мишени. В основе этих методов лежит способность соединений Yb(III) восстанавливаться с образованием соединений Yb(II), в отличие от соединений лютеция.

Подробное описание электрохимического получения TcO_2 и его характеристик приведено в работе [1]. В настоящем исследовании оценена возможность электрохимического формирования TcO_2 на Pt-электроде из растворов с одинаковой концентрацией ^{99}Tc, но различающихся значениями pH и составом электролитической среды (таблица 1). Установлено, что сильнощелочная среда способствует выделению ^{99}Tc с выходом до 88 %, тогда как в азотнокислой среде процесс существенно подавляется вследствие конкурирующего восстановления HNO_3 и пассивации поверхности электрода. Введение избытка пероксида водорода, моделирующего влияние радиолитически образующихся окислительных частиц, изменяло токовый отклик системы, однако в исследованных условиях не приводило к существенному снижению выхода технеция. Дополнительно показана возможность перевода электрохимически сформированного осадка TcO_2 в физиологический раствор; содержание технеция при этом соответствует расчетной концентрации. Комбинирование электрохимического восстановления Yb(III)→Yb(II) с последующей экстракцией (Д2ЭГФК) обеспечивает повышение селективности разделения Lu/Yb более чем на два порядка по сравнению с традиционными системами.

Таблица 1. Выход TcO_2 в различных средах

Состав раствора	Выход, %
0,01 M Na_2MoO_4 + 0,5 M NaOH + 10^{-4} M NH_4TcO_4	88
0,01 M Na_2MoO_4 + 0,5 M NaOH + 10^{-4} M NH_4TcO_4 + 0.2 M H_2O_2	8
0,01 M Na_2MoO_4 + 0,5 M NaOH + 10^{-4} M NH_4TcO_4 + 0,05 M H_2O_2	85
0,01 M Na_2MoO_4 + 6 M NaOH + 10^{-4} M NH_4TcO_4	75
0,01 M Na_2MoO_4 + 12,5 M HNO_3 + 10^{-4} M NH_4TcO_4	0
0,01 M Na_2MoO_4 + 2 M HNO_3 + 10^{-4} M NH_4TcO_4	1
0,01 M Na_2MoO_4 + 2 M Li_2SO_4 + 10^{-4} M NH_4TcO_4	5

Список литературы:

1. Veselov S.V., Kuznetsov V.V., German K.E., Filatova E.A., Maslakov K.I., Teterin Y.A. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2026. Vol. 1000. Article ID 119567.
2. Veselov S.V., Teterin A.Y., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Kuznetsov V.V., German K.E. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025. Vol. 99. № 7. P. 1628–1636.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
shcherbakov.v.v@muctr.ru

Двухатомные фенолы – типичные загрязнители сточных вод газификации угля, отличаются значительной биологической токсичностью. Очистка воды от двухатомных фенолов является актуальной проблемой, для решения которой перспективным является использование химических методов окисления органических загрязнителей.

В работе [1] была показана возможность применения кондуктометрического метода для исследования кинетики окисления гидрохлорида дофамина персульфатом калия. В настоящей работе этот метод использован для изучения кинетики окисления пирокатехина, резорцина и гидрохинона персульфатом калия. Методика проведения исследований изложена в работе [2]. Зависимость удельной электропроводности к реакционной смеси двухатомный фенол – персульфат калия от времени τ приведена на рис. 1.

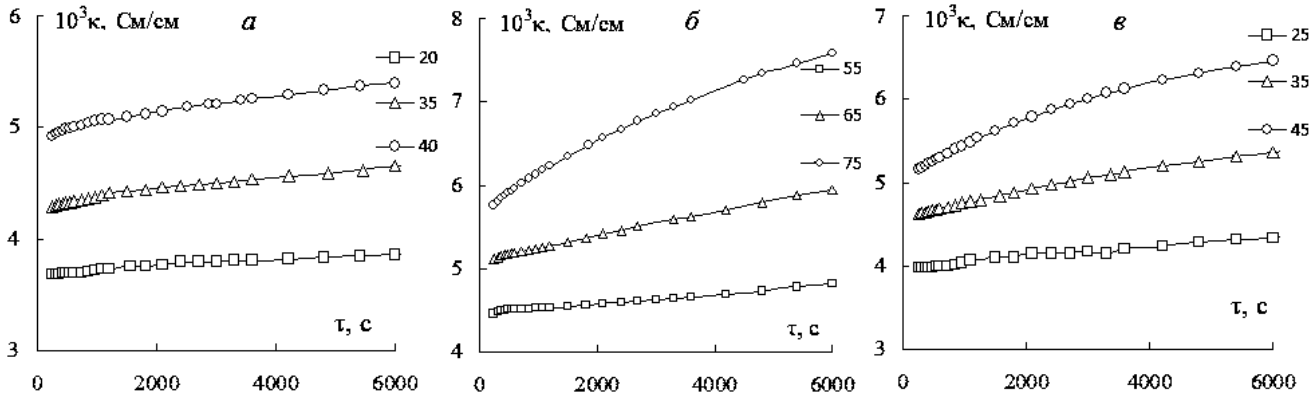


Рис. 1. Увеличение удельной электропроводности в процессе окисления пирокатехина (а), резорцина (б), гидрохинона (в) персульфатом калия; температуры (°С) приведены на графиках

В процессе окисления двухатомных фенолов персульфатом калия происходит увеличение к растворов в результате восстановления персульфат-аниона с образованием двух гидросульфат-анионов [1,2]. На основании полученных зависимостей к–τ было проанализировано изменение концентраций *c* двухатомных фенолов в координатах ln*c*–τ и определены константы скоростей *k* реакций. Анализ зависимостей ln*k* от обратной абсолютной температуры позволил рассчитать энергии активации E_a исследуемых реакций. В результате было установлено, что энергия активации реакций окисления двухатомных фенолов персульфатом калия уменьшается в следующей последовательности:

$$E_a \text{ (резорцин)} > E_a \text{ (гидрохинон)} > E_a \text{ (пирокатехин)}.$$

Все реакции окисления двухатомных фенолов протекают в кинетической области. Легче всего окисляется пирокатехин, а труднее – резорцин.

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

2. Гороховская Э.А., Солдатова А.В., Гривин А.В., Щербаков В.В. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2026. – Т. 69. – Вып. 5. – С. 54-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20266905.6887

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ «ZINCOSTAR» НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Грищук Е.М.*, *Печенкина Е.С.*, *Бобров М.Н.
Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт
(Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия
lizagrisuk25985@gmail.com

Цинк как анодное покрытие широко используется для защиты стали от коррозии. Однако, нанесение цинковых покрытий не всегда может выполнять роль только коррозионной защиты. Применение современных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составах различных типов электролитов цинкования позволяет придавать им и определенные функциональные свойства, в том числе повышать микротвердость [1, 2].

Целью данной работы являлось изучение влияния комплекса поверхностно-активных веществ «ZINCOSTAR 3027» и «ZINCOSTAR 3127» на микротвердость цинкового покрытия, полученного из хлоридного электролита. В качестве электролита для нанесения цинкового покрытия готовили электролит согласно техническому паспорту продукта «ZINCOSTAR» следующего состава (г/л): хлорид цинка 40 – 60; хлорид калия 185 – 300; борная кислота 20 – 30; «ZINCOSTAR 3027» 30 – 40 мл/л; «ZINCOSTAR 3127» 0,5 – 1 мл/л.

Для сравнения микротвердости были исследованы покрытия, полученные из электролитов по ГОСТ 9.305-84 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытия», карта №30, составы №8 и №13 без добавления в их состав ПАВ.

Из указанных выше электролитов были получены цинковые покрытия толщиной 20 мкм при плотности тока 1,5 ($А/дм^2$) и при механическом перемешивании электролита.

Определение микротвердости цинковых покрытий проводили по методу Виккерса с использованием микротвердомера «ПМТ – 3» (Россия) в соответствии с методикой по ГОСТ Р ИСО 6507-1 – 2007 «Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения».

Результаты микротвердости для цинковых покрытий из исследуемых электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Полученные значения микротвердостей для изучаемых цинковых покрытий

Цинковое покрытие	Покрытие из хлоридного электролита по ГОСТ 9.305-84	Покрытие из цинкатного электролита по ГОСТ 9.305-84	Покрытие из хлоридного электролита «ZINCOSTAR»
Микротвердость, ГПа	0,691 ± 0,022	0,894 ± 0,023	1,069 ± 0,024

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что комплекс ПАВ «ZINCOSTAR», применяемый в хлоридном электролите цинкования увеличивает микротвердость цинкового покрытия, по сравнению с покрытиями из хлоридного и цинкатного электролитов, не содержащих ПАВ.

Список литературы:

1. Н.А.Высоцкая, Б. Н. Кабылбекова, К. А. Бекжигитова [и др.] // Фундаментальные исследования. 2018. №11. С. 7-11.
2. А. И. Бирюков, В. Е. Живулин, Н. Д. Чегурко // Вестник технологического института: сборник статей. 2021. №10. С. 9 – 12.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ И ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ДОБАВОК-ВЫРАВНИВАТЕЛЕЙ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕДНЕНИЯ ДЛЯ ЗАРАЩИВАНИЯ ГЛУХИХ МИКРООТВЕРСТИЙ СОВРЕМЕННЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Гукасов Д.А.*, *Бобров М.Н.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра технологии электрохимических производств,
Санкт-Петербург, Россия
dim4199@gmail.com

Известно, что процесс развития электронного приборостроения характеризуется непрерывным увеличением плотности межсоединений печатных плат. Так, в конструкции современных многослойных высокоплотных HDI печатных плат обязательно заложены глухие отверстия диаметром обычно от 0,1 до 0,25 мм. Для обеспечения поверхностного монтажа над отверстием, предотвращения попадания химических растворов при производстве, повышения надежности и теплоотвода обычно их заполняют диэлектрической или проводящей пастой. Но, существует технология их полного электрохимического заращивания. Медь обладает большей электро- и теплопроводностью, а также обеспечивает повышенную надежность в связи с разным коэффициентом термического расширения пасты и медного покрытия стенки отверстия. На сегодняшний день отечественных добавок и технологий для такого процесса не существует. Однако, в последние годы, наша промышленность активно начала производить сложные серверные современные многослойные печатные платы с множеством глухих микроотверстий. Зависимость от иностранных поставок химических материалов, включающих функциональные добавки для сернокислого электролита меднения, представляет угрозу для технологической безопасности страны.

Цель работы – исследование влияния новых функциональных добавок-выравнивателей производных циклических вторичных аминов и диглицидиловых эфиров на кинетику и качество обеспечения процесса заращивания глухих отверстий медью без пустот.

Вещества, применяемые в качестве добавок, синтезировались, затем их строение подтверждалось методом ЯМР и ИК-спектроскопии. Это позволило также подтвердить степень прохождения реакции. Эффективность работы синтезированных добавок-выравнивателей исследовалась методом снятия гальваностатических кривых в трехэлектродной ячейке при разной интенсивности перемешивания и методом потенциодинамических кривых. Добавки изучались в окне концентраций от 1 мг/л до 25 мг/л [И]. Заращивание глухих отверстий заготовок печатных плат проводилось в тестовой гальванической ванне объемом 20 л. Ванна оснащена форсунками-эдукторами для обеспечения перемешивания раствора и его подачи на поверхность заготовки, насосом, фильтровальной установкой, устройством качания заготовки и нерастворимыми титановыми анодами с покрытием «ММО».

В результате, было выявлено, что исследуемые вещества могут применяться в качестве выравнивателей в процессе заращивания глухих отверстий. Анализ гальваностатических кривых при разной интенсивности перемешивания показал ярко выраженный характер конвекционно-зависимой адсорбции исследуемой добавки и потенциальную эффективность ее применения. Исследования в лабораторной ванне позволили добиться полного заращивания без пустот отверстий диаметром 0,15 и 0,2 мм. Структура меди в отверстии для оптимальной концентрации добавки была исследована методом FIB-SEM EBSD. Ее можно охарактеризовать как субмикронную со средним размером зерна 0,5 мкм и текстурами (220), (200) и (111).

Список литературы:

1. Xulingjie T., Zhihua T. // RSC Advances. 2022. № 12. С. 16153-16164.

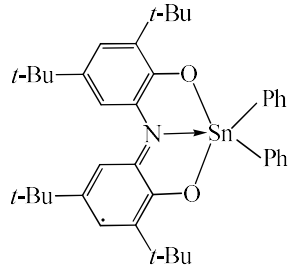
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *Н*-БУТАНТИОЛА С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ АЛИЦИКЛАМИ

Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
dzharlkasovrus@gmail.com

Электрокатализаторы на основе комплексов металлов с редокс-активными лигандами являются эффективными редокс-переносчиками электронов, что облегчает протекание химических стадий и позволяет контролировать электродный процесс [1]. Значение потенциала, при котором происходит окислительно-восстановительная реакция, можно регулировать, изменяя природу металла или строение лиганда таким образом [2]. Ранее нами комплексы олова(IV) с тридентантным O, N, O'-донорным лигандом, отличающиеся высокой способностью к регенерации, успешно были использованы в непрямом электросинтезе симметричных дисульфидов на основе алкантиолов [].

В работе изучена возможность применения комплекса Sn(IV) с фенильными заместителями (ML = [Ph_2Sn(Cat-N-SQ)]) в качестве электрокатализатора восстановления *н*-бутантиола в реакциях с хлорциклогексаном **I** и бромциклогептаном **II**. Электросинтез проводили в бездиафарагменной электрохимической ячейке при потенциале катодного пика комплекса (-0,5 В), который восстанавливается намного легче, чем *н*-бутантиол (-1,8 В) и галогензамещенные алициклы **I**, **II** (-1,5 В).

ML =



На первой стадии реакции исходная форма ML подвергается катодной активации в потенциостатических условиях. Регенерация комплекса возможна за счет восстановления субстрата до ион-радикальной формы с отщеплением галоген-аниона, а далее протекает реакция алкилтиолирования с образованием несимметричного сульфида (схема, табл.):

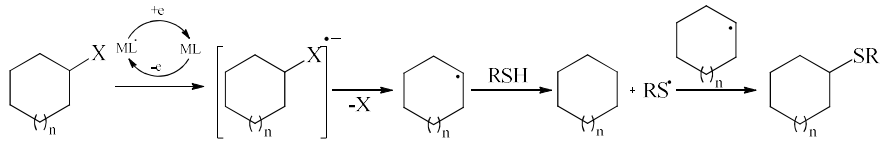


Таблица – Результаты проведения реакций *н*-бутантиола с соединениями **I**, **II** в присутствии комплекса Sn(IV) с редокс-активным лигандом [Ph_2Sn(Cat-N-SQ)]

Соединение	K_{RSH}, %	φ (ML), %	η (R_2S_2), %	η (R_2S), %
I	65,9	88	6,2	20,3
II	62,6	87	5,4	13,6

Примечание: K_{RSH} – конверсия *н*-бутантиола; φ (ML) – степень регенерации комплекса; η (R_2S), (R_2S_2) – выход моно- и дисульфидов

Конверсия *н*-бутантиола, выход моно- и дисульфидов оказались выше в случае хлорзамещенного циклогексана, следовательно, он обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с бромзамещенным циклогептаном. Степень регенерации металлокомплекса в обоих реакциях соизмерима и ее значения достигали достаточно высокого значения.

Список литературы:

1. Nicolas Kaeffer N., Leitner W. // JACS Au 2022. V. 2. N 6. P. 1266-1289.
2. Cheung K.-C., Wong W.-L. al etc. // Coord. Chem. Rev., 2007. V. 251. I. 17-20. P. 2367-2385.
3. *Lavrent'ev V.A., Shinkar' E.V., Smolyaninov I.V.* Ryabukhin Y.I., Berberova N.T. *// Rus. J. Coord. Chem. 2021. Т. 47. № 5. С. 341-346.*

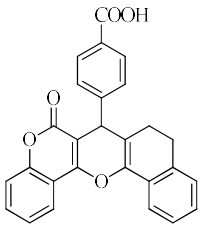
Работа выполнена в рамках НИОКТР (№ госрегистрации 126021917656-0) ФАР

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 2Н-ХРОМЕН-2ОНОВ С УЧАСТИЕМ СИСТЕМЫ СЕРОВОДОРОД-СЕРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

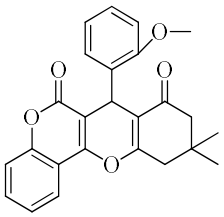
Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
dzharlkasovrus@gmail.com

Электросинтез представляет собой экологичную и выгодную альтернативу традиционным методам органического синтеза. Реакции, управляемые электричеством, реализуются при 25 °С и в отсутствии катализаторов [1]. Электроактивация инертных соединений позволяет значительно увеличить их реакционную способность за счет переноса электрона [2]. Ранее нами успешно использована окислительная активация H_2S на Pt-электродах для инициирования рециклизации 2Н-хромен-2-онов в тиоаналоги в органической среде [3].

В работе предложено применять систему реагентов H_2S–S для повышения эффективности электросинтеза на основе 2Н-тиохромен-2-онов **I**, **II** в гальваностатических условиях (5 мА). Реакции проводили в апротонных органических растворителях, при мольном соотношении H_2S/S=10/1(табл.)



I



II

Таблица – Зависимость выхода продуктов электролиза соединений **I, II** в присутствии системы H_2S–S от природы растворителя (5 мА, 90 мин, Pt, IKA)

Соединение	**I**					**II**				
Растворитель	η_1, % мас.	η_2, % мас.	η_3, % мас.	η_4, % мас.	*K*, %	η_1, % мас.	η_2, % мас.	η_3, % мас.	η_4, % мас.	*K*, %
CH_3CN	39,6	40,3	12,2	5,7	92,3	49,2	31,7	15,4	5,2	89,9
CH_2Cl_2	46,6	32,3	18,4	3,2	95,8	47,5	37,3	14,7	1,8	91,3
N-МП	28,5	38,1	20,2	10,5	88,7	22,4	35,8	23,3	3,7	86,7

Примечание: η_1, η_2, η_3, η_4 – выход 2Н-тиохромен-2-онов **Ia**, **IIa**; солей тиохромилия **Ib**, **IIb**; солей хромилия **Ic**, **IIc**; продуктов димеризации 2Н-хромен-2-онов; *K* – конверсия 2Н-хромен-2-онов **I**, **II**

Электросинтез реализуется без использования сильных кислот за счет одноэлектронного окисления H_2S до катион-радикала, фрагментирующего с отщеплением протона. Атом кислорода в цикле 2Н-тиохромен-2-она протонируется, и образующийся катион атакуется нуклеофилом. Наиболее эффективным растворителем для рециклизации хроменового цикла в тиоаналог оказался дихлорметан, причем более высокой реакционной способностью обладает соединение **I**. По сравнению с участием одного реагента (H_2S) выход полученных 2Н-тиохромен-2-онов и солей тиохромилия возрастал в CH_3CN – в 1,3 раза, в CH_2Cl_2 не изменялся, а в N-МП незначительно снижался. Таким образом, в условиях электроинициирования реакции S-рециклизации 2Н-хромен-2-онов сера оказывает различное действие по отношению к H_2S в зависимости от природы растворителя, но в CH_3CN проявляется заметный синергизм.

Список литературы:
1. Zhu C., Ang N. W. J., Meyer T. H., Qiu Y., Ackermann L. //ACS Cent. Sci. 2021. V. 7. 415-431.
2. *Frontana-Uribe* B. A., *Little* R. D., *Ibanez* J. G. al etc. // Green Chem., 2010. V. 12. P. 2099-2119.
3. Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. // Материалы Межд. научн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025». – М.: Изд-во «Перо». 2025. С. 570.

Работа выполнена в рамках НИОКТР (№ госрегистрации 126021917656-0) ФАР

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА В СОСТАВЕ АТОМНО-ВОДОРОДНОГО ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА С ВТГР

Еникеева В. И.
Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия
chebotova.viktoriya@mail.ru

Интеграция высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР) с твердооксидными электролизерами (ТОЭ) является одним из наиболее перспективных путей крупномасштабного производства водорода. ВТГР способен генерировать тепловую энергию с температурой 850–950 °C, что соответствует рабочему диапазону ТОЭ и позволяет частично компенсировать затраты электроэнергии на электролиз за счёт подвода высокопотенциального тепла. Однако эффективность такой интеграции определяется не только термодинамическими параметрами, но и кинетическими характеристиками электрохимических процессов в электролизере, особенно в условиях переменных нагрузок, характерных для работы в энергосистеме.

В рамках текущего исследования ведётся математическое моделирование электрохимического поведения твердооксидного электролизёра на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ) в составе атомного энерготехнологического комплекса с ВТГР. Основное внимание направлено на две ключевые проблемы: влияние неизотермичности батареи электролизёров на распределение локальных плотностей тока и динамику перенапряжений при переходных процессах, обусловленных суточными и сезонными изменениями нагрузки. Для описания вольт-амперных зависимостей используется уравнение Батлера–Фольмера с учётом концентрационной поляризации. Концентрационная поляризация оценивается в рамках модели эффективной диффузии в пористых электродах. Дополнительно проводятся расчёты электрохимического импеданса, позволяющие разделить вклады активационных, омических и концентрационных процессов и выявить ключевые, ограничивающие скорость процесса стадии в зависимости от температуры.

Предварительные расчёты показывают, что повышение рабочей температуры в пределах достижимого для ВТГР интервала ведёт к существенному (до 40%) снижению общего перенапряжения при неизменной плотности тока. Однако одновременно усиливается градиент концентрации водяного пара по длине проточного канала, что вызывает нарастание концентрационной поляризации к выходу из электролизёра и приводит к неравномерности локальной токовой нагрузки. Для компенсации данного эффекта разрабатывается методика целенаправленного профилирования температуры: предполагается, что небольшое понижение температуры по ходу движения парогазовой смеси (30–50 °C) способно выровнять локальные плотности тока без заметной потери общей производительности. При исследовании динамического отклика электролизёра на ступенчатое изменение нагрузки установлено, что переходный процесс длится 15-30 с; его продолжительность определяется скоростью диффузии водяного пара в пористом катоде. Опираясь на этот результат, прорабатывается стратегия управления, предусматривающая опережающее изменение расхода пара при прогнозируемом изменении электрической мощности. Численные эксперименты демонстрируют, что такой подход позволяет уменьшить амплитуду колебаний напряжения на электролизёре в 2 раза.

Полученные результаты послужат основой для рекомендаций и алгоритмов управления системой «ВТГР–ТОЭ»; продолжается проверка моделей и адаптация стратегии к реальным графикам нагрузки.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ $Pd(WC_{1-x})$/C- ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА (РВВ) И ОКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ (РЭОМК) МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Жбанов А.А.[1], Черкасов Д.И.[2], Ханин Д.А.[2], Рубан Е.А.[1,2], Кузнецов В.В.[2], Болдырев В.С. [1]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

———

Разработка простых и эффективных способов получения электродов-катализаторов представляет собой актуальную задачу для водородной энергетики в свете совершенствования работы низкотемпературных топливных элементов с твердым полимерным электролитом (PEMFC) и мембранных электролизеров с протонобменной мембраной (PEM). Палладиевые катализаторы могут представлять интерес для РВВ, в которой их активность в оптимальных условиях лишь немного уступает активности платины. Кроме того, не вызывает сомнений то, что палладий – наилучший монометаллический катализатор окисления муравьиной кислотой.

Осаждение палладия из водного раствора в условиях размокнутой цепи – достаточно легкий в осуществлении метод приготовления электродов-катализаторов, однако окислительно-восстановительная реакция между ионами благородного металла, находящимися в водном растворе, и материалом подложки, выступающей в роли восстановителя, может быть кинетически заторможена. Использование в качестве подложек слоев карбида вольфрама, полученных осаждением из газовой фазы (CVD), позволяет осуществить взаимодействие между водным раствором соли Pd(II) и WC_{1-x} при комнатной температуре. Le Bail profile fitting экспериментальных дифрактограмм позволил установить, что в процессе нанесения из газовой фазы образуется смесь термодинамически неустойчивой псевдокубической модификации WC_{1-x} и гексагонального WC, что, по-видимому, и является причиной возможности осуществления реакции между такой подложкой и 0.1 М раствором хлорида палладия(II) в относительно мягких условиях. Средний размер палладиевых кристаллитов, оцененный по формуле Шеррера, составил 16.3 нм, построена гистограмма распределения частиц палладия по размерам.

Полученные электроды катализаторы проявили высокую каталитическую активность в РВВ, лишь немного уступающую активности коммерческих платиновых катализаторов. Токи окисления муравьиной кислоты на $Pd(WC_{1-x})$/C-электродах были в несколько раз выше по сравнению с электроосажденным палладием. Важно, что окисление муравьиной кислоты начиналось уже при достаточно низких анодных потенциалах ~0.12 В (о.в.э.).

Работа выполнена в рамках Госзадания

(проект № FSFN-2025-0013 (0705-2025-0013)).

ВЛИЯНИЕ РОДАНИД ИОНОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ДИЦИАНОАРГЕНТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

***Захаров В.К.**, Бруякин М.А., Желудкова Е. А., Смирнов К. Н.*
Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
zheludkova.e.a@muctr.ru

Медная проволока с серебряным покрытием является одним из ключевых конструкционных материалов авиационной, телекоммуникационной и электронной промышленности. Сочетание высокой электрической проводимости и стойкости к окислению делает посеребрённую проволоку незаменимой в производстве бортовой авиационной проводки, высокочастотных кабелей и медицинской техники [1]. Традиционные технологии гальванического серебрения основаны на применении высококонцентрированных цианидных электролитов, однако нарастающие требования к экологической безопасности производства обусловливают необходимость разработки малоцианидных и бесцианидных альтернатив, обеспечивающих сопоставимое качество покрытий при снижении токсичности растворов. Одним из перспективных направлений является использование дицианоаргентатно-роданидной системы, в которой все цианид-ионы, выполняющие роль лигандов, связаны с серебром.

Было исследовано влияние концентрации роданида калия на катодный и анодный процессы в дицианоаргентатном электролите. В экспериментах использовался неподвижный рабочий электрод, однако перемешивание раствора проводилось с помощью магнитной мешалки. Получены катодные и анодные поляризационные кривые в диапазоне концентраций роданида калия от 50 до 250 г/л. На основании анализа полученных данных изучено влияние KSCN на процесс осаждения серебра из системы ($KAg(CN)_2$ – 80 г/л, K_2CO_3 – 25 г/л).

Растворимые серебряные аноды пассируются в процессе электроосаждения, что снижает рабочую плотность тока – основную характеристику электролитов для скоростного осаждения. Увеличение концентрации лиганда приводит к образованию свободного цианида, поэтому в систему вводятся роданид-ионы. Дополнительный лиганд связывается с ионами серебра в прианодной области, препятствуя образованию пассивной пленки. Данный механизм согласуется с результатами поляризационных исследований растворимого анода: во всем исследуемом диапазоне концентраций потенциал начала пассивации смещается в более положительную область с увеличением концентрации роданид ионов. Было обнаружено, что зависимость предельного катодного тока от концентрации KSCN проходит через максимум при концентрации 150 г/л. Это может быть связано с двойственным влиянием роданид ионов, при относительно малых концентрациях они только депассивируют анод, что повышает предельную анодную плотность тока, тем самым повышая и катодную плотность тока, но при достижении определенного количества роданид ионов система качественно меняется, роданид-ионы начинают конкурировать с цианид ионами настолько эффективно, что часть серебра осаждается из комплекса с роданидом, что негативно сказывается на рабочей плотности тока и качестве покрытий.

Проведённые исследования показали, что введение роданида калия в дицианоаргентатный электролит позволяет эффективно управлять анодным процессом за счёт локального комплексообразования в прианодной области, предотвращая пассивацию серебряных анодов без увеличения концентрации свободного цианида. Установлен оптимальный состав электрохимического осаждения серебра: $KAg(CN)_2$ – 80 г/л; KCNS – 150 г/л; K_2CO_3 – 25 г/л.

1. Беседин С. А. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов: учебное пособие для вузов / Беседин С. А., Гудин Н. В. [и др.]. – Москва: МИТХТ, 2015. – 248 с.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СЕРЕБРА ОТ ПОТУСКНЕНИЯ

Ковалева В.А., Сальманова А.Е., Абрашов А.А., Арбузова Д.М., Лактюшина Д.П., Дидык А.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Россия, Миусская пл., д.9;
e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Серебро и его сплавы широко используются в ювелирной промышленности, электротехнике и электронике благодаря своим уникальным свойствам: высокой электропроводности, отражательной способности и коррозионной стойкости в ряде сред. Однако серебро обладает существенным недостатком – оно подвержено потускнению при контакте с серосодержащими соединениями с образованием сульфида Ag_2S. Это ухудшает внешний вид изделий, снижает отражательную способность и увеличивает переходное электрическое сопротивление.

Традиционным методом защиты серебра и его сплавов от потускнения является хроматирование – формирование на поверхности тонкой пленки, содержащей соединения шестивалентного хрома (Cr^{6+}). Хроматные плёнки обладают рядом преимуществ: хорошая защитная способность, эффект самозалечивания, простота нанесения. Однако соединения Cr^{6+} являются канцерогеном и представляет серьёзную угрозу для здоровья человека и окружающей среды.

Настоящая работа посвящена разработке покрытий на основе соединений циркония для защиты серебра от потускнения.

Разработан состав цирконийсодержащего раствора, включающий гексафторциркониевую кислоту, нитрат никеля и парамолибдат аммония, с подбором оптимальных концентраций компонентов и условий осаждения. Установлено, что цирконийсодержащие покрытия могут наноситься как химическим, так и электрохимическим способами. Выявлены закономерности влияния параметров осаждения на толщину и защитные свойства покрытий.

Предложен механизм формирования цирконийсодержащих покрытий на серебряной основе.

Установлено, что оптимальной температурой при химическом осаждении покрытий является 60 °С (защитная способность осаждаемых покрытий 104 с). Для электрохимического осаждения оптимальной является температура 25 °С (защитная способность осаждаемых покрытий 220 с). При повышении температуры выше 60 °С электрохимически осаждённые образцы приобретали жёлтый оттенок с недопустимыми цветовыми отклонениями.

Полученные покрытия обладают высокими декоративными свойствами (изменение цветовых характеристик $\Delta E < 5$ ед.), обеспечивают значительное замедление сульфидного потускнения, сохраняют при этом отражательную способность.

Разработанные покрытия обладают более высокой термостойкостью по сравнению с хроматными аналогами, что расширяет область их применения.

Эллипсометрические измерения показали, что толщина покрытий варьируется от 100 до 160 нм в зависимости от состава раствора и способа нанесения.

Испытания в 0,05 г/л растворе Na_2S в течение 30 часов показали, что разработанные цирконийсодержащие покрытия значительно замедляют образование сульфида серебра по сравнению с необработанными образцами.

Установлено, что цирконийсодержащие плёнки не ухудшают паяемость серебра, что является критически важным для применения в электронной промышленности.

Разработанные процессы пассивации предназначены для защиты от коррозии серебряных изделий взамен высокотоксичных технологий хроматирования. Могут быть использованы в ювелирной, электронной промышленности.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ КАК ПРАКТИЧЕСКИЙ ШАГ К РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЮ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Колесников Е.А. [1], ***Колесников А.В.*** [2], ***Баканев В.В.*** [1], ***Довгальский В.П.*** [3]
[1] Акционерное общество «Акционерная компания «Туламашзавод»», г. Тула, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
[3]Общество с ограниченной ответственностью «Ритроник систем», г. Арзамас, Россия
sverchkov.ms@tulamash.ru

Аннотация. В условиях ужесточения экологического законодательства Российской Федерации и роста затрат на утилизацию опасных производственных отходов актуальной задачей становится разработка малоотходных технологий обработки сточных вод гальванических производств. Целью описываемой работы являлась разработка и промышленная апробация модернизированной схемы обезвреживания отработанного электролита химического никелирования, направленной на снижение экологической нагрузки, повышение безопасности труда и оптимизацию экономических показателей предприятия. В качестве объекта исследования использовались концентрированные стоки цеха гальваники АО «АК «Туламашзавод». Предложенный технологический регламент включает три последовательных этапа: щелочную нейтрализацию с применением коагулянта и катионного флокулянта, гравитационное разделение фаз с последующей фильтрацией, а также двухступенчатое вакуумное упаривание и кристаллизацию кубового остатка. Для реализации процесса были спроектированы и введены в эксплуатацию реактор периодического действия с автоматизированным контролем pH и ОВП, вакуум-выпариватель и вакуум-кристаллизатор из коррозионностойкой дуплексной стали SAF2507, а также системы автоматического пеногашения и локальной вытяжной вентиляции. Результаты промышленной эксплуатации (с 2018 г.) показали сокращение объёма жидких никельсодержащих отходов, подлежащих вывозу, приблизительно в 10 раз, полное соответствие действующим природоохранным нормативам и улучшение условий труда персонала. Экономический эффект в 2024 г. составил 700,3 тыс. руб. при переработке 48 634 л отработанного электролита. Разработанная технология демонстрирует высокую практическую значимость для модернизации гальванических производств в рамках концепции ресурсосбережения и устойчивого развития.

Ключевые слова: химическое никелирование; отработанный электролит; обезвреживание стоков; ресурсосбережение; вакуумное выпаривание; коагуляция-флокуляция; гальваническое производство.

Гальваническое производство относится к категории промышленных процессов с высоким потенциалом образования опасных жидких отходов, в частности отработанных электролитов, содержащих ионы тяжёлых металлов, восстановители и органические добавки [2]. Традиционная практика накопления и передачи таких стоков на утилизацию сторонним лицензированным организациям сопряжена с существенными логистическими издержками, рисками аварийных разливов, образованием аэрозолей в рабочей зоне и ростом административной нагрузки со стороны контролирующих органов [3]. В последние годы в Российской Федерации отмечается устойчивое ужесточение экологического законодательства [1], что стимулирует предприятия к поиску технологических решений, позволяющих минимизировать объём образующихся отходов, обеспечить их безопасную обработку на месте и частично возвращать ресурсы в производственный цикл в рамках концепции наилучших доступных технологий (НДТ) [4].

В данной работе представлена модернизированная технология обезвреживания отработанного электролита химического никелирования, разработанная и внедрённая на базе цеха гальваники АО «АК «Туламашзавод». Основной целью работы являлась разработка и промышленная апробация модернизированной схемы обезвреживания отработанного электролита химического никелирования, направленной на снижение экологической нагрузки, повышение безопасности труда и оптимизацию экономических показателей предприятия.

Объектом обезвреживания выступал отработанный электролит химического никелирования со следующим составом, г/л: сульфат никеля ($NiSO_4$) 18,0–21,3; ацетат натрия (CH_3COONa) 9,0–11,0; гипофосфит натрия (NaH_2PO_2) 7,3–8,7. Согласно отраслевому стандарту электролит является одноразовым и подлежит обезвреживанию после каждой садки.

Технология обезвреживания включает три последовательных этапа (табл. 1), основанные на общепринятых физико-химических методах очистки металлсодержащих стоков [3, 5].

Таблица 1.

Этапы обезвреживания отработанного электролита химического никелирования

Этап	**Цель**	**Метод, реагент**
Нейтрализация	Образование малорастворимых гидроксидов металлов	Добавление NaOH
Разделение фаз	Отделение твёрдой фазы от раствора	Отстаивание, декантация и фильтрация
Обезвоживание шламового осадка	Снижение влажности осадка, получение сухого концентрата	Выпаривание, кристаллизация

Общая схема процесса обезвреживания отработанного электролита химического никелирования приведена на рис. 1

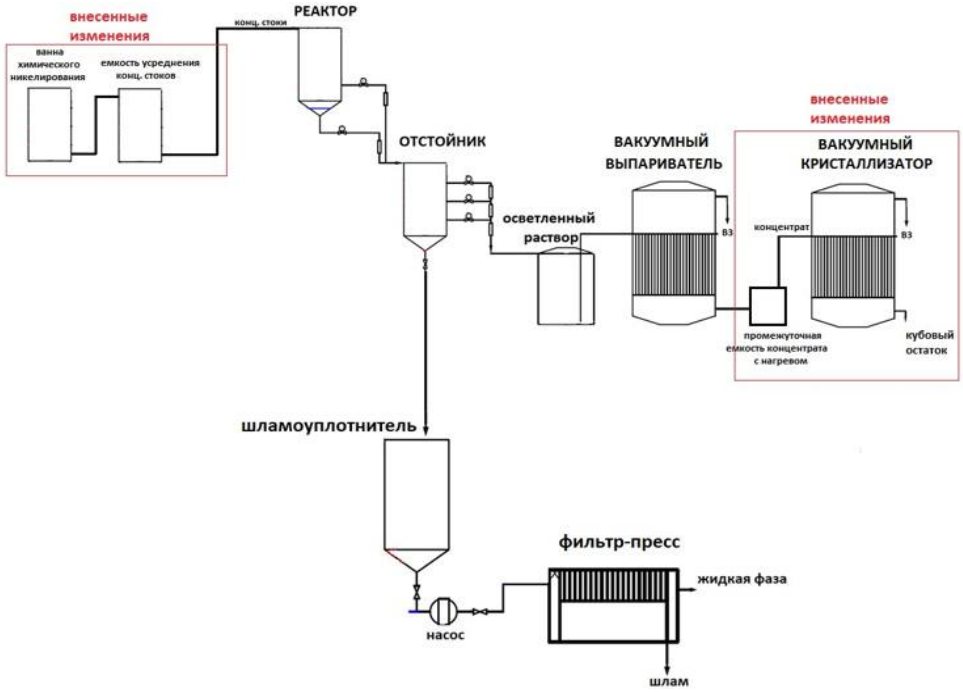


Рис. 1. Модернизированная схема процесса обезвреживания отработанного электролита химического никелирования

Процесс реализован в реакторе периодического действия (рис. 2, 3) объёмом 3,5 м³, оборудованном верхнеприводной мешалкой, воздушным барботером, дозирующими насосами и датчиками контроля pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). На этапе нейтрализации в реактор подаётся раствор NaOH совместно с 1 % раствором коагулянта ($FeCl_3$). При достижении pH 6,5–7,0 вводится 0,05 % раствор катионного флокулянта «Praestol 650 BC» на основе полиакриламида, что, согласно предварительным испытаниям и данным литературы [5], ускоряет агрегацию частиц и повышает степень осветления раствора. Смесь перемешивается в течение всего цикла обработки.

Рис. 2. Внешний вид реактора периодического действия для нейтрализации отработанного электролита химического никелирования

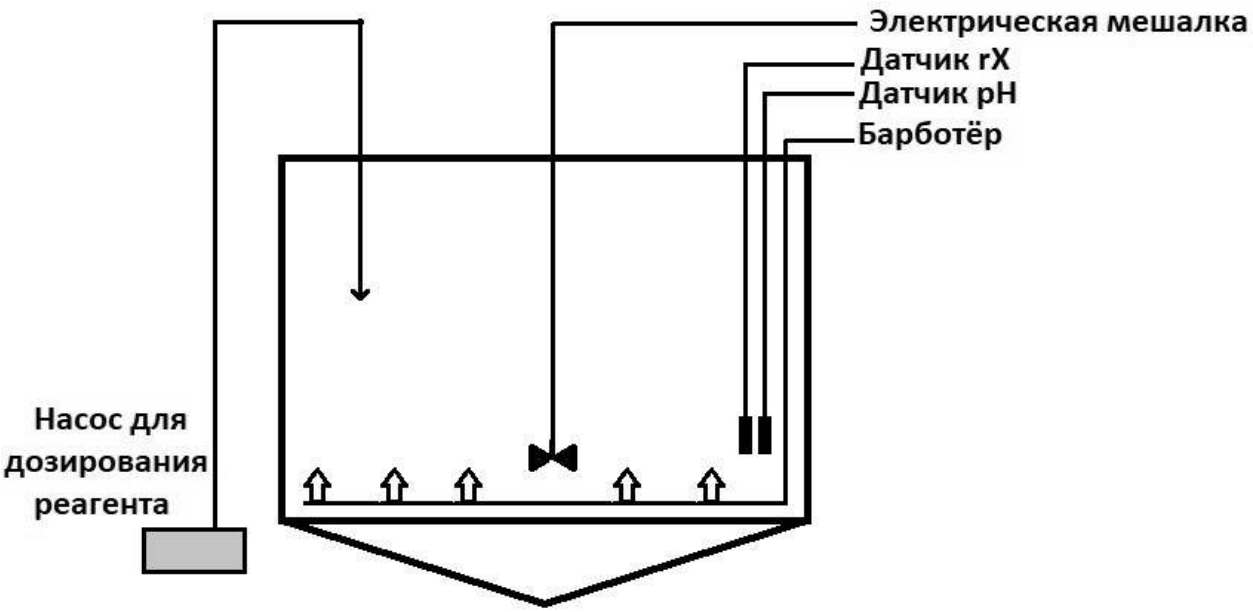


Рис. 3. Схема реактора периодического действия для нейтрализации отработанного электролита химического никелирования

Полученная суспензия поступает в отстойник для гравитационного разделения фаз. Осветлённый раствор декантируется и подаётся вакуумным насосом на двухступенчатое упаривание: сначала в вакуум-выпариватель до плотности 1,22–1,23 г/см³, затем в промежуточную термостатируемую ёмкость (рис. 5) и далее в вакуум-кристаллизаторы (рис. 4) для получения сухого концентрата. Конструкционные материалы выпарного оборудования выбраны с учётом высокой коррозионной активности среды (дуплексная сталь SAF2507) [5]. Для контроля уровня в камере кипения применены емкостно-частотные сигнализаторы уровня производства Baumer, устойчивые к высоким вязкостям и налипающим продуктам. В целях подавления пенообразования предусмотрена автоматическая система дозирования пеногасителя, управляемая по сигналу датчика пены. Обслуживание оборудования осуществляется при работе локальной вытяжной вентиляции.

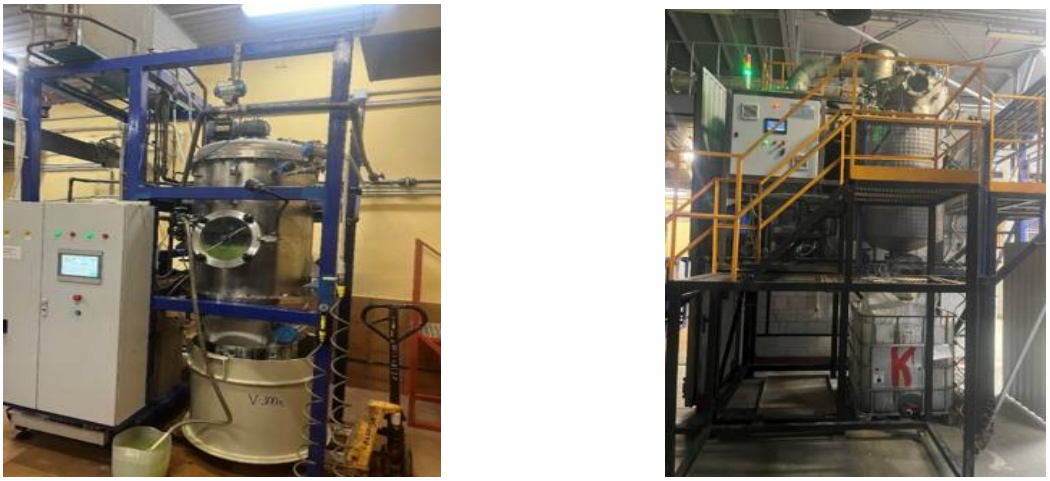


Рис.4. Вакуум-кристаллизаторы производства ООО «Шелл Евразия»(г. Москва)(слева), и вакуум-кристаллизатор производства ООО «Технологии» (г. Копейск, Челябинская область)(справа)

Рис.5. Термостатируемая ёмкость для раствора

Шламовый осадок из отстойника поступает в шламоуплотнитель, а затем на полуавтоматический фильтр-пресс. Обезвоженный шлам передаётся на утилизацию в лицензированную организацию, фильтрат возвращается в контур осветлённого раствора. Для обеспечения бесперебойности процесса спроектированы два вакуум-кристаллизатора с производительностью 30 и 50 л/ч по дистилляту, изготовленные разными производителями с учётом накопленного эксплуатационного опыта.

Промышленная реализация технологии была начата в 2018 году. По итогам модернизации достигнуты следующие результаты:

1. Сокращение объёма отходов. Объём кубового остатка, подлежащего вывозу на обезвреживание, уменьшился приблизительно в 10 раз за счёт глубокого упаривания и кристаллизации.
2. Возврат ресурсов в цикл. Образующийся конденсат используется для корректировки рабочих ванн и приготовления свежих электролитов, что снижает потребление технической воды и соответствует принципам замкнутого водооборота [3].
3. Экономический эффект. В 2024 году при переработке 48 634 л отработанного электролита экономия предприятия составила 700,3 тыс. руб. (снижение затрат на логистику и утилизацию).
4. Безопасность и соответствие нормативам. Исключены ручные операции по переливу концентрированных стоков, минимизировано образование аэрозолей, обеспечено стабильное соответствие требованиям Роспотребнадзора и природоохранного законодательства [1].

Оба вакуумных кристаллизатора показали стабильную работу при заданных технологических параметрах. Различия в системах нагрева и конструктивном исполнении позволили оптимизировать режимы эксплуатации и обеспечить технологическое дублирование.

Предложенная схема обезвреживания отработанного электролита химического никелирования демонстрирует существенные преимущества по сравнению с традиционной практикой централизованного обезвреживания [3]. Ключевым фактором эффективности является комбинация химико-физических методов разделения (коагуляция-флокуляция, седиментация, фильтрация) с энергосберегающим вакуумным упариванием, что позволяет минимизировать объём жидкой фазы и изолировать металлы в форме стабильного шлама [5]. Использование коррозионностойких материалов и автоматизированных систем контроля

(pH, ОВП, уровень, пенообразование) обеспечивает стабильность процесса и снижает риски аварийных ситуаций.

С экономической точки зрения капитальные затраты на внедрение оборудования окупаются за счёт снижения платы за размещение отходов, сокращения транспортных расходов и отсутствия штрафных санкций. Возврат конденсата в технологический цикл дополнительно снижает себестоимость продукции. Тем не менее, технология требует квалифицированного обслуживания, регулярной проверки дозирующих систем и контроля степени загрязнения фильтровальных элементов.

Промышленная эксплуатация с 2018 года подтвердила высокую техническую надёжность, экологическую безопасность и экономическую целесообразность предлагаемого решения. Сокращение объёма вывозимых никельсодержащих отходов в ~10 раз, возврат конденсата в производственный цикл и ежегодная экономия порядка 700 тыс. руб. (по данным 2024 г.) свидетельствуют о значительном ресурсосберегающем потенциале технологии.

Разработанная технологическая схема может быть адаптирована для других гальванических процессов, сопровождающихся образованием концентрированных металлсодержащих стоков, при условии корректировки параметров нейтрализации и выбора соответствующих конструкционных материалов [2, 5].

Литература

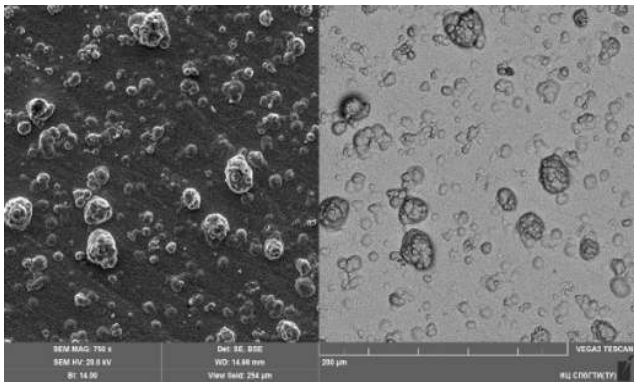
1. ГОСТ 17.1.3.07–2020. Правила охраны поверхностных вод. Требования к составу и свойствам сточных вод. – М.: Стандартинформ, 2020.
2. Справочник по гальванотехнике / Под ред. В.И. Лашко. – 4-е изд. – М.: Машиностроение, 2018. – 624 с.
3. Иванов В.Н., Петров А.С. Малоотходные технологии обработки сточных вод машиностроительных предприятий // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 4. – С. 42–49.
4. ИТС НДТ 36-2017 Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов: Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2017 года № 2842: введен впервые: дата введения 01.07.2018 / разработан технической рабочей группой "Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов" (ТРГ 36) // Кодекс : справочная система – 237 с.
5. Технология очистки промышленных стоков: учеб. пособие / К.Л. Сидоров, М.А. Кузнецов. – СПб.: Политехника, 2020. – 310 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ЧАСТИЦАМИ НАНООКСИДА ТИТАНА

Крутилин В.Е.*, *Бобров М.Н.*, *Печенкина Е.С.
Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт
(Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия
kvasiliy2004@yandex.ru

Среди всех видов гальванических покрытий никелевые занимают одно их доминирующих положений, составляя приблизительно 40 - 50 % от общего объёма электрохимически осаждаемых металлов. Широкие возможности модификации структуры никелевых покрытий обусловливают устойчивое стремление специалистов в области композиционных покрытий (КЭП) использовать высокодисперсные (включая наноразмерные) материалы в качестве упрочняющей фазы [1].

Целью настоящей работы являлось изучение морфологии и функциональных свойств никелевых покрытий, соосаждаемых с частицами нанооксида титана (TiO_2) размером 30 – 50 нм. Осаждение никелевых КЭП проводили из стандартного сульфатно-хлоридного электролита никелирования состава по ГОСТ 9.305-84 в отсутствии поверхностно-активных веществ. Экспериментально установлено, что наилучшее качество покрытий наблюдается в диапазоне концентраций частиц нанооксида титана в электролите 0,5 – 2,5 г/л. Увеличение концентрации дисперсных частиц в электролите приводит к существенному изменению морфологии поверхности. Формируемая структура (морфология) осадка была оценена с использованием метода сканирующей электронной микроскопии, типовое изображение поверхности представлено на рисунке 1.



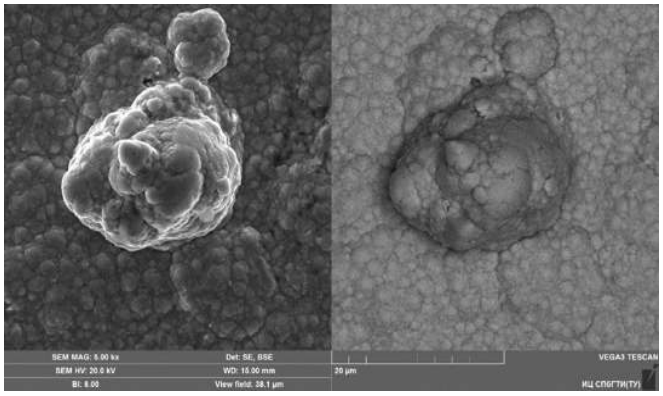


Рисунок 1 - Микрофотографии поверхности КЭП с содержанием частиц нанооксида титана

Оценка микротвердости полученных КЭП показала увеличение показателя с 1,86 Гпа для чистого никелевого покрытия до 15,95 Гпа для покрытия, полученного из электролита с содержанием частиц TiO_2 2,5 г/л. Пористость никелевого покрытия, модифицированного частицами нанооксида титана, снижается ориентировочно в 6 раз, по сравнению с чистым никелевым покрытием.

Список литературы:

1 Десяткова, Г. И. Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля / Г. И. Десяткова, Л. М. Ягодкина, И. Е. Савочкина, Г. В. Халдеев // Защита металов. – 2002. - №5. – С. 525-529.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС МОДИФИКАЦИИ МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ЕЙ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ

Лямина В.К., Абрашов А.А., Айвазян А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Россия, Миусская пл., д.9;
e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Супергидрофобные покрытия являются одним из способов защиты металлов от агрессивной окружающей среды. Основной идеей получения таких покрытий является создание на поверхности требуемой полимодальной шероховатости и дальнейшая ее гидрофобизация. При этом к недостаткам таких покрытий можно отнести невысокие механическую и свето-стойкость.

В настоящей работе исследованы закономерности электрохимической модификации медной поверхности и определение оптимальных условий формирования покрытий с супергидрофобными свойствами.

Установлено, что анодное оксидирование меди в растворах NaOH с последующей гидрофобизацией в системе ДМСО–вода (7:1) с 3 г/л стеариновой кислоты позволяет получить устойчивые супергидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания до 170-174°.

Показано, что супергидрофобные свойства обеспечиваются формированием полимодальной игольчатой структуры $Cu(OH)_2/CuO$: при оптимальных режимах на поверхности образуются плотные «кисти» тонких игл, создающие развитую микро- и наношероховатость и удерживающие воздушный слой. Изменение температуры анодирования влияет и на цвет (от коричневого до чёрного), и на угол смачивания: максимальные углы достигаются при ≈20 °C, тогда как при 30 °C образцы становятся чёрными, сохраняя при этом угол смачивания ≈ 165°.

Определены оптимальные параметры формирования полимодального рельефа на меди: концентрация NaOH 1,5-2 моль/л, i_a 1,25-2 мА/см², продолжительность анодирования 15-17 мин, термообработка при 180 °C в течение 10-20 мин и последующая гидрофобизация не менее 30 мин. При отклонении от этих режимов (низкая/высокая плотность тока, концентрация щёлочи или продолжительность анодирования) рельеф становится недостаточно развитым, что приводит к снижению краевого угла смачивания.

Установлено, что супергидрофобность полимодальной шероховатой поверхности меди обеспечивается при следующих параметрах: для модальности первого уровня Ра = 0,8–10 мкм и РРс = 40–500 $см^{-1}$; для модальности второго уровня – РРс = (2-10) $мкм^{-1}$.

Испытания на светостойкость показали, что в течение 850 часов супергидрофобность сохраняется для всех испытуемых образцов, краевой угол снижается незначительно (до 161-163°), коэффициент поглощения солнечного излучения изменяется слабо.

Коррозионные испытания показали, что наиболее стабильное по краевому углу смачивания покрытие можно получить в 1,5М NaOH, супергидрофобность сохраняется до 336 ч. Защищённость меди от коррозии сохраняется вплоть до 700-750 ч, что указывает на высокую барьерную способность оксидно‑органического слоя даже после частичной потери супергидрофобности.

Испытании на износостойкость на орбитальном шейкере показали, что образцы, сформированные при анодировании в 1,5-2М NaOH, сохраняют супергидрофобность в течение 38 часов испытаний.

Испытания на самоочищение показали, что полученные покрытия эффективно удаляют сухие загрязнения как под действием скатывающихся капель, так и при погружении в загрязнённую воду. Дополнительно зафиксированы эффект зеркала (устойчивая воздушная плёнка), отскок струи воды и практически нулевая адгезия капли к поверхности, что подтверждает реализацию состояния Касси–Бакстера и высокий потенциал использования данных покрытий в качестве защитных и самоочищающихся.

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2, СФОРМИРОВАННЫХ НА Mg-REE СПЛАВЕ С LPSO-ФАЗОЙ

Полунина А.О., Полунин А.В., Криштал М.М.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
a.cheretaeva@tltsu.ru

Современная тенденция на использование растворимых магниевых сплавов становится движущей силой их развития. «Распадающаяся» магниевая арматура, применяемая в нефтегазовой и горнодобывающей отраслях, должна обладать высокой механической прочностью, но полностью растворяться в скважинных жидкостях после выполнения своей функции в течение заданного времени [1].

Привлекательным кандидатом для решения данных задач с точки зрения механических характеристик могут служить магниевые сплавы (МС) с LPSO-фазой (long-period stacking-ordered phase), однако низкая коррозионная стойкость ограничивает их широкое применение.

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) является перспективным методом модифицирования поверхности МС для придания высоких антикоррозионных свойств и обеспечения требуемого срока службы изделий. Однако выходящая на поверхность сплава LPSO-фаза приводит к формированию дефектных и неоднородных покрытий, поэтому для улучшения их защитных функций применялась добавка в электролит нерастворимых наноразмерных частиц (НЧ) SiO_2 как модификатора.

Цель работы – исследовать влияние дисперсной фазы на базе НЧ SiO_2 в электролите на антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых ПЭО на магниевом сплаве системы Mg–7,0Y–2,8Zn–2,0Nd–0,5Yb–0,3Zr с LPSO-фазой.

ПЭО магниевых образцов проводили на переменном токе в импульсном биполярном режиме: плотность тока j = 10 А/дм^2, коэффициент заполнения – 35%, j_K/j_A = 0,5, частота импульсов f = 250 Гц, длительность – 12 минут. Базовый оксидный слой был получен в электролите на основе KOH, Na_2HPO_4, NaF и $NaAlO_2$. Высокодисперсные электролиты готовили путем добавления в базовый электролит НЧ SiO_2 (APS ~48 нм) в концентрации от 1 до 5 г/л.

Оценку кратковременных коррозионных свойств проводили электрохимическими методами: потенциодинамической поляризации (ПДП) и импедансной спектроскопии (ЭИС). Для исследования длительной коррозионной стойкости образцы выдерживались в течение 14 суток в 3,5 масс.% NaCl при 295±1 К. Сравнение защитных свойств проводилось путем измерения модуля импеданса ($|Z|_{f=0,01\ Гц}$) образцов с покрытиями после 1, 3, 7 и 14 суток непрерывной выдержки в коррозионной среде.

Установлено, что базовый оксидный слой более чем на 3 порядка снижает кратковременную скорость коррозии Mg–REE сплава в 3,5 масс.% NaCl (таблица 1).

Добавление НЧ SiO_2 приводит к дополнительному снижению i_{corr} от ~4 до ~16 раз. Экстремум (максимум) коррозионной стойкости образцов после 1 часа выдержки в коррозионной среде лежит в диапазоне концентрации добавки 2 г/л – SiO_2(2), для которой рост поляризационного сопротивления и модуля импеданса относительно базового варианта составил ~8,5 и ~16 раз, соответственно. Для данного образца отмечается значительное снижение эффективной сквозной пористости (P_{eff}) [2], что затрудняет доступ электролита через поры покрытия к подложке.

Длительные коррозионные испытания показали, что базовому (Б) и модифицированным вариантам оксидных слоев SiO_2(1) и SiO_2(2) на Mg–REE (LPSO) сплаве наиболее сильное снижение модуля импеданса присуще в первые сутки нахождения образцов в коррозионной среде (рис. 1). Для средних и высоких концентраций НЧ SiO_2 (3–5 г/л) наблюдается обратная тенденция, в течение 1–3 суток выдержки в коррозионной среде

$|Z|_{f=0.01Гц}$ оксидных слоев возрастает по сравнению с начальным состоянием до ~8–10 МОм·см^2 и сохраняет более высокие значения до ~7 суток нахождения в среде.

Таблица 1. Кратковременные коррозионные*) свойства оксидных слоев, сформированных ПЭО на Mg–REE (LPSO) сплаве

Образец	i_{corr}, нА/см^2	E_{corr}, В	R_p, МОм·см^2	P_{eff}, %	$\|Z\|_{f=0,01\ Гц}$, МОм·см^2
Сплав	$(60±8)·10^3$	–1,57±0,03	$(0,4±0,1)·10^{-3}$	–	$(0,4±0,1)·10^{-3}$
Б	14,4±3,7	–1,52±0,05	1,9±0,5	0,043±0,012	3,3±1,9
SiO_2(1)	2,4±1,2	–1,45±0,04	16,2±8,3	0,007±0,002	10,5±5,5
SiO_2(2)	0,9±0,5	–1,44±0,02	90,8±30,6	0,003±0,001	53,9±29,2
SiO_2(3)	3,8±0,7	–1,46±0,05	8,4±3,3	0,008±0,004	6,3±2,4
SiO_2(4)	3,7±1,0	–1,48±0,03	8,2±0,8	0,013±0,006	5,4±1,5
SiO_2(5)	2,7±1,1	–1,41±0,02	8,9±3,9	0,008±0,002	4,2±0,7

*) $i_{corr.}$, нА/см^2 – плотность тока коррозии; $E_{corr.}$, В – потенциал коррозии; R_p, МОм·см^2 – поляризационное сопротивление; P_{eff}, % – эффективная сквозная пористость слоя; $|Z|$, МОм·см^2 – модуль импеданса (комплексное сопротивление слоя при частоте f=0,01Гц).

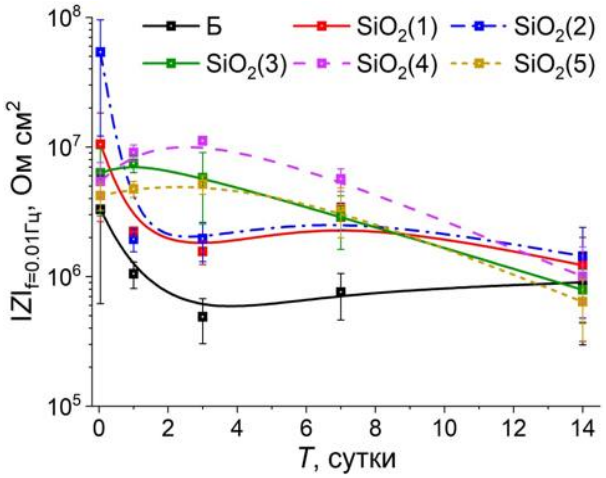


Рис. 1. Эволюция модуля импеданса базового и оксидных слоев с добавкой НЧ SiO_2 на Mg–REE (LPSO) сплаве при выдержке образцов в среде 3,5 масс.% NaCl

Вероятной причиной улучшения защитных свойств покрытий, сформированных при концентрации дисперсной фазы 3–5 г/л, при длительной выдержке является «разбухание» внутреннего слоя модифицированного покрытия, и, как следствие, закупорка пор и разрядных каналов, что создает дополнительный барьер для доступа коррозионной среды к подложке. Данный эффект отмечается для оксидных слоев с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы (30–35 об.%).

После 7-ми суток непрерывной выдержки образцы SiO_2(3)–SiO_2(5) проявляют склонность к более быстрой деградации в коррозионной среде, по сравнению с базовым слоем и при добавке низких концентраций НЧ SiO_2. Таким образом, для данных оксидных слоев характерен двухстадийный механизм коррозионной стойкости – повышенное сопротивление на начальном этапе выдержки в коррозионной среде (1 неделя) и более активная последующая деградация.

1. Lei Zhao, Timothy Ryan Dunne, Jiaxiang Ren and Peng Cheng // Magnesium Alloys - Processing, Potential and Applications. 2023. IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.110618.
2. A.O. Cheretaeva, P.A. Glukhov, M.R. Shafeev et.al // Chim. Techno Acta. 2023. V. 10. Iss. 2. Article 202310212. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.2.12.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда, проект № 25-19-00498.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА Mg-RE СПЛАВЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ h-BN

Полунина А.О., Шафеев М.Р., Боргардт Е.Д., Полунин А.В., Криштал М.М.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
a.cheretaeva@tltsu.ru

Развитие технологий дизайна магниевых сплавов (МС) позволило существенно расширить сферы их применения. К настоящему моменту МС перестали рассматриваться как, преимущественно, материалы для авиационных и аэрокосмических приложений, а стали активно внедряться в медицинских приложениях (различные имплантируемые изделия), потребительском сегменте устройств и товаров (велосипеды, ноутбуки, мобильные телефоны и др.), а также в машиностроении и двигателестроении. В частности, одним из последних трендов стало применение МС в качестве материалов теплонагруженных деталей поршневых двигателей внутреннего сгорания – поршней, блоков цилиндров и других – вместо традиционных алюминиевых сплавов. Для этого пришлось разработать группу высокопрочных и, главное, пожаробезопасных сплавов, способных работать в условиях одновременного воздействия высоких температур, механических циклических нагрузок и агрессивного трибокоррозионного воздействия. Достижение высоких механических характеристик и свойства пожаробезопасности потребовало существенного усложнения химического состава сплава (введение в состав редкоземельных элементов, формирование LPSO-структуры и тд), но не позволило обеспечить желаемые износостойкость и коррозионную стойкость МС, что обусловливает необходимость применения методов инженерии поверхности для обеспечения всего комплекса свойств.

Одним из наиболее технологичных и высокопроизводительных методов поверхностного модифицирования МС является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО), которое позволяет сформировать конверсионное керамическое покрытие на основе оксида магния и других соединений. Однако сложная структура пожаробезопасных МС с LPSO-фазой существенно осложняет реализацию технологии ПЭО для этих материалов и требует ее адаптации, в частности, путем применения электролитов-суспензий с дисперсными частицами, которые внедряются в оксидный слой и существенно улучшают его функциональные свойства, нивелируя наследственную химическую неоднородность и анизотропность свойств покрытия. В данной работе в качестве функционального вещества-модификатора применялся наноразмерный (средний размер наночастиц (НЧ) ~70 нм) гексагональный нитрид бора h-BN («белый графит»), который известен как высокоэффективный модификатор трения.

Цель работы – изучить влияние дисперсной фазы электролита в виде НЧ h-BN на характеристики оксидных слоев, формируемых ПЭО на пожаробезопасном сплаве Mg–7.04Y–3.0Zn–2.0Nd–0.5Yb–0.23Zr (Патент РФ № 2781338) с LPSO-фазой (Mg-LPSO).

ПЭО выполняли в анодно-катодном режиме при частоте формовочных импульсов 250 Гц в течение 12 минут при постоянной плотности тока 10 А/дм^2 в водном растворе KOH, Na_2HPO_4, NaF и $NaAlO_2$ (базовый электролит). В базовый электролит добавляли НЧ h-BN в концентрации 1–5 г/л с шагом 1 г/л (далее в табл. 1 в скобках указана концентрация добавки НЧ h-BN в электролит). У всех полученных оксидных покрытий оценивали толщину, микротвердость адгезионную прочность и комплекс антикоррозионных свойств (в растворе 3,5 масс.% NaCl). Эксперименты показали, что Mg-LPSO сплав обладает посредственной коррозионной стойкостью – плотность тока коррозии, поляризационное сопротивление и модуль импеданса составили ~60 мкА/см^2; ~0,4 кОм·см^2 и ~0,4 кОм·см^2, соответственно (таблица 1). ПЭО в базовом электролите позволило получить оксидный слой средней толщиной ~35 мкм с микротвердостью ~610 МПа и удельной адгезионной прочностью ~1,16 Н/мкм; средние плотность тока коррозии, поляризационное сопротивление и модуль

импеданса для базового покрытия составили ~14,4 нА/см^2, ~1,9 МОм·см^2 и 3,3±1,6 МОм·см^2, соответственно, что на порядки превосходит характеристики необработанного сплава.

Введение в электролит НЧ h-BN в концентрациях 1–3 г/л позволило при неизменных электротехнических параметрах процесса ПЭО достигнуть средних толщин на уровне ~43–48 мкм, то есть поднять производительность обработки на ~22–37% (таблица 1). При этом у покрытий, полученных при добавках 1 и 2 г/л НЧ h-BN зафиксирована микротвердость на уровне ~810 МПа и ~750 МПа против ~640 МПа у базового покрытия. Удельная критическая нагрузка полного разрушения при этом незначительно снизилась, что связано, главным образом, с существенным приростом толщин покрытий. При этом достигнуто снижение плотностей токов коррозии в ~3,3–4 раза относительно базового покрытия – до величин ~3,6–4,3 нА/см^2 (табл. 1). Поляризационные сопротивления и модули импеданса данной группы покрытий также выросли в ~5,5–10 раз и ~2,5–4 раза, соответственно (табл. 1). При дальнейшем же повышении концентрации частиц h-BN в электролите наблюдается снижение свойств покрытий до уровня базового оксидного слоя, а толщина образца покрытия, полученного при добавке НЧ h-BN 5 г/л, составила ~24 мкм, то есть в ~1,5 раза меньше, чем у базового слоя.

Таблица 1. Механические и антикоррозионные свойства*) оксидных покрытий, сформированных ПЭО на пожаробезопасном сплаве Mg–7.04Y–3.0Zn–2.0Nd–0.5Yb–0.23Zr

Образец	T, мкм	$HV_{0.01}$, МПа	F_C, Н/мкм	i_{corr}, нА/см^2	R_p, МОм·см^2	$\|Z\|_{f=0,01\ Гц}$, МОм·см^2
Сплав Mg-LPSO	–	72±1 (НВ)	–	$(60±8)\cdot10^3$	$(0,4±0,1)\cdot10^{-3}$	$(0,4±0,1)\cdot10^{-3}$
ПЭО	35,1±2,3	637±109	1,16±0,09	14,4±3,7	1,9±0,5	3,3±1,6
ПЭО-h-BN(1)	44,5±3,6	808±50	0,87±0,08	3,6±2,1	19,6±7,9	13,2±3,9
ПЭО-h-BN(2)	43,0±3,5	747±36	0,90±0,09	3,7±0,6	12,0±2,0	8,4±1,4
ПЭО-h-BN(3)	47,9±4,2	641±35	0,86±0,09	4,3±2,1	10,5±3,3	9,1±3,5
ПЭО-h-BN(4)	33,0±2,2	670±82	1,27±0,11	12,6±7,3	7,8±4,1	5,7±2,8
ПЭО-h-BN(5)	24,3±2,1	593±75	1,38±0,16	14,6±9,1	4,4±2,1	3,6±1,7

*) T, мкм – средняя толщина покрытия; $HV_{0.1}$, МПа – микротвердость покрытия; F_C, Н/мкм – приведенная к толщине слоя критическая нагрузка полного разрушения оксидного слоя при скретч-тестировании (удельная адгезионная прочность); i_{corr}, нА/см^2 – плотность тока коррозии; R_p, МОм·см^2 – поляризационное сопротивление; $|Z|_{f=0,01\ Гц}$, МОм·см^2 – модуль импеданса (комплексное сопротивление слоя при частоте f=0,01Гц).

Проведенные эксперименты показали, что модифицирование оксидного покрытия на пожаробезопасном Mg-LPSO сплаве наночастицами h-BN в диапазоне концентраций добавки частиц в электролит 1–3 г/л позволяет существенно повысить микротвердость покрытий, а также кратно, вплоть до порядка, улучшить их антикоррозионные свойства. Данные результаты показывают перспективность выбранного подхода и дают основания продолжать дальнейшие длительные коррозионные и трибологические, а также трибокоррозионные испытания опытных образцов покрытий на магниевых пожаробезопасных сплавах сложных структуры и состава.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FEMR-2026-0003

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

***Рачко С.Ю.*, Кузьмин В.П., Рубан Е.А.**
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
stepan.rachko@mail.ru

Углеродные материалы широко применяются в качестве основы электродов электрохимических устройств (ЭУ) генерации, накопления и преобразования водородного топлива, но имеют ряд отрицательных характеристик: низкие электропроводность и электрокаталитическая активность для реакций выделения водорода и кислорода, малые значения электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и др. [1].

Перспективными подходами модификации электродов являются методы нанесения покрытий на основе переходных металлов, обладающих химической инертностью, высокой электропроводностью и проявляющих каталитические свойства. Химическое газофазное осаждение (ХГО) покрытий системы W-C интересно для подобных применений [2].

В работе были исследованы морфология, элементный и фазовый составы полученных WC_{1-x} электродов методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопией и рентгеностуктурным фазовым анализом. Изменение ЭХАП от продолжительности протекания ХГО было изучено с помощью определения емкостей двойного электрического слоя электродов, рассчитанных из циклических вольтамперограмм.

Модификация поверхности углеродной бумаги карбидом вольфрама WC_{1-x} позволяет регулировать проницаемость электролитов ЭУ через электрод за счет подбора режима осаждения (рисунок 1) и улучшает ЭХАП с максимальным значением при 10 минутах проведения процесса осаждения (рисунок 2).

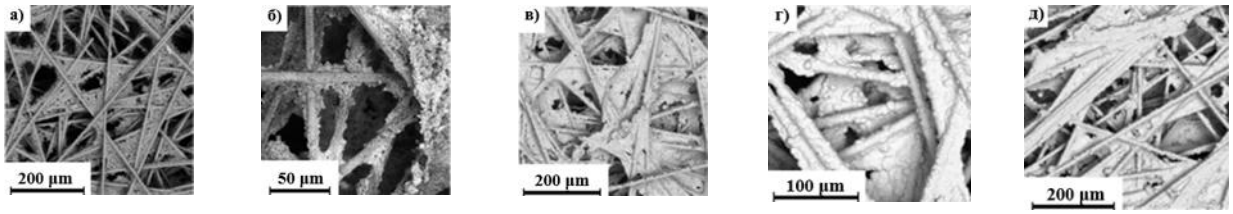


Рисунок 1 – Эволюция морфологии поверхности УБ с WC_{1-x} в зависимости от времени осаждения: а) 0; б) 5; в) 10; г) 30; д) 60 мин

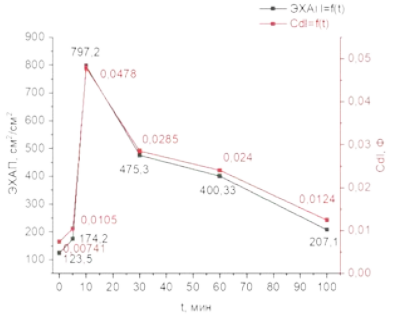


Рисунок 2 – Зависимость емкости ДЭС и ЭХАП электродов WC_{1-x} на УБ от времени осаждения

Список используемой литературы:

[1] Liu Y. et al. Recent progress on insights into surface and interface modification of carbon electrodes and their enhancing mechanism of flow battery performance //Nano Research. – 2025.

[2] 61. Hara Y., Minami N., Itagaki H. Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation //Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 323. – P. 86-93.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 125012200581-1).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНЫХ БИООБЪЕКТОВ

Тазина Т.В.[1], Волков С.С.[2]

[1]Рязанский государственный медицинский университет, Россия, г. Рязань.
[2]Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия
tazina @ inbox.ru

Целью данной работы являлось моделирование электродвижущих сил по зкономерностям химических процессов и электронно-ионных взаимодействий в биожидкостях, в мягких и твердых тканях, а также в искусственных растворах электролитов на примере электрических процессов в неорганических конденсированных средах. При этом для выяснения общих закономерностей для конденсированных сред наиболее простыми и доступными системами являются элементарные растворы и монокристаллы металлов с электронной подсистемой. Главной проблемой при изучении всех электрических процессов является определение источника электродвижущей силы и её природы. Очевидно и известно, что в живых организмаах непрерывно происходят сложные и многообразные электрические процессы. По их закономерностям проводят раннюю диагностику заболеваний, разрабатывают способы их лечения и профилактики, например, как уже распространенный метод электропунктуры. Методы лечения токами высокой частоты указывают что живой организм может быть приемником таких излучений, а следовательно и их источником, неизбежно содержащим информацию об излучателе. В существенной мере развивается применение в лечебных целях стационарных магнитных и магнитодинамических полей, взаимодействующих с электрическими токами. Быстродействующей нервной системе человека имеется технический аналог передачи электрических сигналов по проводникам. На примере проводников известно, что передача электрических сигналов со скоростью электромагнитных процессов (со скоростью света) можно только в средах со свободными электронами, т.е. в электронных проводниках. Анализ электромагнитного состояния живого организма показывает, что в активной форме проявлются все пять видов электромагнитных взаимодействий. В предположении наличия свободных электронов в человеческом организме в целом, наиболее вероятным источником электродвижущей силы в живых организмах могут быть автономные системы свободных электронов с разными энергиями связи в различных биофазовых образованиях живых тканей. Такими системами являются живые клетки, содержащие многие миллионы атомов. Независимость, точнее автономность и длительность существования клеток указывает на их сверхпроводящее состояние с количеством свободных электронов, соразмерном количеству атомов в клетке. Такое наиболее вероятное состояние образуют молекулярные электронные орбитали обобществленных электронов атомов клетки. Системой управления электрическими токами являются их оболочки с известными уже селективно проводящими управлямыми ионно-мембранными свойствами. Электронные взаимодействия между клетками могут осуществляться с помощью токов смещения и реализоваться в виде емкостных токов подобно затворно-истоковым токам в полевых транзисторах. Электродвижущей силой в таких системах является сила электрического поля, возникающего на границе раздела двух сред с разными энергиями связи свободных электронов. Традиционно считается, что электродвижущая сила есть электростатическое напряжение, создаваемое электрическими зарядами на клеммах источника. Эксперименты по приведению в контакт разнородных металлов (с разной работой выхода) и растворов при формировании между ими большой электрической емкости позволяют наблюдать электрическими приборами за эакономерностями протекания электрического тока из металла с малой энергией связи свободных электронов в металл с большой энергией связи электронов. В таких системах электрический ток протекает между электрически нейтральными материалами, а создаваемая током заряженность противодействует току. Регуляторами токов и зарядов являются ионы металлов.

1. Волков С.С., Пузевич Н.Л., Николин С.В. Физические основы образования гальванического электричества : монография. – Рязань: РВВДКУ, 2016. – 3141 с

2. Аристархова А.А., Волков С.С., Николин С.В., Кочуров А.А. Экспериментальное исследование процесса образования контактной разности потенциалов. // Вестник РГРТА, 2000. Вып.7. С.99-101. УДК 621.387.132.

3. Волков С.С., Бисярин Н.Н., Ивлева Л.А., Китаева Т.И., Николин С.В., Саблин В.А., Пузевич Н.Л. Физический механизм образования электрического тока. // Вестник РГРТУ. – 2012. – Вып.39. – №1.– Ч.1. – С.78-86.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СПЛАВА Ti6Al4V АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ И МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Тамбовская М.И.[1], Залетова А.А.[1], Гапонов В.А. [1], Боровская А.А.[2], Карпова А.Ю.[2], Смирнова Н.С.[2], Кусманов С.А.[1,2], Григорьев С.Н.[1]

[1]Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

[2]Костромской государственный университет, Кострома, Россия

tambovskayamariah@yandex.ru

Изучена эффективность комбинирования электролитно-плазменного полирования (ЭПП) и микродугового оксидирования (МДО) поверхности образцов из титанового сплава Ti6Al4V, изготовленных с помощью технологии селективного лазерного плавления (СЛП). Печать образцов производилась на 3D принтере Farsoon FS121M. Данный 3D принтер оснащен Nd:YAG-лазером мощностью 500 Вт с длиной волны 1064 нм, диаметром лазерного луча 50 мкм и цифровой системой сканирования. Для изготовления цилиндрических образцов высотой 15 и диаметром 10 мм использовался мелкодисперсный порошок с заявленным гранулометрическим составом 20–63 мкм.

ЭПП СЛП-образцов из титанового сплава проводилось в течение 20 мин в водном растворе фторида аммония (4 мас.%) температурой 90 °С при напряжении 300 В. Синтез МДО-покрытия на поверхности образцов до и после ЭПП осуществлялся в течение 45 мин в растворе электролита, содержащем гидроксид калия (2 г/л) и алюминат натрия (17 г/л), в анодно-катодном режиме при суммарной плотности тока 20 А/дм^2.

ЭПП СЛП-образцов из титанового сплава Ti6Al4V снижает коэффициент трения на 30 % относительно необработанного образца, а убыль массы при трении на 47 %. МДО обеспечивает аналогичное в пределах погрешности снижение коэффициента трения, а убыль массы при трении снижается на 53 % относительно исходного необработанного образца. Наилучшие результаты получены в случае комбинированной обработки, сочетающей полирование с последующим МДО. Потери массы при трении после комбинированной обработки снижаются на 57 %, а коэффициент трения на 35 %. Вид нарушения фрикционного контакта при трении для образцов после ЭПП, МДО и ЭПП с МДО меняется с микрорезания (необработанный материал) на более мягкий – пластическое оттеснение.

Таблица. Характеристики и свойства поверхности SLM-образцов из титанового сплава Ti6Al4V без модифицирующей обработки, после ЭПП, МДО и комплексной обработки, заключающейся в ЭПП и последующем МДО

Характеристики	Без обработки	ЭПП	МДО	ЭПП+МДО
μ	0.789	0.556	0.552	0.512
Дm, мг	15.20	8.00	7.2	6.5
A_r, (мкм^2)	105	74	80	66
r, мкм	14	38	28	37
h/r	0.29	0.067	0.063	0.055
h, мкм	4.06	2.55	1.76	2.04
Д	0.798	0.504	0.599	0.574
Кр	23	19	14	20

Обозначения: м – коэффициент трения; Д*m* – убыль массы при трении; A_r – фактическая площадь контакта; *r* – средний радиус закругления выступов шероховатости; *h* – величина абсолютного внедрения образца в контртело; *h/r* – относительное внедрение образца в поверхность контртела; Д – критерий Крагельского-Комбалова; *Кр* –критерий Гринвуда-Вильямсона

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFS-2025-0006)

ПРИМЕНИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 316L АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Тамбовская М.И.[1], Кусманова И.А.[1], Гапонов В.А. [1], Ивкова Л.Г.[2], Кашина А.В.[2], Демидов С.Н.[2], Мухачева Т.Л.[1,2], Григорьев С.Н.

[1]Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

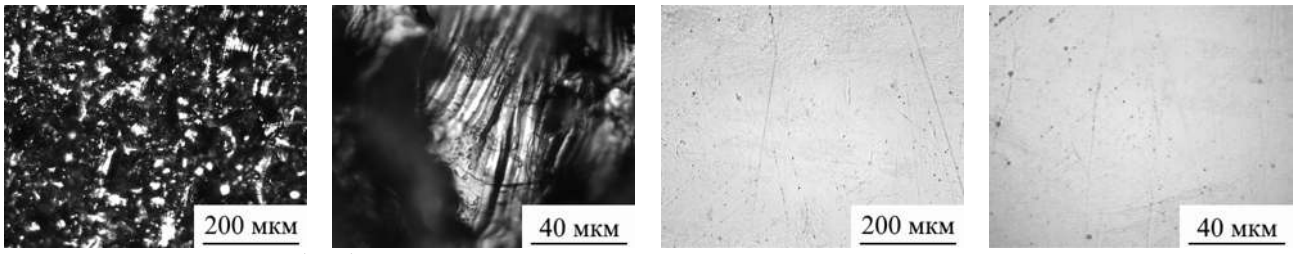
[2]Костромской государственный университет, Кострома, Россия

tambovskayamariah@yandex.ru

Изучена эффективность электролитно-плазменного полирования (ЭПП) поверхности образцов из нержавеющий стали 316L, изготовленных с помощью технологии селективного лазерного плавления (СЛП). Печать образцов производилась на 3D принтере Farsoon FS121M. Данный 3D принтер оснащен Nd:YAG-лазером мощностью 500 Вт с длиной волны 1064 нм, диаметром лазерного луча 50 мкм и цифровой системой сканирования. Для изготовления цилиндрических образцов высотой 15 и диаметром 10 мм использовался металлический порошок со сферической морфологией и размером частиц 15–53 мкм.

Плазменно-электролитное полирование СЛП-образцов из нержавеющей стали проводилось в растворе сульфата аммония (5 мас.%) температурой 80 °С при напряжении 300 В. Определено влияние продолжительности процесса на характеристики и трибологические свойства поверхности. Установленные закономерности позволили определить оптимальное время полирования в сульфатном электролите нержавеющей стали аддитивного производства.

Анализ морфологии поверхности и изменения ее шероховатости показал, что полирование поверхности благоприятствует формированию более однородной морфоструктуры (рис.) и снижению шероховатости, имеющей линейную корреляцию от времени. Наибольший эффект сглаживания рельефа поверхности происходит после ЭПП при 300 В в течение 30 мин – *Ra* снижается в 8,2 раза.



Без обработки ЭПП 30 мин

Рис. Морфология поверхности SLM-образцов из стали 316L до и после ЭПП

Испытания на трение также показали эффективность ЭПП с точки зрения трибологии. После обработки в течение 30 мин средний радиус закругления микровыступов шероховатости на поверхности дорожек трения в 3 раза выше, чем у необработанного материала, а комплексный безразмерный критерий шероховатости Крагельского-Комбалова Д снижается на 31 %. Площадь фактического контакта образца с контртелом при трении также снижается от 142 мкм^2 у необработанного образца до 88 мкм^2 у образца после 30 минут ПЭП. Снижение шероховатости Д поверхности приводит к снижению коэффициента трения с 0.99 до 0.49. Массовый износ при трении также снижается в результате уменьшения площади фактического контакта образца с контртелом, на которой непосредственно реализуется процесс изнашивания. ЭПП в течение 30 минут в два раза снижет износ за 1 км пути трения по сравнению с необработанным образцом. Механизм изнашивания стали 316L после ЭПП – это усталостное разрушение при пластическом контакте. Изнашивание контрольного необработанного образца идет по более жесткому механизму − микрорезание.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30058-П

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПОСЛЕ СИНТЕЗА МДО-ПОКРЫТИЯ НА ОКСИКАРБОНИТРИДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Тамбовский И.В.[1,2], Кусманова И.А.[1,2], Феклистова В.М.[1], Вдовиченко Р.А. [1], Залетова А.А. [1], Ивкова Л.Г.[2], Кашина А.В.[2], Демидов С.Н.[2]

[1]Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

[2]Костромской государственный университет, Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Показана эффективность многоуровневой инженерии поверхности технического титана, заключающейся в последовательном проведении плазменно-электролитных нитроцементации (ПЭНЦ), полирования (ПЭП) и оксидирования (микродугового, МДО). Синтез оксидного покрытия на предварительно модифицированной подложке обеспечивает формирование слоев с высокой коррозионной стойкостью, превышающей коррозионную стойкость материала без обработки и аналогичного покрытия, образованного на поверхности в исходном состоянии.

ПЭНЦ титановых образцов проводили в растворе хлорида аммония (10 мас.%), ацетона (5 мас.%) и аммиака (5 мас.%) при температуре 900 °С в течение 5 мин. Последующее ПЭП осуществлялось в 4 %-ном растворе фторида аммония температурой 90 °С в течение 1 мин при напряжении 250 В. МДО-покрытие синтезировалось в растворе, содержащем 9 г/л жидкого стекла и 2 г/л гидроксида калия, при суммарной плотности анодно-катодного тока 20 А/дм^2 в течение 15 мин.

В результате коррозионных испытаний технического титана с использованием электрохимических методов установлено, что исходная поверхность демонстрирует характерную для материала способность к самопассивации в хлоридной среде. При поляризации в диапазоне ±250 мВ потенциал коррозии составил –0,303 В, плотность тока коррозии – 0,087 мкА/см^2, поляризационное сопротивление – 260 кОм*см^2 (таблица). Расширение диапазона поляризации до ±1000 мВ привело к сдвигу потенциала коррозии в положительную сторону до –0,272 В, снижению плотности тока коррозии до 0,063 мкА/см^2 и увеличению поляризационного сопротивления до 341 кОм*см^2. В этих жестких условиях титан переходит в пассивное состояние с плотностью тока пассивации 5,82 мкА/см^2, при этом начало пассивации наблюдается при потенциале 0,293 В, а интервал активного анодного растворения составляет 0,565 В.

МДО-покрытие, сформированное в силикатном электролите в узком диапазоне поляризации (±250 мВ) приводит к увеличению плотности тока коррозии до 0,151 мкА/см^2, что практически в 2 раза выше, чем у необработанного материала в этих условиях. В то же время потенциал коррозии сдвигается в отрицательную сторону и составляет –0,418 В, а поляризационное сопротивление, равное 260 кОм·см^2, совпадает с таковым для титана в исходном состоянии. Высокое значение поляризационного сопротивления указывает на хорошие барьерные свойства МДО-покрытия, а повышение плотности тока, вероятно, связано с его более высокой удельной площадью поверхности. При расширении диапазона до ±1000 мВ плотность тока коррозии снижается до 0,119 мкА/см^2, потенциал коррозии составляет –0,410 В, а поляризационное сопротивление возрастает до 464 кОм·см^2, что примерно в 1.4 раза выше, чем у титана в исходном состоянии. Переход в пассивное состояние не зафиксирован.

Процесс ПЭНЦ в результате образования на поверхности (TiO_2, Ti_3O_5) и в поверхностном слое материала (TiO, Ti_3O, TiN, TiC) структурно-фазовых градиентов обеспечивает высокую коррозионную стойкость в хлоридной среде. В узком диапазоне поляризации потенциал коррозии сдвигается до –0,024 В, плотность тока коррозии в 3 раза ниже (0,028 мкА/см^2), а поляризационное сопротивление в 7,3 раза выше (1903 кОм·см^2), чем у технического титана без обработки. При расширении диапазона поляризации до ±1000 мВ плотность тока коррозии снижается до 0,008 мкА/см^2, что в 7,9 раза ниже, чем у титана в

исходном состоянии. В то же время поляризационное сопротивление достигает 4990 кОм·см^2 и в 14,6 раз выше, чем у необработанного материала. Потенциал коррозии в этом случае составляет –0,043 В. Переход в пассивное состояние не зафиксирован, несмотря на высокое сопротивление модифицированной поверхности к коррозионному разрушению.

ПЭП технического титана после предварительной ПЭНЦ приводит к неоднозначным результатам. В узком диапазоне поляризации наблюдается высокая плотность тока коррозии – 3,667 мкА/см^2, в 42 раза превышающая плотность тока коррозии необработанного материала, что обусловлено низким поляризационным сопротивлением – 6 кОм·см^2 в данных условиях. Потенциал коррозии составляет –0,310 В. Несмотря на высокий ток коррозии, при потенциале 0,054 В система переходит в пассивное состояние с плотностью тока пассивации в среднем 11,497 мкА/см^2, а интервал активного анодного растворения составляет 0,366 В. Однако при расширении диапазона до ±1000 мВ коррозионная стойкость резко возрастает: плотность тока коррозии снижается до 0,079 мкА/см^2, а поляризационное сопротивление увеличивается до 3415 кОм·см^2 и в 10 раз превышает соответствующей показатель для титана без обработки. При этом потенциал коррозии составляет –0,272 В. При потенциале 0,327 В поверхность переходит в пассивное состояние, средняя плотность тока пассивации равна 5,85 мкА/см^2, а интервал активного анодного растворения составляет 0,783 В.

МДО-покрытие, сформированное в силикатной системе на поверхности технического титана после предварительных ПЭНЦ и ПЭП, обеспечивает повышение коррозионной стойкости. В узком диапазоне поляризации плотность тока коррозии составляет 0,063 мкА/см^2, потенциал коррозии равен –0,344 В, а поляризационное сопротивление – 580 кОм·см^2 и в 2,2 раза превышает соответствующий показатель для необработанного титана. При расширении диапазона поляризации до ±1000 мВ плотность тока коррозии снижается до 0,040 мкА/см^2, а поляризационное сопротивление по сравнению с необработанным материалом возрастает в 29 раз, до 9904 кОм·см^2. При этом потенциал коррозии составляет –0,548 В. Переход в пассивное состояние не зафиксирован.

Таблица. Результаты потенциодинамических измерений в интервале поляризации ±250 и ±1000 мВ относительно стационарного потенциала коррозии для технического титана в исходном состоянии и после различных видов модифицирующей обработки

Способ воздействия	t, мин	j_{corr}, мкА/см^2	E_{corr}, В	R_p, кОм*см^2	j_{pass}, мкА/см^2	E_{pass}, В	ΔE, В
±250 мВ							
Без обработки	–	0.087	–0.303	260	–	–	–
МДО	15	0.151	–0.418	260	–	–	–
ПЭНЦ	5	0.028	–0.024	1903	–	–	–
ПЭНЦ+ПЭП	5	3.667	–0.310	6	11.497	0.054	0.366
ПЭНЦ+ПЭП+МДО	15	0.063	–0.344	580	–	–	–
±1000 мВ							
Без обработки	–	0.063	–0.272	341	5.823	0.293	0.565
МДО	15	0.119	–0.410	464	–	–	–
ПЭНЦ	5	0.008	–0.043	4990	–	–	–
ПЭНЦ+ПЭП	5	0.079	–0.272	3415	5.853	0.327	0.783
ПЭНЦ+ПЭП+МДО	15	0.040	–0.548	9904	–	–	–

Обозначения: j_{corr} - плотность тока коррозии; E_{corr} - потенциал коррозии; R_p - поляризационное сопротивление; j_{pass} - плотность тока пассивации; E_{pass} - потенциал пассивации; ДE - интервал активного анодного растворения, вычисляется как разность потенциала начала пассивации и потенциала коррозии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10166

ЛОКАЛЬНАЯ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ОБРАБОТКА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В КАРБАМИДО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Тамбовский И.В.[1,2], Мухачева Т.Л.[1,2], Шавырин Д.А.[1], Голубева Т.М.[1], Велиева Ф.Г.[2], Анисимова М.А.[2], Маркина Л.М.[2], Кусманов С.А.[1,2]

[1]Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

[2]Костромской государственный университет, Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Показана возможность проведения локальной плазменно-электролитной обработки (ЛПЭО, нитроцементация) нержавеющей стали, обеспечивающей изменение структурно-фазового состава и функциональности материала на модифицированном участке поверхности.

ЛПЭО образцов из стали 12Х18Н10Т проводили в электролите хлорида аммония (10 мас.%) и карбамида (20 мас.%) при варьировании температуры нагрева. Нитроцементация позволяет существенно увеличить поверхностную микротвердость материала за счет образования слоя соединений, который состоит из нитридов железа $Fe_{2-3}N$ и хрома CrN, а также карбида Fe_3C по данным рентгеновского анализа, и диффузионного слоя. Снижение температуры обработки от 850 до 750 °С приводит к снижению максимальной твердости в центре области нагрева от 440±20 до 360±16 HV, а повышение до 950 °С наоборот к увеличению до 550±30 HV за счет увеличения содержания углерода. На расстоянии 5 мм от центра области нагрева (примерная граница струи электролита) микротвердость снижается в 1,5 раза на поверхности и на 20 % в сердцевине вала за счет снижения температуры нагрева от 850 °С до 735 °С.

Согласно данным, полученных в результате СЭМ и ЭДС анализа, в самом центре области нагрева на поверхности выявляется диффузионный слой толщиной несколько микрометров с повышенным содержанием углерода и кислорода без изменений концентрации легирующих компонентов. На расстоянии 1 и 2 мм появляются два структурных элемента: оксидный слой и слой соединений под ним. В оксидном слое около трети весовой доли занимает кислород, который образует оксид железа Fe_2O_3 по данным рентгеновского анализа. Из легирующих компонентов в оксидном слое никель отсутствует, а хром имеет повышенную концентрацию. Кроме углерода, который может присутствовать как загрязнение, в оксидном слое появляется азот. Вероятно, часть азота связывается с хромом в нитриды, которые выявляются при рентгеновском анализе. В слое соединений наблюдается повышение концентрации азота с образованием нитридов железа и хрома, при снижении концентрации кислорода и углерода. Продиффундировавший углерод образует карбид железа и твердый раствор с последующим мартенситным превращением при закалке. Также в слое соединений присутствует никель, но с концентрацией ниже исходного значения в стали. Между оксидным слоем и слоем соединений выявляется переходная зона с высоким содержанием хрома. Хром, имея более высокую электрохимическую активность, при анодной ЛПЭО будет с большей скоростью подвергаться анодному растворению, чем железо и никель, что способствует накоплению хрома в переходной зоне.

На расстоянии 3 и 4 мм от центра области нагрева слой соединений не образуется ввиду снижения диффузионной активности азота и углерода, сохраняется оксидный слой, под которым формируется диффузионный слой, образующий мартенсит при закалке.

Уже на расстоянии 5 мм, на границе зоны контакта струи электролита с поверхностью, оксидного слоя как отдельного структурного элемента не формируется, при снижении температуры окислительная активность падает и можно говорить о диффузионном слое с повышенным содержанием кислорода.

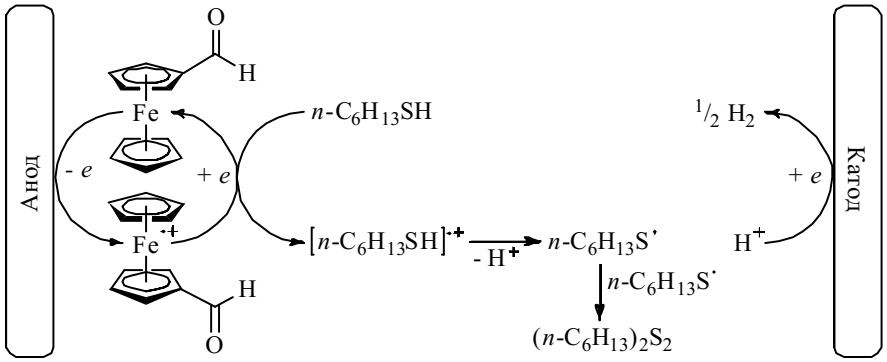
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00391

НЕПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИГЕКСИЛДИСУЛЬФИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЕРРОЦЕНКАРБОКСАЛЬДЕГИДА В РОЛИ МЕДИАТОРА

Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
tishkovastu@mail.ru

В настоящее время большое распространение среди современных методов электрохимии приобретает непрямое восстановление/окисление органических соединений, при котором образование и регенерация медиаторов (Med) происходит на электроде [1]. Быстрый обмен электронами в редокс-паре ферроцен/ферроцений позволяет осуществлять эффективное взаимодействие веществ с высокой скоростью [2]. Ранее нами был предложен способ электросинтеза органических дисульфидов посредством непрямого электроокисления алкантиолов на Pt с участием редокс-пары Br^-/Br_2 в смеси CH_3CN и ионной жидкости (ИЖ) при комнатной температуре и атмосферном давлении [3].

В работе исследовали ферроценкарбоксальдегид в роли Med окисления гексантиола-1 до дигексилдисульфида в CH_3CN и в его смеси с ИЖ – [1-Bu-3-MeIm]BF_4 при объёмном соотношении 3:1 (схема).



Электросинтез ди(*н*-гексил)дисульфида осуществляли при потенциале первого анодного пика ферроценкарбоксальдегида (1,0 В), в течение 90 мин, при 25 °С (табл.).

Таблица – Результаты непрямого электроокисления *n*-$C_6H_{13}SH$ до (*n*-$C_6H_{13})_2S_2$ в присутствии Med в CH_3CN и его смеси с ИЖ при объемном соотношении 3:1 (Pt-анод (S = 70 мм^2), Ag/AgCl, C(*n*-$C_6H_{13}SH$) = 0,008 М, C(Med) = 0,004 М)

Растворитель	з((*n*-$C_6H_{13})_2S_2$), %	K(*n*-$C_6H_{13}SH$), %	ц(Med), %	$Q_э$, Кл
CH_3CN	46,1	54,1	51,7	3,520
CH_3CN/ИЖ	28,3	50,4	65,2	3,427

Примечание: з((*n*-$C_6H_{13})_2S_2$) – выход целевого продукта, φ(Med) – степень регенерации медиатора, K(*n*-$C_6H_{13}SH$) – конверсия реагента, $Q_э$ – количество пропущенного электричества

Выход *n*-Bu_2S_2 и конверсия *n*-$C_6H_{13}SH$ оказались больше в CH_3CN, чем в смеси CH_3CN с ИЖ. Однако степень регенерации Med в присутствии ИЖ была выше, а затраты электричества в этом случае снижались за счёт повышения электропроводности системы после добавления [1-Bu-3-MeIm]BF_4.

Список литературы:

1. Будникова Ю.Г. // Рос. хим. журнал. 2005. Т. 49. №. 5. С. 81.

2. Waniek S. D. [и др.] // Beilstein J. Org. Chem. 2018. Т. 14. №. 1. С. 1004.

3. Тишков А. А. [и др.] Патент РФ № 2844683 С1, заявл. 22.04.2025, опубл. 05.08.2025, Бюл. № 22.

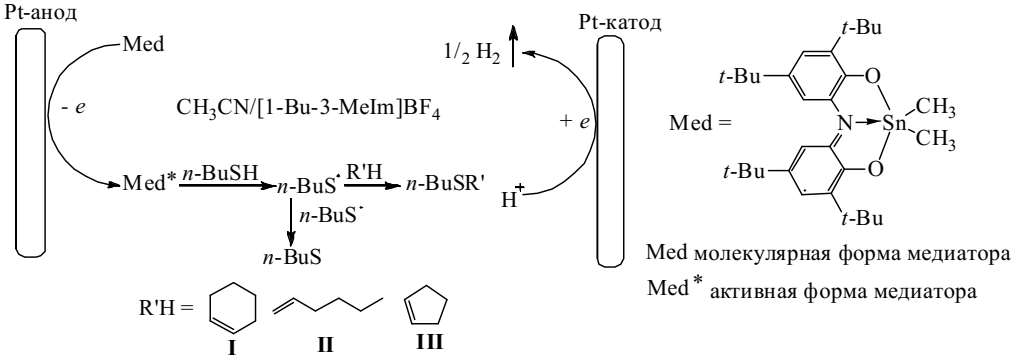
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00201П

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ СУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКАНТИОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ МЕДИАТОРОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
tishkovastu@mail.ru

В последнее время применение редокс-медиаторов для проведения непрямого электросинтеза приобретает все большее значение, что обусловлено рядом преимуществ по сравнению с прямым электрохимическим процессом [1]. В то же время, эффективность электросинтеза повышается при использовании в качестве растворителя и фонового электролита ионной жидкости (ИЖ) [2]. Ранее нами для снижения энергозатрат на получение дисульфидов были предложены комплексы сурьмы(V), олова(IV) с редокс-активным лигандом и бромид тетра(*н*-бутил)аммония в роли медиаторов окисления тиолов [3,4].

В работе исследован комплекс олова(IV) с тридентантным O, N, O'-донорным лигандом как медиатор (Med) окисления бутантиола-1 в реакциях с ненасыщенными углеводородами (R'H) линейного и циклического строения **I-III** в ИЖ – [1-Bu-3-MeIm]BF_4:



Электросинтез моно- (R'SR) и дисульфидов (R_2S_2) осуществляли при потенциале первого анодного пика металлокомплекса (0,6 В), в течение 90 мин, при 25 °С (табл.).

Таблица – Выход продуктов электролиза, полученных при взаимодействии *n*-BuSH с углеводородами **I-III** в присутствии Med в CH_3CN/ИЖ при объемном соотношении 3:1 (Pt-анод (S = 70 мм^2), Ag/AgCl, C(*n*-BuSH) = 0,01 М, C(R'H) = 0,02 М, C(Med) = 0,002 М)

R'H	з(*n*-Bu_2S_2), %	з(*n*-BuSR'), %	ц(Med), %	К(*n*-BuSH), %	**У**, %
I	33,5	30,9	63,1	73,8	64,4
II	13,2	29,5	81,3	45,6	42,7
III	22,6	28,1	60,3	54,3	50,7

Примечание: з(n-Bu_2S_2) з(R'SR) – выход продуктов электросинтеза, φ(Med) – степень регенерации, К(*n*-BuSH) – конверсия, **У** – суммарный выход продуктов реакции

В ходе реакции *n*-BuSH с циклогексеном достигалась максимальная конверсия реагента и наибольший суммарный выход R_2S_2 и R'SR. Использование металлокомплексного медиатора позволяет уменьшить энергозатраты в связи со снижением анодного перенапряжения электродного процесса на 1,3 В по сравнению с прямым электросинтезом.

Список литературы:

1 Francke R., Little R.D. // Chem. Soc. Rev. 2014. Т. 43. №. 8. С. 2492
2. Kathiresan M., Velayutham D. // Chem. Commun. 2015. Т. 51. №. 99. С. 17499.
3. Лаврентьев В.А. [и др.] // Коорд. химия. 2021. Т. 47. №. 5. С. 300
4. Shinkar E. V. [и др.] // Theor. Found. Chem. Eng. 2025. Т. 59. №. 1. С. 23.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00201П

РЕКУПЕРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

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

При поступлении отработанных сернокислых электролитов оловянирования на очистные сооружения их подвергают реагентному обезвреживанию с целью перевода содержащихся в них ионов олова (II) в нерастворимый осадок гидроксида олова (II). В этом процессе расходуется большое количество щелочи, а осадок гидроксида олова получается в форме, затрудняющей его дальнейшую переработку на чистый сульфат олова (II) или на металлическое олово. Поскольку соли олова (II) и металлическое олово относят к относительно дефицитным и дорогим материалам, то имеет смысл из отработанного сернокислого электролита оловянирования извлечь металлическое олово, которое можно очистить зонной плавкой с последующим получением чистых солей олова (II) при необходимости.

Наиболее простым методом получения металлического олова из отработанных сернокислых электролитов оловянирования является электролиз. Использование нерастворимого анода приведет к окислению не меньше половины содержащихся в электролите ионов олова (II) до ионов олова (IV) с последующим их практически необратимым гидролизом с образованием осадка нерастворимой метаоловянной кислоты. Контакт нерастворимого анода с обрабатываемым раствором можно исключить с помощью диафрагм и/или ионообменных мембран, но это усложняет электролизер и делает его более дорогим. Использование растворимого анода имеет ряд ограничений, которые возникают при требовании получить чистое металлическое олово с высоким выходом по току и с минимальными энергетическими, материальными и прочими экономическими расходами.

Важное значение имеет экологическая составляющая процесса и используемых при этом материалов, а также получаемых побочных и не основных продуктов.

С учетом всех требований в качестве растворимого анода был выбран металлический алюминий. При электролизе отработанного сернокислого электролита оловянирования, содержащего, г/л: $SnSO_4$ 60, H_2SO_4 170 на катоде из железа (можно также использовать катод из алюминия или олова) при $i_к$=2,66 А/дм^2 удалось извлечь 80% от всех ионов олова (II), содержащихся в электролите, в виде металлического олова с максимальным выходом по току до 98,7% при пропускании удельного количества электричества равного 34,7 Ач/л. Напряжение на электролизере было от 10 до 17,5 В. Выделившее на катоде металлическое олово было отделено от поверхности катода и переплавлено в слиток. Металлическое олово возвращается в процесс электрохимического оловянирования в виде оловянных анодов. Повышенное напряжение на электролизере, а также неполное извлечение из электролита сернокислого оловянирования ионов олова (II), возможно, связано с побочно протекающим процессом пассивации (анодирования) алюминия, которое происходит при концентрации серной кислоты как раз около 180 г/л. Для большей активации растворимого анода из алюминия рекомендуется добавление небольшого количества хлорид-ионов в сернокислый электролит оловянирования перед электрохимическим осаждением олова.

При максимально возможном удалении ионов олова (II) образующийся раствор будет содержать сульфат алюминия и серную кислоту, и данный раствор может сразу служить реагентом для очистки сточных вод седиментационным методом, либо из него сначала получают сульфат алюминия для тех же целей.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

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

Оловянирование часто применяется в гальваническом производстве для получения металлических покрытий под пайку. Наиболее часто используются сернокислые электролиты оловянирования. Для получения гладких оловянных покрытий в составы электролитов вводят определенные органические вещества. Для предотвращения окисления ионов олова(II) в электролит сернокислого оловянирования добавляют антиоксиданты. Срок службы электролита оловянирования продлевают, используя периодическое фильтрование и очистку активированным углем. Несмотря на все меры по продлению срока службы, электролит оловянирования, все еще содержащий основные компоненты в допустимых пределах, все же загрязняется различными примесями и его необходимо заменить на свежий.

Приготовление свежего электролита требует затрат на приобретение относительно дорогого сульфата олова (II). Необходимо отметить также существенную стоимость растворимых анодов из олова высокой чистоты. Их расход в процессе оловянирования будет больше, чем расход олова при его осаждении на катоде из-за различия в значениях катодного и анодного выходов по току с учетом коррозионной составляющей растворения олова в серной кислоте. Межкристаллитная коррозия олова и присутствие ионов висмута (III) в электролите оловянирования усиливают износ растворимых оловянных анодов.

Слив отработанного сернокислого электролита оловянирования на очистные сооружения приводит к необходимости нейтрализации серной кислоты и осаждения ионов олова (II) в виде нерастворимых соединений. При осаждении реагентным методом ионов олова (II) в виде нерастворимого гидроксида олова (II), он получается в виде объемного осадка, что сильно затрудняет его отделение от очищенного раствора и его дальнейшую переработку.

Наиболее перспективным методом переработки отработанного сернокислого электролита оловянирования является процесс извлечения из него ионов олова в виде металла, который можно осуществить электролизом. Проще всего это осуществить методом безмембранного электролиза. Поскольку данный процесс направлен на истощение электролита по ионам олова (II), то, для этого, казалось бы, нужно выбрать подходящий электрохимически стойкий нерастворимый анод. Однако, использование нерастворимого анода приведет к окислению на нем ионов олова (II) в ионы олова (IV). Образующиеся ионы олова (IV) практически полностью гидролизуются в сернокислой среде с образованием тонкодисперсного осадка нерастворимой оловянной кислоты. Этот процесс приводит к потере, как минимум, половины ионов олова (II) содержащихся в электролите. Необходимо отметить, что на катоде процесс обратного восстановления ионов олова (IV) в ионы олова (II) протекает очень слабо и основная причина этого - малая концентрация ионов олова (IV) в сернокислом растворе из-за быстрого гидролиза ионов олова (IV) с образованием осадка метаоловянной кислоты.

Решением указанных выше проблем является использование безмембранного электролиза с растворимым анодом. Поскольку необходимо на катоде получить чистое олово, то выбор материала в качестве растворимого анода резко ограничен. Ограничения усиливаются стоимостью такого анода и его электрохимическими свойствами при его анодном растворении в сернокислом растворе. При использовании алюминия в качестве растворимого анода из сернокислого электролита оловянирования удалось извлечь 80% от всех содержащихся в нем ионов олова (II) в виде металлического олова. Очистка металлического олова от различных примесей достигается его переплавкой под слоем флюса с постепенным охлаждением и отделением крупных кристаллов с повторной их переплавкой в слитки, которые можно использовать в качестве растворимых анодов в ванне сернокислого оловянирования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ $LiClO_4$/ДМСО

Фокин Д.В.[1,2], **Панченко Н.В.**[1,2], **Емец В.В.**[1], **Андреев В.Н.**[1]
[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук 119071 Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Россия
danila5651@yandex.ru

Литий-кислородный аккумулятор (ЛКА) обладает высокой теоретической плотностью энергии (2170–5369 Вт/кг [1]) и представляет собой перспективный электрический накопитель. Для достижения высоких характеристик ЛКА необходимо решить ряд задач. Ключевой является оптимизация состава и структуры активного слоя положительного электрода для улучшения реакции восстановления и выделения кислорода при разряде и заряде ЛКА. При этом важный вклад в составе активных слоёв электродов вносит связующий компонент. Данные вещества обеспечивают структурную целостность слоя в целом и его работу и химическую стойкость [2]. Наиболее широко используемым связующим является поливинилиденфторид (PVDF). Плёнка PVDF обладает высокой механической прочностью, приемлемой химической стойкостью и различной пористостью [3]. Однако PVDF не электропроводен, что может отражаться на увеличении сопротивления и потерях напряжения при работе ЛКА.

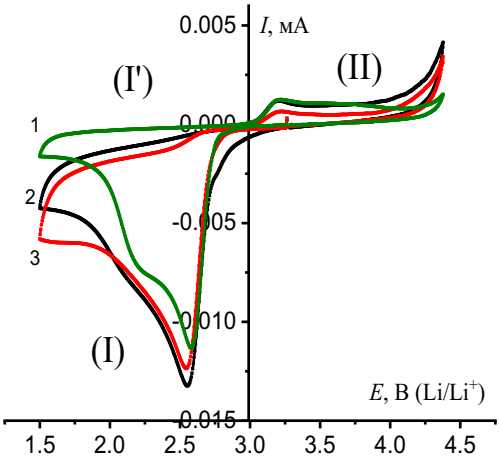


Рис.1 ЦВА кислородной реакции, записанные для (1) СУ, (2) PVDF 140 мкг/см^2 (3) PVDF 430 мкг/см^2. Электролит 0.25 М $LiClO_4$/ДМСО, 5 мВ/с, $S_{СУ}$ = 0.07 см^2.

В настоящей работе методом ЦВА изучено поведение PVDF в кислородной реакции при различной концентрации PVDF на поверхности стеклоуглерода (СУ). ЦВА представлены на рис.1.

Показано, что при увеличении содержания PVDF на поверхности СУ увеличивается сопротивление слоя, что отражено в увеличении поляризуемости катодной кривой в прямом (I) и обратном (I') ходе и снижение тока на прямом анодном ходе (II). При этом слой PVDF вступает во взаимодействие с электролитом, о чём говорит повышение тока при 1,5 и 4,5 В и супероксид-анионом, на что указывает повышение увеличение тока при 2,45 В при циклировании. Эти эффекты вносят вклад в потери напряжения в ЛКА.

Таким образом, показано, что для уменьшения потерь напряжения в ЛКА из-за сопротивления PVDF, а также его взаимодействия с электролитом и супероксид-ионом, при создании активного слоя необходима оптимизация содержания PVDF.

Литература

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

2.Balaish M. et al. A critical review on functionalization of air - cathodes for nonaqueous Li–O2 batteries //Advanced Functional Materials. – 2020. – Т. 30. – №. 18. – С. 1808303.

3. Quartarone E., Mustarelli P., Magistris A. Transport properties of porous PVDF membranes //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Т. 106. – №. 42. – С. 10828-10833.

РАЗРАБОТКА БАЗОВОГО СОСТАВА ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ Cr(III) – КАК ОСНОВЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ МОДИФИКАЦИИ

Хохряков А.Р., Маркина Е.А., Желудкова Е. А.
Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
zheludkova.e.a@muctr.ru

Дополнительная пассивация цинк-никелевых гальванических покрытий необходима для преодоления разрыва между их высокой коррозионной стойкостью и требуемой защитной способностью – за счёт создания ингибирующего барьерного слоя, многократно увеличивающего время до появления первых очагов красной коррозии. В настоящее время пассивирующие растворы на основе Cr(III) являются основным промышленным решением для Zn-Ni покрытий. Однако конкурентоспособные отечественные технологии пассивации цинк-никелевых покрытий не разработаны, а зарубежные разработки являются закрытым ноу-хау – в открытой научно-технической литературе отсутствуют систематизированные данные о базовом компонентном составе и оптимальных режимах процесса. Поэтому разработка собственного экологически безопасного и эффективного раствора для пассивации представляет собой актуальную научно-техническую задачу.

В действующем ГОСТ 9.302-88 отсутствуют регламентированные растворы и методики для определения защитной способности конверсионных покрытий на цинк-никелевых поверхностях капельным методом, а на начальных этапах разработки значения защитной способности, определяемые данным методом, характеризуются крайне низкой воспроизводимостью и не позволяют получить достоверной информации о защитных свойствах формируемых покрытий. В связи с этим в настоящей работе для оценки защитной способности использовался электрохимический метод измерения поляризационного сопротивления $R_п$ в соответствии с ASTM G59.

В работе проведена оптимизация компонентного состава и технологических параметров Cr(III)-пассивирующего раствора для Zn-Ni покрытий. Установлено, что введение алифатической дикарбоновой кислоты в качестве лиганда (мольное отношение Cr:L = 1:3) повышает поляризационное сопротивление R_p системы с 200–250 до ~ 360 Ом и снижает оптимальную концентрацию Cr^{3+} в растворе с 5 – 7 до 3 – 5 г/л. Сравнительное исследование сульфатной, хлоридной и нитратной систем показало, что сульфатный анион обеспечивает формирование наиболее плотной мелкозернистой морфологии конверсионного покрытия без сквозных пор (по данным СЭМ), тогда как хлоридная система характеризуется пористостью, а нитратная – рыхлой структурой. Оптимальные параметры процесса пассивации: pH 3,5 – 4,2 (выход за пределы указанного диапазона приводит к чрезмерно высокой скорости селективного растворения Zn-Ni сплава или осаждению гидроксида Cr(III) в объёме раствора), температура 50 – 60 °C, продолжительность 4 минуты. Кинетические исследования методом хронопотенциометрии и эллипсометрии показали, что к 240 с электродный потенциал выходит на стационарное плато, смещаясь на 117 мВ в положительную область; скорость роста покрытия снижается с 1,37 до 0,31 нм/с, а толщина стабилизируется на уровне 90 – 100 нм.

Покрытия, сформированные из оптимизированного базового раствора, характеризуются поляризационным сопротивлением $R_п$ до 450 Ом, что свидетельствует о достаточно высокой барьерной способности формируемого слоя. Однако достигнутые значения $R_п$ не являются достаточными для обеспечения требуемого уровня защитной способности изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах. Таким образом, базовый раствор рассматривается как основа для последующей модификации – введение функциональных добавок (ингибиторов, промоторов, комплексообразователей) позволит дополнительно повысить $R_п$, оптимизировать морфологию и добиться стабильно высоких защитных свойств покрытия.

ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF QUINOLINE (I) AND 2,2'-BIQUINOLINE (II): FROM HOMOGENEOUS HYDROGEN EVOLUTION CATALYSIS TO PROMISING CO_2 CONVERSION SYSTEMS

Klimaeva L.A., Kemaeva E.A.
National Research Mordovia State University
e-mail: ekemaeva1@gmail.com

The development of molecular electrocatalysts based on accessible organic feedstock is a strategic direction in sustainable chemistry for the selective reduction of carbon dioxide (CO_2) [1-2] to valuable C1 synthesis products [3,4]. Quinoline molecules and their dimer, 2,2'-biquinoline, are considered as multifunctional platforms where the dimeric structure provides a cooperative effect of two reaction centers.

Cyclic voltammograms of solutions (C=1 mM) under an argon atmosphere revealed a fundamental difference in the redox potentials of the isomers. Quinoline (I) undergoes irreversible reduction at $E_p = -2.0$ V due to the low electron density of the isolated system. For 2,2'-biquinoline (II), a reversible wave at $E_{p1} = -0.89$ V and a split doublet with a mean value of $E_{p2} = -1.65$ V are registered. The calculation of the comproportionation constant ($\log_{10}K_{con} \approx -32.3$) classifies the system as Robin-Day Class II, confirming the complete localization of the first electron on a single nitrogen center without charge delocalization through the C2–C2' bridging bond.

The addition of a proton source (CF_3COOH) shifts the processes of both compounds toward less negative potentials. Compound II demonstrated a Faradaic efficiency of 89% and a turnover frequency (TOF) of 220 h^{-1}, significantly surpassing monomer I (75% and 152 h^{-1}, respectively). This enhanced efficiency is attributed to an overpotential reduction of $\Delta\eta \approx 0.43$ V thanks to a synergistic mechanism: one nitrogen atom stabilizes the proton, while the second ensures electronic density withdrawal.

Spin localization forms a stable nucleophilic anion-radical capable of attacking the electrophilic carbon of CO_2. The dimer implements a bifunctional concerted proton-electron transfer (CPET) mechanism, which is confirmed by the exothermicity of CO_2 addition to biquinoline ($\Delta G \approx -15$ kcal/mol) according to DFT calculations. The potential of compound II for stereochemical control of hydrogenation into high-value C1 synthesis products instead of competitive hydrogen evolution has been established [5].

REFERENCES

1. Schneider J. и др. Thermodynamics and kinetics of CO2, CO, and H+ binding to the metal centre of CO2reductioncatalysts // Chem Soc Rev. 2012. Т. 41, № 6. С. 2036–2051.

2. Mömming C. M. и др. Reversible Metal - Free Carbon Dioxide Binding by Frustrated Lewis Pairs // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Т. 48, № 36. С. 6643–6646.

3. Ashley A. E., Thompson A. L., O'Hare D. Non - Metal - Mediated Homogeneous Hydrogenation of CO2 to CH3OH // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Т. 48, № 52. С. 9839–9843.

4. Welch G.C.и др. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation // Science. 2006. Т. 314, № 5802. С. 1124–1126.

5. Courtemanche M.-A.и др. A Highly Active Phosphine–Borane Organocatalyst for the Reduction of CO 2 to Methanol Using Hydroboranes//J. Am. Chem. Soc. 2013. Т. 135, № 25. С. 9326–9329.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

СПЕЦИФИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА 5

Астафьев Е.А.

ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 7

Бичан Н.Г.

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ 9

Волков С.С., Парфенюк В.И., Николин С.В., Степанов С.В., Тазина Т.В., Китаева Т.И., Меркушов Ю.Н.

ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ «ВИЛИТЕК» ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ: ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНЕРТНОЙ СРЕДЫ, СБОРКИ И ТЕСТИРОВАНИЯ АККУМУЛЯТОРОВ 13

Гербер Е.А.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОФОРМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ:

ОТ ПЕРВОНАЧАЛЬНЫХ ОЖИДАНИЙ К РЕАЛЬНЫМ ПРИМЕНЕНИЯМ 15

Кривенко А.Г.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА 16

Парфенюк В. И.

ИНТЕГРАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ И БИОМЕДИЦИНЫ: ФЕРМЕНТНЫЕ, ДНК И КЛЕТОЧНЫЕ БИОСЕНСОРЫ 20

Шумянцева В.В., .Агафонова Л.Е., Масамрех Р.А., Филиппова Т.А., Пронина В.В., Бережнова А.В., Жданов Д.Д., Кузиков А.В.

УСТНАЯ СЕССИЯ

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ СЕРИНОВЫХ β-ЛАКТАМАЗ, ПРОДУЦИРУЕМЫХ БАКТЕРИЯМИ K. PNEUMONIAE и E. COLI 25

Агафонова Л.Е., Рубцова М.Ю., Преснова Г.В.,Фурсова Н.К., Шумянцева В.В.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ СУБТЕРАГЕРЦОВЫХ ВОЛНОВОДНЫХ РЕЖЕКТОРНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 26

Алыева А.Б., Орловский А.А., Заславский В.Ю., Родин Ю.В., Палицин А.В.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ L-АСПАРАГИНАЗЫ, НЕКОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА МАТРИЦЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 27

Бережнова А.В., Агафонова Л.Е., Шишпарёнок А.Н., Жданов Д.Д., Шумянцева В.В.

ДИПИРРОМЕТЕНАТЫ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА,

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ 28
Березина Н.М., Дыдыкина А.М., Базанов М.И.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА 29
Боков А.С., Киселёв А.Н., Парфенюк В.И.

ВЛИЯНИЕ САХАРИНА НА СВОЙСТВА ОСАДКА ПРИ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ 30
Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТОДОВ АЛЮМИНИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ WATER-IN-SALT 31
Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ 32
Бушуев А.Н., Саетова Н.С., Фоминых А.М., Кузьмин А.В.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ Au(I)-КОМПЛЕКСА НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЦИАНИДНЫХ И СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ 33
Вайсбеккер М.С., Мостовщиков А.В.

СМЕШАННАЯ ДИФФУЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ НА ШЕРОХОВАТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ 34
Вдовенков Ф.А., Козадеров О.А., Тараканов П.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ CH210 В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ПРОТОЧНОЙ ВАНАДИЕВОЙ БАТАРЕИ 39
Воропай А.Н., Дерябин Е.О., Зуева В.В., Бревда М.А.

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ N,N’-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 40
Гришина Е.П., Раменская Л.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ 41
Долинина Е.С., Парфенюк Е.В.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ ОКСИДА ГРАФЕНА 43
Ершова Т.В., Братков И.В., Донцов М.Г., Казанцева М.С.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА 44
Зайцев М. В. , Зданович С.А. , Зайцева С.В.

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АММИАКА В КРОВИ ЧЕЛОВЕКА С ЦЕЛЬЮ ЭКСПРЕСС – ДИАГНОСТИКИ ГИПЕРАММОНИЕМИИ 45
Залесская Д. Л., Андреева П. П.

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ 46

ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК РАЗНОГО ТИПА
Ильина Е.А., Козадеров О.А., Соцкая Н.В.

МИНИАТЮРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ – РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ 49
Керестень В.М, Жданова К.Т., Бугрова В.Е., Михельсон К.Н.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 50
Кованова М.А., Соколова Т.Д.

НИЗКОВОЛЬТНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПАМИНА В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ И МОЧЕВОЙ КИСЛОТ 51
Комарова Н.С., Манжос РА, Кривенко А.Г.

ИНИЦИИРОВАННОЕ СУПЕРОКСИДОМ ОСАЖДЕНИЕ ПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ 52
Кузьмин С.М, Парфенюк В.И., Чуловская С.А.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ 53
Левин Э.Е.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ 54
Макрушин Н.А., Трошина В.А., Дульнев А.В.

ИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И ПОБЕДИТА. ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ 57
Манжос Р.А., Пугачёва А.В., Комарова Н.С., Коткин А.С., Корчагин Д.В., Кривенко А.Г.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ МОНО-БРОМ ЗАМЕЩЁННОГО ПОРФИРИНА 58
Матвиенко Г.И. , Киселёв А.Н., Ларионов А.В., Сырбу С.А. , Парфенюк В.И.

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 59
Никонов В.Д.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИТОВ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ 62
Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ MnOx-КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ 65
Пугачёва А.В., Кабачков Е.Н., Манжос Р.А., Кривенко А.Г.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ИХ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА 66
Раменская Л.М., Гришина Е.П.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ПОЛИРОВКА INCONEL 625: ВЛИЯНИЕ 67

СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА
Силкин С.А., Мигутина А.В., Толкачев М.А., Перков А.С.

ПОВЕРХНОСТНО-ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ФТАЛОЦИАНИНАТ КОБАЛЬТА(II) КАК МЕДИАТОР АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДОКСИНА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ 68
Соколова Т.Д., Кованова М.А.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ СТУРКТУРЫ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ 69
Суслов Е.А., Сумников С.В., Постников М.С.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ДИЕРНЫХ СТРУКТУР КАК СТРАТЕГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ С НАСТРАИВАЕМОЙ РЕДОКС АКТИВНОСТЬЮ: “PUSH-PULL” ЭФФЕКТ И ВЫСОКООКИСЛЕННЫЕ ФОРМЫ 71
Сухарев В.С. , Тюляева Е.Ю., Зайцева С.В.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ Pd-ПОРФИРИНОВ И ФЕНОЛА 72
Тесакова М.В., Киселев А.Н., Парфенюк В.И.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА 73
Тесакова М.В., Филимонова Ю.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

НАНЕСЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co 77
Трофимов А.В., Ерещенко А.Е., Разин Д.А., Курдогло Е.Д., Тяпкова И.Ю., Леонтьев Н.А.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co – Ni – Ta 78
Фишгойт Л.А., Чжан Инхао

ПРОВОДИМОСТЬ И ФОТООТКЛИКИ ПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ 79
Фрякин А.А., Кузьмин С.М., Тесакова М.В., Долинина Е.С., Парфенюк В.И

ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТ ЛИТИЯ – МАЛОПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ: ИНТЕГРАЦИЯ ИОНОТРОПНОГО МЕХАНИЗМА 80
Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ АЦЕТОНИТРИЛ –N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД 81
Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА ПАЛЛАДИЯ 82
Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Киселев А.Н., Парфенюк В.И.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН 83
Шеханов Р.Ф.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОК Ni и Ni/Co В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА 85

Авдейчик А. М., Мальтанова А.М., Конаков А.О., Гаевская Т.В., Золотухина Е.В., Позняк С.К.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ 90

Артемкина Ю.М., Одинаев У.Н., Плешкова Н.В., Щербаков В.В.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CAGE-КОМПЛЕКСА Fe(IV) С ЦИКЛОТРИМЕРОМ ФОРМАЛЬДОКСИМА (tfo) И ТРИАЗАЦИКЛОНОНАНОМ (tacn) В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТЬЮ 91

Бабий А.О., Кузнецов В.В., Сухоруков А.Ю., Голованов И.С.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАДИОМЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ 92

Веселов С.В., Кузнецов В.В., Герман К.Э.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 93

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ «ZINCOSTAR» НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ 94

Грищук Е.М., Печенкина Е.С., Бобров М.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ И ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ДОБАВОК-ВЫРАВНИВАТЕЛЕЙ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕДНЕНИЯ ДЛЯ ЗАРАЩИВАНИЯ ГЛУХИХ МИКРООТВЕРСТИЙ СОВРЕМЕННЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ 95

Гукасов Д.А., Бобров М.Н.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Н-БУТАНТИОЛА С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ АЛИЦИКЛАМИ 96

Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 2Н-ХРОМЕН-2ОНОВ С УЧАСТИЕМ СИСТЕМЫ СЕРОВОДОРОД-СЕРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ 97

Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА В СОСТАВЕ АТОМНО-ВОДОРОДНОГО ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА С ВТГР 98

Еникеева В. И.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ Pd(WC1–x)/C- ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА (РВВ) И ОКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ (РЭОМК) МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 99

Жбанов А.А., Черкасов Д.И., Ханин Д.А., Рубан Е.А.,Кузнецов В.В., Болдырев В.С.

ВЛИЯНИЕ РОДАНИД ИОНОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ДИЦИАНОАРГЕНТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 100

Захаров В.К., Бруякин М.А., Желудкова Е. А., Смирнов К. Н.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СЕРЕБРА ОТ ПОТУСКНЕНИЯ 101

Ковалева В.А., Сальманова А.Е., Абрашов А.А., Арбузова Д.М., Лактюшина Д.П., Дидык А.А.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ КАК ПРАКТИЧЕСКИЙ ШАГ К РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЮ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ 102

Колесников Е.А. , Колесников А.В. , Баканев В.В. , Довгальский В.П.

ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ЧАСТИЦАМИ НАНООКСИДА ТИТАНА 108

Крутилин В.Е., Бобров М.Н., Печенкина Е.С.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС МОДИФИКАЦИИ МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ЕЙ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ 109

Лямина В.К., Абрашов А.А., Айвазян А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А.

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO2, СФОРМИРОВАННЫХ НА Mg-REE СПЛАВЕ С LPSO-ФАЗОЙ 110

Полунина А.О., Полунин А.В., Криштал М.М.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА Mg-RE СПЛАВЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ h-BN 112

Полунина А.О., Шафеев М.Р., Боргардт Е.Д., Полунин А.В., Криштал М.М.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ 114

Рачко С.Ю., Кузьмин В.П., Рубан Е.А.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНЫХ БИООБЪЕКТОВ 115

Тазина Т.В., Волков С.С.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СПЛАВА Ti6Al4V АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ И МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ 116

Тамбовская М.И., Залетова А.А., Гапонов В.А. , Боровская А.А., Карпова А.Ю., Смирнова Н.С., Кусманов С.А., Григорьев С.Н.

ПРИМЕНИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 316L АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА 117

Тамбовская М.И., Кусманова И.А., Гапонов В.А. , Ивкова Л.Г., Кашина А.В., Демидов С.Н., Мухачева Т.Л., Григорьев С.Н.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПОСЛЕ СИНТЕЗА МДО-ПОКРЫТИЯ НА ОКСИКАРБОНИТРИДНОЙ ПОДЛОЖКЕ 118

Тамбовский И.В., Кусманова И.А., Феклистова В.М., Вдовиченко Р.А. , Залетова А.А. , Ивкова Л.Г., Кашина А.В., Демидов С.Н.

ЛОКАЛЬНАЯ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ОБРАБОТКА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В КАРБАМИДО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ 120

Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л. , Шавырин Д.А., Голубева Т.М., Велиева Ф.Г., Анисимова М.А., Маркина Л.М., Кусманов С.А.

НЕПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИГЕКСИЛДИСУЛЬФИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЕРРОЦЕНКАРБОКСАЛЬДЕГИДА В РОЛИ МЕДИАТОРА 121

Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ СУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКАНТИОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ МЕДИАТОРОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ 122

Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

РЕКУПЕРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ 123

Тураев Д.Ю.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ 124

Тураев Д.Ю.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ LiClO4/ДМСО 125

Фокин Д.В., Панченко Н.В., Емец В.В., Андреев В.Н.

РАЗРАБОТКА БАЗОВОГО СОСТАВА ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ Cr(III) – КАК ОСНОВЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ МОДИФИКАЦИИ 126

Хохряков А.Р., Маркина Е.А., Желудкова Е. А.

ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF QUINOLINE (I) AND 2,2'-BIQUINOLINE (II): FROM HOMOGENEOUS HYDROGEN EVOLUTION CATALYSIS TO PROMISING CO_2 CONVERSION SYSTEMS 127

Klimaeva L.A., Kemaeva E.A.

Спонсоры конференции

SMART STAT	**Научно-производственная компания SmartStat** **Современное оборудование для электрохимических измерений и испытаний SmartStat®** **Изготовитель: Electrochemical Instruments** **Россия, Московская область, г. Черноголовка** **Телефон: 8(495)720-31-57** **e-mail: Отдел продаж: sales@smart-stat.ru** **Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru** **Сайт: https://smart-stat.ru/**
Вилитек Решения для лабораторий и высокотехнологичных производств	**Российское предприятие ООО «Вилитек»** **Москва, Остаповский проезд, дом 5, строение 6** **Телефон: +7 495 191-13-97** **e-mail: request1@vilitek.ru** **Сайт: https://vilitek.ru/**
АО "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина	**АО "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина** **141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная ул., д.2а, корпус 1, комната 65, этаж 2** **Наш телефон: +7 (495) 465-86-80** **E-mail: info@istokmw.ru** **Сайт: http://www.istokmw.ru/**
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЭЛЕКОНД	**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**

Оптимальный вариант размещения в г. Плёс - отель ИТИЛЬ

	Ивановская область, г. Плёс, ул. Луначарского, д.24а Сайт отеля: https://itilples.ru/ Телеграмм-канал https://t.me/itilples Телефоны: +7-905-107-00-00 +7-905-105-80-00 Почта: itilples@mail.ru

Научно-производственная компания SmartStat

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного оборудования для проведения электрохимических исследований и испытаний.

Наша миссия, это обеспечение российских ученых и инженеров высококачественным отечественным оборудованием уровня лучших европейских брендов с учетом локальных ценовых требований. Это стало возможным благодаря 20-тилетнему опыту непрерывной работы специалистов компании SmartStat именно в этом направлении.

Традиционная основа нашей продукции, это высокоточные исследовательские потенциостаты-гальваностаты, отличающиеся широкой функциональностью, высокой надежностью и безусловным качеством измерения. В нашем каталоге представлено оборудование в широком ценовом ассортименте, различающееся по функциональности. В 2025 году была запущена в серийное производство новая линейка современного многоканального оборудования для испытаний химических источников тока.

Продукция SmartStat разрабатывается и выпускается в России, поэтому всегда есть в наличии на нашем складе в Московской области. Только у нас вы получите полноценную техническую поддержку и помощь в подборе и эксплуатации оборудования, а также в проведении измерений и испытаний от экспертов со степенью ДХН по специальности электрохимия.

Вилитек
Решения для лабораторий и высокотехнологичных производств

ООО «Вилитек»

Российское предприятие **ООО «Вилитек»** специализируется на проектировании, производстве и комплексных поставках современного оборудования для лабораторных исследований, систем испытаний, а также высокотехнологичных пилотных производств.

Наша миссия — обеспечить российских исследователей и инженеров оптимальными решениями как с технической, так и с финансовой точек зрения. Это становится возможным благодаря успешному совмещению развития собственного высокотехнологичного производства в России и статусу эксклюзивного представителя ведущих зарубежных заводов-изготовителей.

Традиционная основа нашего ассортимента — это надежное и современное лабораторное оборудование: от герметичных перчаточных боксов собственной разработки, климатических камер и шкафов сухого хранения до лабораторных мельниц, центрифуг и вакуумных систем. Оборудование «Вилитек» успешно используется для решения самых сложных задач в ведущих российских научных центрах, на предприятиях «Росатома» и «Роскосмоса», а также в крупных промышленных и частных фирмах.

Значительная часть продукции разрабатывается и выпускается в России, а самые востребованные позиции всегда есть в наличии на нашем большом складе в Москве, где также открыта собственная демонстрационная лаборатория. Обращаясь к нам, вы получаете полный спектр квалифицированных услуг: от экспертного консультирования и подбора до монтажа, пусконаладки, обучения персонала и полноценной гарантийной и сервисной поддержки на всех этапах эксплуатации.

Решения для лабораторий и высокотехнологичных производств

Местонахождение: Россия, г. Москва
Телефон: +7 (495) 545-07-08
E-mail: info@vilitek.ru
Сайт: www.vilitek.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

Контактная информация

Наш адрес:

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

Наш телефон: +7 (495) 465-86-80

E-mail: info@istokmw.ru

http://www.istokmw.ru/

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.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

XVII ПЛЁССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-25-9

ISBN 978-5-905364-25-9