



ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ-2023

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

23-27 октября, 2023

Россия, Москва

Организаторы



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт физической химии
и электрохимии
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)



«МКС» – организационно-
технологическое сопровождение в
планировании, организации
и проведении мероприятий



ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ-2023

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

23-27 октября, 2023

Россия, Москва

УДК 544.6
ББК 24.57
Э455

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Э455 Электрохимия–2023: всероссийская конференция по электрохимии с международным участием, 23 – 27 октября, 2023, Москва, Россия. *Сборник тезисов докладов.* — М.: ИФХЭ РАН, 2023. – 492 с.

ISBN 978-5-00202-420-9

В сборнике представлены материалы Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023», которая проходит с привлечением ведущих экспертов в области электрохимии на должном международном уровне.

В сборнике рассмотрены новые подходы общих и теоретических вопросов электрохимии. Представлены результаты научных исследований, отражающие последние достижения в области электрохимического материаловедения, электрохимической энергетики и электроанализа. Обсуждаются актуальные проблемы биоэлектрохимии и биоэнергетики. Представлены результаты экспериментальных исследований в области органической электрохимии и электрохимии мембран. Широко представлены новые подходы в исследовании коррозионных явлений и анодных оксидных пленок.

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований молодых учёных по научным направлениям конференции, сделанные на молодежной сессии.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Для широкого круга электрохимиков, химиков, физиков, экологов, инженеров, специалистов научно-исследовательских групп, организаций, аспирантов и студентов.

Научное издание

Редакционная коллегия:

проф. Воротынцев М.А., Кулькова Т.А., проф. Некрасов А.А.,
к.х.н. Некрасова Н.В.

ISBN 978-5-00202-420-9

© Авторы научных статей, 2023
© ИФХЭ РАН, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

(тезисы отсортированы в порядке фамилий докладчиков)

Организационный комитет	4
Пленарные доклады	5
Устные доклады	19
Стендовые доклады	179
Публикация в материалах конференции	356
Содержание.....	442
Авторский указатель.....	474

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: акад. Цивадзе А.Ю.

Заместители председателя:

проф. Андреев В.Н., проф. Батищев О.В., проф. Воротынцев М.А.

Секретарь: проф. Некрасов А.А.

Члены комитета:

акад. Алдошин С.М., чл.-корр. Антипов Е.В., проф. Бредихин С.И., проф. Будникова Ю.Г., проф. Введенский А.В., проф. Волгин В.М., акад. Горбунова Ю.Г., проф. Гутерман В.Е., проф. Давыдов А.Д., проф. Добровольский Ю.А., проф. Зайков Ю.П., акад. Золотов Ю.А., проф. Казаринов И.А., проф. Карлов С.С., проф. Карякин А.А., проф. Кондратьев В.В., проф. Кривенко А.Г., проф. Т.Л. Кулова, проф. Магдесиева Т.В., проф. Михельсон К.Н., чл.-корр. Немудрый А.П., проф. Никоненко В.В., проф. Плетнев М.А., проф. Сафонов В.А., проф. Скундин А.М., проф. Смирнова Н.В., проф. Филиппов А.Н., акад. Хохлов А.Р., акад. Ярославцев А.Б.

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

проф. Батищев О.В. (председатель); проф. Андреев В.Н. (зам. председателя), Кулькова Т.А., к.х.н. Некрасова Н.В., Растригина О.И., Тюрин Д.Н.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: проф. Воротынцев М.А.

Секретарь: проф. Некрасов А.А.

Секция 1: Общие и теоретические вопросы электрохимии

Организаторы: проф. Давыдов А.Д., проф. Кривенко А.Г., проф. Сафонов В.А. (координатор)

Секция 2: Электрохимическое материаловедение

Организаторы: к.х.н. Грибкова О.Л. (координатор), проф. Кондратьев В.В., член-корр. Немудрый А.П.

Секция 3: Электрохимическая энергетика

Организаторы: член-корр. Антипов Е.В., к.х.н. Лысков Н.В. (координатор), проф. Скундин А.М., проф. Смирнова Н.В., акад. Ярославцев А.Б.

Секция 4: Электроанализ.

Организаторы: проф. Евтюгин Г.А., проф. Карякин А.А. (координатор), проф. Михельсон К.Н.

Секция 5: Биоэлектрохимия и биоэнергетика. Органическая электрохимия

Организаторы: проф. Батищев О.В. (координатор), проф. Будникова Ю.Г.

Секция 6: Электрохимия мембран.

Организаторы: проф. Золотухина Е.В., проф. Никоненко В.В. (координатор)

Секция 7: Коррозия, электрорастворение и электроосаждение металлов, анодные оксидные пленки

Организаторы: д.х.н. Авдеев Я.Г. (координатор), проф. Маршаков А.И.

Секция 8: Молодежная секция

Организаторы: к.х.н. Ключев А.Л. (координатор), к.х.н. Эренбург М.Р.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Na- и K-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.В. Антипов

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

evgeny.antipov@gmail.com

В настоящее время стремительно развиваются исследования в области Na и K-ионных аккумуляторов, которые обладают целым рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными. Удельные энергетические характеристики металл-ионных аккумуляторов, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов.

Аналогично электродным материалам для литий-ионных аккумуляторов смешанные оксиды и полианионные соединения Na и K интенсивно исследуются как потенциальные катодные материалы с целью повышения удельных энергетических характеристик. В то время как слоистые оксиды демонстрируют большую удельную энергию, для полианионных материалов характерны более высокая термическая устойчивость и долговременная циклируемость, вследствие ковалентно связанных структурных каркасов. Дополнительные преимущества ожидаются от синергетического эффекта объединения различных анионов (таких как $(\text{XO}_4)^{\text{P-}}$ и F^-) в анионной подрешетке.

В докладе будет представлен обзор наших исследований новых фосфатов и фторидо-фосфатов переходных металлов в качестве перспективных электродных материалов для Na-ионных и K-ионных аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006).

ПРОТОНОФОРЫ: ОТ ПРОСТОЙ ХИМИИ К СЛОЖНОЙ БИОЛОГИИ

Ю.Н. Антоненко¹, Е.А. Котова¹

¹ НИИ ФХБ имени А. Н. Белозерского МГУ имени М.В.Ломоносова,
Москва 119991, Россия

antonen@genebee.msu.ru

Протонофоры - это химические соединения, способные осуществлять циклический транспорт ионов водорода через искусственные и природные мембраны. Они содержат группу, способную диссоциировать или присоединять протон при физиологических рН. Вторым условием функционирования протонофора является высокая проницаемость через мембрану как протонированной, так и депротонированной форм соединения. В случае проницаемости только протонированной формы, как это имеет место для жирных кислот, истинного протонофорного действия не наблюдается, хотя такие соединения также могут участвовать в регуляции рН с одной или обеих сторон мембраны.

Протонофоры являются разобщителями окислительного фосфорилирования в митохондриях, бактериях и фотофосфорилирования в хлоропластах и фотосинтезирующих бактериях [1,2]. Разобщители могли бы служить естественными средствами от ожирения, если бы не проявляемые ими побочные эффекты. В свое время 2,4-динитрофенол (ДНФ) широко применялся в таком качестве, пока не был запрещен в 1938 году из-за нескольких летальных случаев. Усниновая кислота, которая является вторичным метаболитом лишайников рода *Usnea*, широко используется в качестве биодобавки. Было показано, что она разобщает митохондрии в субмикромольных концентрациях и осуществляет перенос протонов на липидных мембранах. Однако механизм ее действия явно более сложен, чем у других протонофоров, поскольку она способна к обмену двухвалентных катионов на ионы водорода. Это в частности выражается в установлении аномальных диффузионных потенциалов при создании градиентов ионов на БЛМ, и в случае градиента рН потенциал имеет обратный знак по сравнению с уравнением Нернста [3].

В литературе есть целый ряд работ, свидетельствующих о том, что простое представление о действии разобщителей на митохондрии как протонофоров является сильным упрощением. Так [4], было показано, что СССР и другие разобщители имеют на митохондриях сайты очень высокого сродства, расположенные, в частности, на АТФ-азе [5]. Кроме того, было показано, что разобщающее действие ДНФ на митохондриях частично снимается специфическим ингибитором АДФ-АТФ-антипортера карбоксиатрактилазидом (Катр) [6].

Недавно вышла работа Bertholet и соавторов, где измеряли ток через отдельный митопласт, который был прикреплен к стеклянной микропипетке [7]. Было показано, что добавление 50 мкМ ДНФ приводило к существенному увеличению тока. При этом, если измерять ток через кусочек плазматической мембраны, то 50 мкМ ДНФ ток не вызывали. В то же время, высокие концентрации ДНФ достоверно увеличивали ток через плазматическую мембрану.

В этой же работе Bertholet et al. было показано, что помимо действия на ток, индуцированный ДНФ, Катр способен ингибировать ток через мембрану митохондрий, индуцированный такими сильными разобщителями как СССР и SF6847 [7]. Ранее считалось, что такие сильные разобщители не чувствительны к действию Катр [8].

Причиной таких противоречивых результатов может быть различная степень экспрессии белка транслокатора адениновых нуклеотидов в митохондриях разных тканей. Действительно, ранее было показана тканеспецифичность действия Катр для случая жирных кислот [9] и ДНФ [10]. В своей работе мы провели сравнение действия Катр на широкой выборке разобщителей различной структуры для митохондрий печени и сердца. Действие всех анионных разобщителей подавлялось в присутствии Катр в митохондриях сердца, тогда как в случае митохондрий печени действие некоторых из использованных разобщителей почти не зависело от присутствия Катр. Таким образом, полученные данные говорят о малой специфичности сайта связывания анионных разобщителей на белке транслокаторе адениновых нуклеотидов.

Протонофоры используются в фармакологии как антигельминтные препараты. Речь идет о салициланилидах, таких как никлозамид. Их механизм действия на гельминты определен именно как разобщение окислительного фосфорилирования в клетках червей. При этом они проявляют лишь слабое действие на организм человека в силу плохой всасываемости данных препаратов из желудочно-кишечного тракта. Было давно установлено, что многие протонофоры обладают и противомикробным действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 21-14-00062).

Литература

1. McLaughlin, S.; Dilger, J.P. Transport of protons across membranes by weak acids // *Physiol. Rev.* 1980. vol. 60, p. 825-863.
2. Котова, Е.А., Антоненко, Ю.Н. 50 лет изучения протонофоров: разобщение митохондрий как основа терапевтического действия. *Acta Naturae.* 2022. Т. 14. С. 4-13.
3. Rokitskaya, T.I.; Kotova, E.A.; Antonenko, Y.N. Anomalous potentials on bilayer lipid membranes in the presence of usnic acid: Markin-Sokolov versus Nernst-Donnan equilibrium // *Bioelectrochemistry.* 2021. doi: 10.1016/j.bioelechem.2021.107825.
4. Katre, N.V.; Wilson, D.F. Interaction of uncouplers with the mitochondrial membrane: identification of the high affinity binding site // *Arch. Biochem.Biophys.*1978. vol. 191, p. 647-656.
5. Hatefi, Y. Energy conservation and uncoupling in mitochondria // *J.Subpamol.Struct.* 1978. vol. 3, p. 201-213.
6. Andreyev, A.Y.; Bondareva, T.O.; Dedukhova, V.I.; Mokhova, E.N.; Skulachev, V.P.; Volkov, N.I. Carboxyatractylate inhibits the uncoupling effect of free fatty acids // *FEBS Letters.* 1988. vol. 226, p. 265-269.
7. Bertholet, A.M. et al. Mitochondrial uncouplers induce proton leak by activating AAC and UCP1 // *Nature.* 2021. vol. 606, p.180-187.
8. Starkov, A.A. et al. 6-Ketocholestanol is a recoupler for mitochondria, chromatophores and cytochrome oxidase proteoliposomes // *Biochim.Biophys.Acta.* 1997. vol. 1318, p. 159-172.
9. Schonfeld, P. Does the function of adenine nucleotide translocase in fatty acid uncoupling depend on the type of mitochondria? // *FEBS Letters.* 1990. vol. 264, p. 246-248.
10. Zuna, K. et al. Mitochondrial Uncoupling Proteins (UCP1-UCP3) and Adenine Nucleotide Translocase (ANT1) Enhance the Protonophoric Action of 2,4-Dinitrophenol in Mitochondria and Planar Bilayer Membranes // *Biomolecules.* 2021. vol. 11, p. 1178.

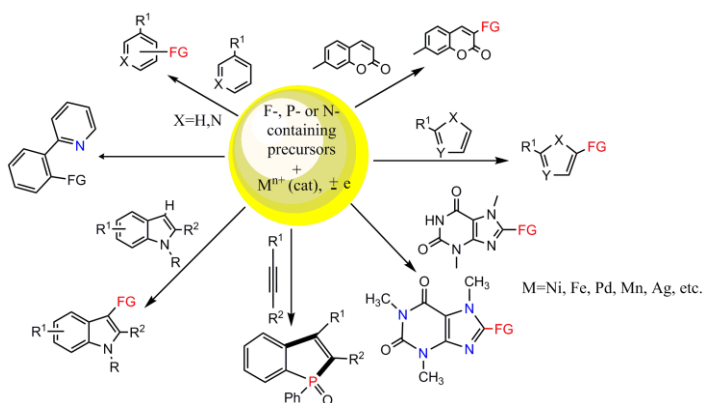
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФУНКЦИОНИЗАЦИИ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ВОДОРОД КАК НАПРАВЛЕНИЕ «ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ»

Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, М.В. Тарасов, Е.Л. Доленговский

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия*

olefindirector@gmail.com

Разработка методов органического синтеза, соответствующих концепции устойчивого развития и отвечающих таким принципам «зеленой» химии как атом-экономность, малоотходность, энергоэффективность, остается на протяжении последних двух десятилетий актуальной задачей. Электрификация органического синтеза, то есть поиск альтернативных эко-эффективных подходов к получению практически значимых продуктов с использованием методов электрохимии, развивается в геометрической прогрессии, компенсируя годы спокойного развития. Разработка эффективной стратегии направленного синтеза практически значимых химических соединений, базирующейся на прямой активации и последующей функционализации С-Н связи ароматических и гетероароматических соединений (с образованием новых С-Р, С-Н, С-С связей) в мягких электрокаталитических условиях,



путем установления ключевых интермедиатов и их свойств, механизмов каталитических реакций, их закономерностей комплексом современных методов, в том числе методами электрохимии и ЭПР составляет предмет настоящего сообщения. Предлагаемая стратегия основана на управлении селективностью превращения потенциалом электролиза, обеспечивающем

окисление конкретного участника процесса (либо металла, лиганда, металлоцикла со связью М-С, либо партнера сочетания), лежащего на пути реакции и определяющего эффективность всего каталитического цикла в целом. Электрохимические методы следует использовать в сочетании с методами спектроскопии для получения подробной характеристики промежуточных соединений. Мы предлагаем «зеленый» одностадийный каталитический метод введения, фосфор- или азотсодержащих функциональных групп в различные соединения со связью С-Н с помощью электрохимического восстановления или окисления металлокомплексов в мягких условиях. Каталитически активная форма комплексов металлов в высокой/низкой степени окисления образуется и регенерируется на электроде без специально добавленных восстановителей (или окислителей). Выделены и охарактеризованы ключевые металлоорганические промежуточные соединения. В ряде случаев обнаружены радикальные механизмы.

Благодарность: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00017.

ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ БРОМАТОВ И ХЛОРАТОВ. НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.А. Воротынцев^{1,2}, Д.В. Конев^{1,2}

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

² ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, РФ

mivo2010@yandex.com, dkfrvzh@yandex.ru

Из общих соображений можно было ожидать [1], что источники тока, в которых катодный процесс осуществляется по принципу проточной редокс-батареи на основе восстановления галогената XO_3^- (бромата BrO_3^- или хлората ClO_3^-) из водного раствора:



будет обладать рядом важных достоинств.

В частности, теоретические расчеты [2], основанные на термодинамических параметрах броматного ($X = Br$) процесса (1), дают около 800 А ч/кг и 1400 А ч/дм³ раствора для плотности редокс-заряда насыщенного раствора $LiBrO_3$ при 25°C за счет высокой растворимости этой соли и 6-электронного процесса (1). Для водородно-броматной (H_2 - $LiBrO_3$) батареи такие расчеты дают при 700 атм давлении H_2 для плотности энергии около 740 Вт ч/кг и 865 Вт ч/дм³ системы при 25°C (еще больше при 50-60°C), что во много раз превышает, например, эти показатели для коммерческих литий-ионных батарей.

Несмотря на эти привлекательные предсказания, до наших работ в мировой литературе не было *ни одной публикации* по источникам тока на основе броматов. Очевидной причиной является *полная неэлектроактивность броматов* в нужном интервале потенциалов – даже на специально модифицированных электродах.

В качестве решения этой проблемы было предложено [1] использовать механизм *редокс-медиаторного катализа ЕС-cat* (или ЕС') который использует цикл из электрохимической и химической стадий на основе редокс-пары Ox/Red :



Прохождение цикла приводит к постепенной трансформации электрохимически инертного "основного реагента" А.

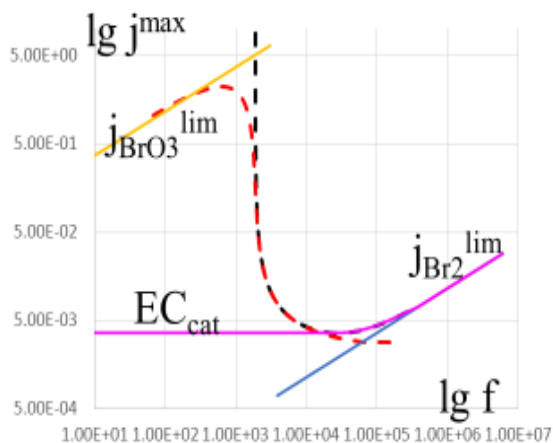


Рис. 1. Предельный ток на ВДЭ для ЕС-cat механизма и для броматного процесса

Закономерности ЕС-cat процесса хорошо известны. Например, зависимость его предельного тока при стационарном режиме j^{max} на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) от частоты вращения электрода f в билогарифмических координатах имеет вид (рис. 1): линейная зависимость при высоких частотах (отсутствие катализа: предельный ток восстановления Ox компонента), выход на постоянное значение при частотах ниже критического значения (за счет превращения компонента А за счет медиаторного цикла). Ток j^{max} при всех частотах пропорционален объемной концентрации катализатора $[Ox]^0$.

Роль такой редокс-пары для восстановления бромат-аниона ($A = \text{BrO}_3^-$) может играть Br_2/Br^- , поскольку Br_2 достаточно быстро восстанавливается даже на немодифицированных углеродных материалах, а Br^- быстро и необратимо реагирует в кислых растворах с бромат-анионом:



Ввиду аналогии между процессами (2a),(2b) и (3a),(3b) очевидно, что броматный процесс тоже проходит по редокс-медиаторной схеме, хотя и с *неединичными стехиометрическими коэффициентами*. Поэтому *a priori* предполагалось, что закономерности обоих процессов будут *аналогичными*.

Однако наш теоретический анализ броматного процесса (3a),(3b) на ВДЭ электроде [3] дал *совершенно неожиданный результат*, показанный на рис. 1. Если в области высоких частот ток j^{\max} определяется, как и для ЕС-cat механизма, предельным током разряда Ох-формы пары, т.е. Br_2 , то при частотах ниже критической ток j^{\max} **резко РАСТЕТ с уменьшением частоты вращения электрода**, т.е. **при ослаблении конвекции**; при еще более низких частотах ток **проходит через максимум**, после чего убывает как $\Gamma^{1/2}$.

Поразительны предсказания и для зависимости тока j^{\max} от объемной концентрации каталитического компонента $[\text{Br}_2]^0$: только в области высоких частот, где процесс сводится к разряду молекул Br_2 на электроде, ток j^{\max} пропорционален $[\text{Br}_2]^0$. Напротив, в области более низких частот ток j^{\max} **практически не зависит от объемной концентрации каталитического компонента**, что полностью отличается от предсказаний катализа для ЕС-cat механизма. В области низких частот (ниже максимума тока на рис. 1) величина j^{\max} **порядка предельного тока бромата** BrO_3^- , хотя этот компонент **не реагирует на электроде** – **даже если концентрация каталитической формы $[\text{Br}_2]^0$ очень мала**.

Все эти закономерности, которые **не присущи ни одному ранее известному электрохимическому механизму** [4], связаны с тем, что **редокс-медиаторный цикл (3a),(3b) является автокаталитическим**, так что **его прохождение приводит к превращению основного реагента (бромата) в компоненты каталитической редокс-пары (бром и бромид)**, а не в неэлектроактивный компонент, как в схеме ЕС-cat процесса Р, т.е. соответствует **новому механизму электрохимических процессов – редокс-медиаторному автокатализу (ЕС-autocat)** [3].

Все эти поразительные предсказания теории [3] были позднее подтверждены экспериментальными исследованиями броматного процесса [5], в частности, **мощный рост предельного тока j^{\max} (в сотни раз)** при уменьшении частоты вращения электрода и прохождение его максимума, где ток сопоставим **с предельным диффузионным током для бромата** при **очень низкой объемной концентрации Br_2** .

На основе этих предсказаний о возможности прохождения очень сильных токов при очень низкой объемной концентрации каталитического компонента (брома) были **сконструированы и испытаны водородно-броматные разрядные устройства** [6,7], которые для растворов бромата с концентрацией порядка 1М показали удельные мощности до **1 Вт/см²** при токе **свыше 1 А/см²** и эффективности преобразования бромата в бромид по схеме (1) **свыше 93%**.

Величины термодинамических параметров источников тока на основе процесса восстановления хлоратов (1) ($X = \text{Cl}$) выглядят еще более впечатляюще, чем для броматного процесса. Плотность редокс-заряда для насыщенного водного раствора LiClO_3 составляет 1580 А ч/кг или 3100 А ч/дм³ при 25°C за счет еще более высокой растворимости. Комбинация этого процесса на положительном электроде с водородной реакцией на отрицательном дает 1130 Вт ч/кг или 1160 Вт-ч/дм³ с учетом ЭДС батареи

в 1.45 В. Как и в случае броматов, до наших исследований в мировой литературе не было *ни одной публикации* по источникам тока на основе хлоратов, что, очевидно, является следствием *отсутствия у них электроактивности на электродах* (даже специально модифицированных) в нужном интервале потенциалов.

Казалось бы, эта проблема для хлоратов могла бы быть решена на основе того же редокс-медиаторного цикла с заменой в схеме (3а), (3в) Вг на Cl. Однако соединения хлора в целом гораздо менее химически активны по сравнению с соединениями брома. В частности, константа скорости реакции конпропорционирования (3в) для соединений хлора: $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ примерно *на 5 десятичных порядков меньше* соответствующей константы для соединений брома. Оценки показывают, что ток за счет соответствующего редокс-цикла будет слишком низким для использования этой реакции в источниках тока.

В этом контексте ожидалось отрицательные результаты (слишком малые токи разряда) для электровосстановления хлората в растворе с добавкой серной кислоты. Однако при достаточно высокой кислотности раствора наблюдались [8] скорости этого процесса, вполне достаточные для применений в источниках тока – *даже без добавки Ох компонента какой-либо посторонней редокс-пары*. В результате *in operando* спектроскопических исследований было установлено, что превращение хлората происходит снова *по автокаталитическому (ЕС-autocat) механизму*, в котором *ключевую роль играет диоксид хлора* (ClO_2), который накапливается в растворе в ходе процесса до высоких концентраций, тогда как конечным продуктом восстановления хлората является в основном *хлорид-анион* (Cl^-) – в соответствии с глобальной схемой процесса (1) при $X = \text{Cl}$.

Наши испытания спроектированных и изготовленных в лаборатории водородно-хлоратных источников тока с мембранно-электродным блоком [9] дали при 25°C для начальных водных растворов составов 1М NaClO_3 + (4-6)М H_2SO_4 следующие показатели: фарадеевская эффективность глобального процесса (1) – 90-99%, степень преобразования химической энергии в электрическую – 44-48%, максимальная удельная мощность – от 290 до 400 мВт/см² (до 500 мВт/см² при 50°C) при плотности тока разряда до 0.8 А/см², средняя удельная мощность в ходе разряда – от 145 до 350 мВт/см². Наиболее высокие показатели наблюдались для раствора 5М H_2SO_4 .

In operando контроль эволюции состава раствора католита методом спектроскопии в УФ-видимом диапазоне показал, что концентрация диоксида хлора (ClO_2): 1) постепенно возрастает во время начального этапа процесса функционирования устройства, достигая значений, сопоставимых с начальной концентрацией хлората и сильно зависящих от кислотности раствора, 2) сохраняет сравнительно стабильный уровень в широком интервале промежуточных времен процесса, 3) монотонное убывание (вплоть до нулевого уровня) на заключительном этапе процесса. Эти данные подтверждают кардинальную роль диоксида хлора ClO_2 в *автокаталитическом редокс-медиаторном цикле*, посредством которого происходит преобразование хлората в хлорид.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности дальнейшей разработки направления по развитию источников тока с броматным или хлоратным процессом на катоде.

Работы проведены при поддержке РНФ (грант 15-13-20038 для броматного процесса; гранты 20-63-46041 и 23-13-00428 для хлоратного процесса).

Литература

1. Yu.V. Tolmachev, A. Pyatkovskiy, V.V. Ryzhov, D.V. Konev, M.A. Vorotyntsev, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, 19(9), 2711.
2. M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, D.V. Konev, *Pure Appl. Chemistry*, 2017, vol. 89, 1429.
3. M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, Y. V. Tolmachev, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, 779.
4. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods*, 2nd ed., New York: Wiley, 2001.
5. A.D. Modestov, D.V. Konev, A.E. Antipov, M.M. Petrov, R.D. Pichugov, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, 655.
6. A.D. Modestov, D.V. Konev, O.V. Tripachev, A.E. Antipov, Y.V. Tolmachev, M.A. Vorotyntsev, *Energy Technology*, 2018, vol. 6, 242
7. A. D. Modestov, D. V. Konev, A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, 3075/
8. D.V. Konev, O.A. Goncharova, Yu.V. Tolmachev, M.A. Vorotyntsev, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, 58, n. 11, 978
9. D.V. Konev, O.I. Istakova, E.A. Ruban, A.T. Glazkov, M.A. Vorotyntsev, *Molecules*, 2022, 27, 5638.

ПРОБЛЕМЫ ДИЗАЙНА БИОАНОДОВ ДЛЯ СЕНСОРОВ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Е.В. Золотухина, Е.В. Герасимова, К.В. Горьков,
С.А. Клейникова, А.В. Винюков**

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук, Черногловка, Россия*

zolek@icp.ac.ru

Биоэлектрохимические реакции, в которых в качестве катализаторов выступают ферменты или живые микроорганизмы, используются в сенсорах различных физиологически важных веществ, при мониторинге роста и развития микроорганизмов (биосенсоры) и при разработке биотопливных элементов. Принцип работы таких устройств схожий. Используется реакция окисления топлива/аналита на аноде, модифицированном биокатализатором. В рамках данной работы обсуждаются проблемы, возникающие при организации такого биоанода: необходимость использования медиатора или электрокатализатора и его природа, требования к среде анализа (природа буферной системы, среды, pH раствора) и возможностям ее варьирования, особенностям использования и профилирования (оценки жизнеспособности) живых биокатализаторов.

Так, показано, что выбор медиаторной системы для сопряжения биохимической и электродной реакций, выбор буферной системы и ее концентрации (ионной силы), а также выбор среды для роста микроорганизмов являются нетривиальными задачами [1-4]. Обсуждаются решения, позволяющие получать стабильные биоэлектрохимические платформы для анализа различных веществ [1, 5-8].

Приводятся примеры работы биотопливных элементов на основе экстрактов ферментов и живых микроорганизмов, обсуждаются факторы, влияющие на эффективность токового отклика, стабильность работы [2-4]. Предлагается пример универсальной измерительной ячейки, позволяющей независимо изменять состав биоанода и катода, что важно для сравнения экспериментальных результатов разных работ [3].

Работа выполнена в рамках госзадания по темкарте № АААА-А19-119061890019-5.

Литература

1. E.V. Zolotukhina, E.V. Gerasimova, V.V. Sorokin, M.G. Levchenko, A.S. Freiman, Y.E. Silina // *Chemosensors*. 2022. V.10(8). # 298. 10.3390/chemosensors10080298
2. M.V. Dmitrieva, A.S. Freiman, V.V. Sorokin, A.A. Terent'ev, E.V. Zolotukhina // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2022. V. 58(10). P. 885-890. 10.1134/S1023193522100044
3. M.V. Dmitrieva, I.N. Shishov, S.V. Shmalii, V.D. Myazin, A.Y. Bazhenov, E.V. Gerasimova, E.V. Zolotukhina // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2020. V. 56. P. 938-945. 10.1134/S1023193520110038
4. M.V. Dmitrieva, E.V. Gerasimova, A.A. Terent'ev, Y.A. Dobrovolskii, E.V. Zolotukhina // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2019. V. 55 (9). P. 889-899. 10.1134/S1023193519090064
5. N. Apushkinskaya, E.V. Zolotukhina, E.V. Butyrskaya, Y.E. Silina // *Computational and structural biotechnology journal*. 2022. V.20. P.3824-3832. 10.1016/j.csbj.2022.07.012

6. E.V. Zolotukhina, A. Katsen-Globa, M. Koch, C. Fink-Straube, T. Sukmann, M.G. Levchenko, Y.E. Silina // *Bioelectrochemistry*. 2022. # 108082. 10.1016/j.bioelechem.2022.108082
7. Y.E. Silina, N. Apushkinskaya, N.V. Talagaeva, M.G. Levchenko, E.V. Zolotukhina // *Analyst*. 2021. V. 146(15). P. 4873-4882. 10.1039/D1AN00882J
8. E.V. Butyrskaya, N. Korkmaz, E.V. Zolotukhina, V. Krasiukova, Y.E. Silina // *Analyst*. 2021. V. 146. P. 2172 – 2185. 10.1039/D0AN02429E
9. E.V. Zolotukhina, E.V. Butyrskaya, M. Koch, P. Herbeck-Engel, M.G. Levchenko, Y.E. Silina. // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, V. **25**. P. 9881 – 9893 DOI: 10.1039/D3CP00829K
10. M. Koch, A. Katsen-Globa, E.V. Zolotukhina, Y.E. Silina. // *Biochemical engineering journal*. 2023 Volume 195, 108908 <https://doi.org/10.1016/j.bej.2023.108908> IF 4.446
11. Silina, Y.E., Fink-Straube, C., Koch, M. and Zolotukhina, E.V. // *Bioelectrochemistry*, 2023. 149, p.108283. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108283>

ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

А.Б. Ярославцев^{1,2}, Д.В. Голубенко¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

² *АО ТВЭЛ, Москва, Россия*

yaroslav@igic.ras.ru

Ионообменные мембраны находят обширное применение в современных технологиях, включая энергетику, водоочистку, электрохимический синтез, медицину и др. При всем разнообразии требований, предъявляемых к мембранам конкретными приложениями, среди них можно выделить ряд общих. В первую очередь отметим такие транспортные характеристики, как ионная проводимость и селективность, которые определяют производительность различных электрохимических устройств. Вместе с тем, важной проблемой является и стоимость мембранных материалов. Так, несмотря на то, что гетерогенные мембраны, как правило, существенно уступают гетерогенным по сочетанию проводимости и селективности (что обусловлено особенностью методов их получения) [1], именно они на сегодняшний день безраздельно господствуют в подавляющем большинстве электрохимических устройств. В данном докладе будут рассмотрены разработки новых ионообменных мембран для электрохимических приложений.

Огромное значение для современного общества имеет энергия, без которой невозможно развитие индустрии. Вместе с тем в последние годы уделяется вопросам экологии, что определяет тенденции к энергосбережению, декарбонизации и развитию возобновляемой энергетике, основанной на использовании энергии солнца, ветра, воды. Вместе с тем стохастичность природных явлений определяет необходимость совместного использования солнечных батарей и ветрогенераторов с накопителями энергии, среди которых будут доминировать метал-ионные аккумуляторы и водородный цикл. Значительную часть стоимости топливных элементов и электролизеров для получения водорода, составляют дорогостоящие катализаторы на основе платины или других металлов платиновой группы. Поэтому для них скорее важна такая характеристика как стабильность. В связи с этим критически важным параметром оказывается стабильность мембранных материалов. Чем дольше работает устройство, тем в большей степени окупаются затраты на его изготовление. Именно поэтому наибольшую распространенность получили топливные элементы на основе дорогостоящих перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафион или Аквивион. В России мембраны такого типа производились фирмой "Пластполимер", однако их изготовление было остановлено. Стоит отметить, что транспортные свойства мембран во многом определяются размерами пор и каналов, формирующихся в них за счет процессов самоорганизации. Показано, что улучшенные проводящие свойства мембран Аквивион с короткой боковой цепочкой определяются в первую очередь их высокой ионообменной емкостью [2]. Однако это закономерно приводит к понижению их селективности, что выражается в росте их газопроницаемости. Эта закономерность является общей для всех типов мембран и попытки повышения их проводимости обычно приводят к понижению селективности и наоборот.

В то же время именно высокая стоимость топливных элементов и электролизеров в настоящее время тормозит широкое распространение водородной энергетики. Кроме того, время работы ряда устройств специального назначения может

быть весьма ограничено. Потому требование стабильности мембран для них не является столь критичным. На сегодняшний день стоимость изготовления таких устройств может быть заметно понижено за счет использования менее стабильных, но более дешевых мембран с высокими транспортными характеристиками. Для систем водоочистки, время работы мембран в которых определяется не столько химической стабильностью, сколько формированием отложений [3], требование химической стабильности еще менее важно, а стоимость и сочетание транспортных свойств существенно более критично. Поэтому многие производители считают крайне важным получение сравнительно дешевых гомогенных или гетерогенных мембран с высоким сочетанием проводимости и селективности.

Среди перечня работ, посвященных синтезу новых ионообменных мембран можно выделить перспективные направления, связанные с пост-радиационной прививкой или заполнением пор в промышленных полимерных пленках. Эти подходы зачастую позволяют получить плотные ионообменные мембраны, состав которых близок к гетерогенным мембранам, но лишены дополнительной системы крупных пор. За счет этого удастся получить мембраны, которые наряду с высокой проводимостью характеризуются и достаточно высокой селективностью [4]. В связи с этим некоторые из таких мембран хорошо зарекомендовали себя в топливных элементах и обратном диализе [5]. Подобных эффектов удастся добиться не только на катионо-, но и на анионообменных мембранах [6].

В последние годы одним из актуальных направлений при изготовлении металл-ионных аккумуляторов становится переход к созданию полностью твердотельных устройств, отличающихся повышенной стабильностью. Одной из наиболее перспективных замен наиболее распространенным на сегодняшний день являются полимерные катионообменные мембраны, интеркалированные апротонными растворителями [7].

Отдавая дань бурно развивающимся приложениям энергетики продолжают развиваться и более традиционные направления, в частности связанные с водоочисткой. В связи с высокой селективностью привитые мембраны позволили добиться хороших результатов и в электродиализе включая направление, связанное с получением мембран с повышенной селективностью к одновалентным ионам [8]. Однако этом плане наиболее перспективным представляется наибольшее распространение получили мембраны с нанесенными на их поверхность слоями, содержащими функциональные группы, приобретающие при диссоциации противоположный заряд [9]. Кроме того, повысить селективность таких мембран удастся за счет формирования в их порах наночастиц некоторых оксидов [10]. Высокая селективность дает возможность использовать ионообменные, в том числе гибридные мембраны для изготовления сенсорных систем. Варьирование свойств и концентрации наночастиц позволяет изменять чувствительность мембран к различным ионам и на основе электродов с разными мембранами создавать мультисенсорные системы с высокой чувствительностью [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 23-43-00138.

Литература

1. Stenina, I., Golubenko, D., Nikonenko, V., Yaroslavtsev, A. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement.// Int. J. Mol. Sci. 2020. vol.21. N5517.
2. Прихно, И.А., Сафронова, Е.Ю., Стенина, И.А., Юрова, П.А., Ярославцев, А.Б. Зависимость транспортных свойств перфторированных сульфокатионитных мембран

от ионообменной емкости.// Мембраны и мембранные технологии, 2020. Т.10. С. 273–280.

3. Апель, П.Ю., Велизаров, С., Волков, А.В., Елисеева, Т.В., Никоненко, В.В., Паршина, А.В., Письменная, Н.Д., Попов, К.И., Ярославцев, А.Б. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах.// Мембраны и мембранные технологии, 2022. Т.12. с.81–106.

4. Golubenko, D.V., Yurova, P.A., Desyatov, A.V., Stenina, I.A., Kosarev, S.A., Yaroslavtsev, A.B. Pore Filled Ion-Conducting Materials Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene.// Membr. Membr. Technol. 2022. vol.4. p.398–403.

5. Golubenko, D.V.; Korchagin, O.V.; Voropaeva, D.Y.; Bogdanovskaya, V.A.; Yaroslavtsev, A.B. Membranes Based on Polyvinylidene Fluoride and Radiation-Grafted Sulfonated Polystyrene and Their Performance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells.// Polymers 2022. vol.14, N3833.

6. Golubenko, D.V., Van der Bruggen, B., Yaroslavtsev, A.B. Novel anion exchange membrane with low ionic resistance based on chloromethylated/quaternized-grafted polystyrene for energy efficient electromembrane processes// J. Applied Polymer Sci. 2020, V.137, N48656.

7. Voropaeva, D.Yu., Novikova, S.A., Yaroslavtsev, A.B. Polymer electrolytes for metal-ion batteries. // Rus. Chem. Rev. 2020, V.89, p.1132-1155.

8. Golubenko, D.V., Yaroslavtsev, A.B. Effect of current density, concentration of ternary electrolyte and type of cations on the monovalent ion selectivity of surface-sulfonated anion-exchange membranes: Modelling and experiment.// J. Membrane Sci. 2021. V.635, N119466.

9. Luo, T., Abdu, S., Wessling, M. Selectivity of ion exchange membranes: A review.// J. Memb. Sci. 2018. V.555, p.429–454.

10. Manin, A.D., Golubenko, D.V., Yurova, P.A., Yaroslavtsev, A.B. Improvement of Li/Mg monovalent ion selectivity of cation-exchange membranes by incorporation of cerium or zirconium phosphate particles.// Mendeleev Commun. 2023. vol.33, p.365–367.

11. Safronova, E., Safronov, D., Lysova, A., Parshina, A., Bobreshova, O., Pourcelly, G., Yaroslavtsev, A. Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on the on their properties.// Sensors Actuators, B: Chem. 2017, V.240, p.1016-1023.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

IN-SITU RAMAN PROBING ELECTROCHEMICAL REACTIONS

Jian-Feng Li¹

¹ *Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

Li@xmu.edu.cn

Understanding the fundamental reaction mechanism and the structure-activity relationship at electrochemical interfaces is essential for developing electrochemistry and electrocatalysis. Such fundamental understanding is strongly dependent on the surface molecular information of the species at the electrochemical interfaces, especially those acquired under working conditions. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) can provide such information with ultrahigh surface sensitivity. However, only a few metals (like Au, Ag, and Cu) with particular nanostructures can generate strong SERS effects. This material and morphology limitation has greatly hindered the applications of SERS in probing electrochemical reactions.

To overcome the long-standing limitations, we developed various strategies, including the “borrowing” strategy, shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS), and SHINERS-satellite strategy, through the fabrication of plasmonic core-shell nanostructures, allowing in-situ SERS studies at electrochemical interfaces. Using these strategies, the dynamic process of electrocatalytic reactions, such as oxygen reduction reaction (ORR), hydrogen oxidation reaction (HOR), hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), and CO₂ reduction reaction (CO₂RR), etc., occurring on model single crystal surfaces or practical nanocatalysts have been systematically investigated. Direct spectroscopic evidence for the key intermediates, such as *OH, *OOH, and *O₂⁻, as well as interfacial water structure, during reactions has been obtained, which is combined with theoretical simulations to uncover the reaction mechanisms or structure-activity at a molecular level.

References

1. Milczarek, G., Self-doped polyaniline films prepared by electropolymerization in the presence of sulfonated nickel phthalocyanine, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 6100.
1. Li, J. F., Wang, Z. L.*, Tian, Z. Q.* *et al.*, Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, *Nature*, 2010, vol. 464, p. 392.
2. Dong, J. C., Feliu, J.* , Li, J. F.* *et al.*, In situ Raman spectroscopic evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single-crystal surfaces, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 60.
3. Li, C. Y., Cheng, J.* , Li, J. F.* *et al.*, In situ probing electrified interfacial water structures at atomically flat surfaces, *Nature Mater.*, 2019, vol. 18, p. 697.
4. Wang, Y. H., Pan, F.* , Li, J. F.* *et al.*, In situ Raman spectroscopy reveals the structure and dissociation of interfacial water, *Nature*, 2021, vol. 600, p. 81.

(1-8) NANOPARTICLE IMPRINTED MATRICES (NAIM): SPECIATION OF NANOMATERIALS

D. Mandler¹, D. Zelikovich¹, P. Savchenko¹, L. Dery, H. Sagi¹

¹ *The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel 9190401*

Daniel.mandler@mail.huji.ac.il

This contribution deals with a new exciting approach that aims to detect selectively nanoparticles (NPs). With the benefits that NPs bring due to their unique properties that are a result of their size, they also pose a threat. Nanotoxicology is a new discipline, which deals with the adverse effects of NPs. Evidently, the detection of NPs requires the development of appropriate tools. The toxicity of NPs is affected by the core, size, shape, and stabilizing shell of the NPs. Hence, speciation of NPs, is becoming of utmost importance.

We have developed a new concept for the selective recognition and detection of NPs termed nanoparticle imprinted matrices (NAIM).¹⁻⁵ It is analogous to the well-known concept of molecularly imprinted polymers (MIP) in which the molecular analyte is imprinted in a polymer by polymerization of proper monomers with which it chemically associates. The removal of the template forms complementary cavities capable of selective recognition of the analyte. Instead of molecular species, we imprint NPs in various matrices (see for example Figure 1 in a diazonium matrix). The NPs are then removed to form nanometric voids that can selectively recognize the originally imprinted NPs. The NAIM approach works so well that we can detect NPs that are stabilized by different carboxylic acid short molecules.

We will present a few new systems by which we show how NPs can be imprinted inside a matrix. How we can study the NP-matrix interaction, the imprinting of non-spherical NPs, and the detection of NPs from the gaseous phase.

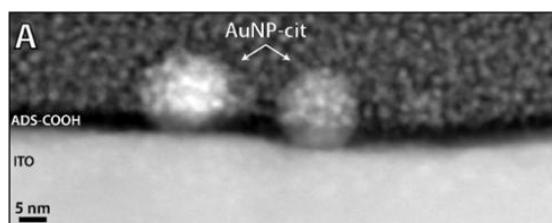


Figure 1: NPs embedded in a very thin matrix on ITO

References

1. Kraus-Ophir S, Witt J, Wittstock G, Mandler D. Nanoparticle-Imprinted Polymers for Size-Selective Recognition of Nanoparticles. *Angew Chem-Int Edit.* 2014;53(1):294-8.
2. Hitrik M, Pisman Y, Wittstock G, Mandler D. Speciation of nanoscale objects by nanoparticle imprinted matrices. *Nanoscale.* 2016;8(29):13934-43.
3. Dery L, Shauloff N, Turkulets Y, Shalish I, Jelinek R, Mandler D. Size-Selective Detection of Nanoparticles in Solution and Air by Imprinting. *ACS Sens.* 2022;7(1):296-303.
4. Zelikovich D, Dery L, Sagi-Cohen H, Mandler D. Imprinting of nanoparticles in thin films: Quo Vadis? *Chem Sci.* 2023;14(36); 9615–9982.
5. Zelikovich D, Savchenko P, Mandler D. High Recognition of Isomer-Stabilized Gold Nanoparticles through Matrix Imprinting. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2023;15(27):32687-96.

ALEKSANDR IL'ICH GLAZUNOV – THE INVENTOR OF ELECTROGRAPHY

F. Scholz

Institute of Biochemistry, University of Greifswald, Germany

fscholz@uni-greifswald.de

Aleksandr Il'ich Glazunov was born on January 20, 1888, in Saint Petersburg, in the family of the Glazunovs, owners of famous publishing house. The composer Aleksandr Konstantinovich Glazunov is a relative of him. In 1906, he graduated from the Imperial Business School with the title of candidate of commerce. Afterwards, he studied at the Polytechnic Institute, finishing the Faculty of Mining in 1912 with a diploma and the title of engineer of metallurgy and electrochemistry. He then became assistant of Nikolay Semëonovich Kurnakov, with whom he introduced the term “bertholloide” for compounds of variable stoichiometry. From 1915 to 1918, Aleksandr Il'ich Glazunov was responsible for the Chekur-Koyashskoe sulphur factory, the Bulganak (now Bondarenkovo) chemical plant on Crimean peninsula and the Temryuk electrochemical factory. In 1919 he survived a capture by red partisans only by paying a considerable amount of money. As a result of the very instable political situation on Crimean peninsula, he escaped in 1921 via Constantinople to Prague. In 1922, he joined the Department of Metallurgy at the State College of Mining (Vysoká škola báňská) in Příbram as a substitute professor. In 1923 he was appointed associate professor and in 1931 full professor of physical chemistry, metallography and alloy theory, electrometallurgy and ironwork. He became the head of the new Institute of Theoretical Metallurgy, which he established. In 1935/1936, he was elected rector of the State College of Mining. After the liberation of Czechoslovakia in 1945, Glazunov started teaching again; and in 1946, after moving the school to Ostrava, he moved to that town in Northern Moravia. In 1946, he lectured in Paris and at the University of Geneva, and in 1948 in Switzerland. After returning to Czechoslovakia, and following the Communist February Coup in 1948, he left the country for Chile. It is not surprising that he flew away from the communists, remembering his bad experience with the red partisans in 1919 on Crimea. He passed away in Santiago de Chile on October 21, 1951.

His most important scientific contribution is the development of electrography. The term electrography has now several meanings. What Glazunov called electrography was a technique where the surface of a metal (or other electronically conducting material) was pressed on a paper that was soaked with an appropriate electrolyte. To the other side of the wet paper was pressed an inert metal electrode. Upon passing a current through the electrodes, metal ions from the sample entered the reagent paper and produced an image. The electrographic images could mirror the distribution of elements on the surface of solid materials and also the electrochemical activity, caused by variations of “dissolution tension”. Thus, he has established for the first time a kind of spatially resolved electrochemistry. Electrography is also the first direct electroanalytical technique for solid materials. Instruments for electrography have been produced in the UK in the 1950-ies. The work of Glazunov has been continues in Czechoslovakia by Rudolf Jirkovský and in USA by John H. Hruska (Hruška).

References

1. Scholz, F., Glazunov's electrography—the first electrochemical imaging and the first solid-state electroanalysis, *J. Solid State Electrochem.*, 2021, vol. 25, p. 2705.

PERSPECTIVE OF SMART PHOTOCAPACITIVE BIOINTERFACE FOR RETINAL NEURON STIMULATION

S.A. Vhanalkar^{1,2}, S. Nizamoglu¹

¹ *Koc University, Istanbul, Turkey*

² *Karmaveer Hire College, Shivaji University, Gargoti, India*

svhanalkar@ku.edu.tr

In recent years, the field of neural interface has made great development, paving the way for novel methods and materials to the investigation and treatment of neurological disorders. The development of efficient and biocompatible neuron stimulation techniques is critical and here we overview a unique smart photocapacitive electrochemical biointerface designed for precise and controlled neuron stimulation. This type of biointerface combines the benefits of self-powered photocapacitive materials, and electrochemical interfaces, providing a versatile and responsive platform for neural manipulation. The self-powered photocapacitive materials have excellent charge storage characteristics, allowing for quick charging and discharging cycles in response to light exposure. This one-of-a-kind function enables on-demand stimulation, giving temporal and spatial control over neuronal network. The tailored electrochemical properties of the smart biointerface consisting of inorganic semiconductor-polymer composite ensure seamless interaction with neural tissues. Its biocompatibility and low cytotoxicity make it appropriate for long-term use without causing harm to adjacent neurons. Furthermore, the biointerface is engineered to harness specific wavelengths of light for enhanced selectivity, reducing the possibility of unintended stimulation of neighboring neural networks. In our experiment, in-vitro investigations on cultivated neuronal cells, namely animal retina-derived hippocampus cells, were carried out to validate the efficacy of the smart photocapacitive electrochemical biointerface. The results demonstrate the ability of the biointerface to efficiently stimulate neurons, leading to action potentials and synaptic responses. Furthermore, the biointerface demonstrated spatially limited stimulation by utilizing light pulses of different wavelength and intensity, demonstrating its potential for accurate mapping of neuron networks. In conclusion, the smart photocapacitive electrochemical biointerface constitutes a huge step forward in the field of neural interface. Its unique combination of high charge storage capacity and selective stimulation qualities promises well for fundamental neuroscience research as well as therapeutic applications. The potential to precisely manipulate neural activity with minimal invasiveness opens new avenues for the understanding and treatment of neurological disorders, ultimately improving the quality of life for affected individuals.

MECHANISTIC AND KINETICS INSIGHTS ON FORMIC ACID OXIDATION, IMPLICATIONS FROM pH AND H/D KINETIC ISOTOPE EFFECTS

Yan Xia Chen, Meng-Ke Zhang, Zhen Wei, Wei Chen, Jun Cai

Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China

yachen@ustc.edu.cn

Proton coupled electron transfer (PCET) is involved in many electrocatalytic reactions which are of potential application in electrochemical energy-substance conversion, such as oxygen reduction/evolution (ORR/OER) and hydrogen oxidation/reduction (HOR/HER), oxidation of small organic molecules, NH₃ generation and CO₂ reduction. Reaction conditions such as electrolyte composition and solution pH have a significant effect on the kinetics of the elementary PCET process as well as the overall mechanisms and kinetics of the above-mentioned reactions. Understanding this effect can help in optimizing reactions conditions and improving the reaction activity and selectivity. Furthermore, accurate kinetic information gained from such studies are of great value in establishing, testing and improving theories for electrocatalysis. In this talk, I will discuss our new results on pH, temperature and H-D kinetic isotope effects on formic acid oxidation at Au(111), Pt(111) and Bi modified Pt(111)|Pt(100). In well-buffered solutions, the peak current density (j_p) for formic acid oxidation (FAO) at Pt and Au electrodes displays a bell-shaped pH dependence with the maximum at pH close to the pK_a of FA (j_p -pH plot), the H/D kinetic isotope effect (KIE) factors for FAO (HCOOH/DCOOH) at Pt are ca. 5 ± 2 to 2 ± 1 and 1 in solutions with pH of 1.1, 3.6 and 13, respectively.¹⁻⁴ At Au, the H/D KIE factors for FAO is ca. 5 for all pH.⁵ The kinetic behaviors of possible pathways for FAO with HCOO⁻ as discharging precursor have been studied in detail by computational simulation. Mechanistic and kinetic implications on such reactions will be discussed.¹⁻⁹

References

1. *The mechanisms of HCOOH/HCOO⁻ oxidation on Pt electrodes: Implication from the pH effect and H/D kinetic isotope effect, Electrochem. Commun., 2017, 81, 1.*
2. *pH Effect on Acetate adsorption on Pt(111) electrode, Electrochem. Commun., 2018, 89, 6.*
3. *Bell shape vs Volcano shape pH Dependent Kinetics of the Electrochemical Oxidation of Formic acid and formate, Intrinsic Kinetics or local pH Shift? Electrochim. Acta, 2020, 363, 137160.*
4. *Electrochemical Reaction Induced pH Change at the Electrode / Electrolyte Interface and How to Choose the Right Buffer to Resist Such Change? Anal. Chem., 2021, 93, 1976.*
5. *Reaction mechanism of HCOOH / HCOO⁻ oxidation on Au(1 1 1) electrode: Implication from the pH effect, the H/D kinetic isotope effect and computer simulation, J. Phys. Chem. C, 2022, 126, 29, 11987.*
6. *Challenges and Recent Progress in Unravelling the Intrinsic pH Effect in Electrocatalysis, Current Opinion in Electrochemistry, 2022, 34, 101003.*
7. *The Double Layer Effect with Specifically Adsorbed Anions and Its Promotion Toward Electrocatalytic Reactions, Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 8317.*
8. *Mechanism of Formic Acid Oxidation on Bi Modified Pt(111): Implication from the Concentration Effect of Formic Acid and Different Coverages of Bi, Electrochimica Acta, 2023, 449, 142188.*
9. *Formic Acid Oxidation on Different Coverages of Bismuth-Modified Pt(100): A Detailed Vmmetric and FTIR Study, Journal of Catalysis, doi.org/10.1016/j.jcat.2023.06.038.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ШУМОВЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОХИМИИ: ОБЩАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СЛУЧАЙНЫХ СИГНАЛОВ

М.А. Абатуров, В.Н. Андреев

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

abatur@yandex.ru

Флуктуации и шумы неизбежно сопровождают различные процессы в природе. Открытие броуновского движения показало их связь с фундаментальными явлениями. Впоследствии, нобелевский лауреат И.Р. Пригожин обобщил эти явления и придал им научно-философскую значимость. В области физической химии В.Г. Левичем (ИЭЛАН СССР) была разработана общая теория флуктуаций. До настоящего времени, эти работы, в основном, велись в теоретическом плане [1]. Но сейчас, в связи с новыми техническими возможностями по работе с большими массивами данных, особую актуальность приобретают также и экспериментальные исследования [2-5].

При проведении таких исследований возникают и новые проблемы, обусловленные хаотическим поведением шумовых сигналов, принципиально отличающихся от традиционных сигналов детерминированной формы. Их интерпретация вызывает определённые затруднения, объяснения неоднозначны и недостаточно обоснованы. Это, в целом, ставит под сомнение результативность шумовых методов и требует их более тщательной разработки. Решение этих проблем является целью настоящей работы.

Среди обширного класса шумовых сигналов, отличающихся разнообразием и идиопатической природой можно выделить особую группу сигналов, обладающих свойством эргодичности и стационарности. Это позволяет применить четкие методы математической статистики и получить строго детерминированные оценки [2]. В настоящей работе ставится задача разработки общей методики измерения и анализа именно таких квазистационарных шумовых сигналов. При проведении измерений в электрохимических системах необходимо учесть целый ряд специфических факторов, некоторые из которых ранее уже рассматривались, например, детрендрование [3, 4]. Но проблема требует учета всего единого комплекса вопросов в целом.

В качестве примера на рис.1 показана типичная разрядная характеристики ХИТ.

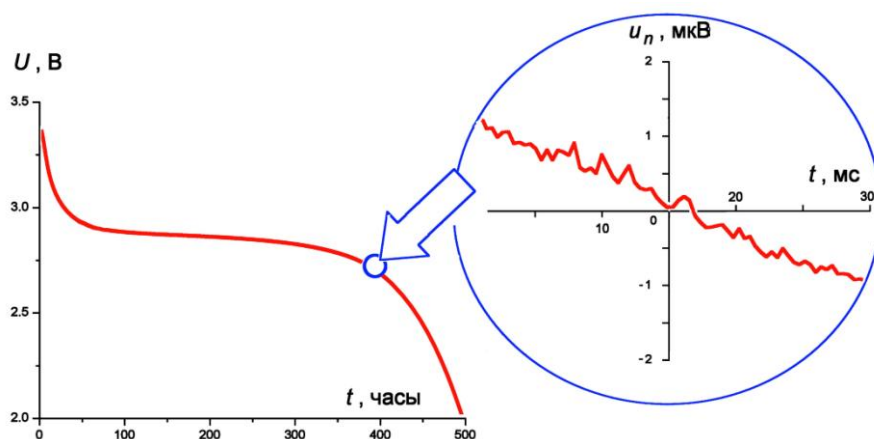


Рис. 1 Разрядная характеристика ХИТ (U) и его шумовая компонента (U_n)

Видно, что непосредственно интересующая нас шумовая компонента представляет собой сигнал достаточно малой интенсивности с хаотичными быстрыми изменениями на фоне медленно меняющейся постоянной составляющей.

Для выявления и корректной оценки такого сигнала необходимо прежде всего решить ряд следующих методических вопросов на аппаратном уровне: 1) применение АЦП с рядностью не менее 24 бит ($2^{24} \sim 10^7$) [3, 4], что позволяет перекрыть диапазон 10^{-6} - 10^1 В; 2) использование предварительного малошумящего усилителя с коэффициентом усиления примерно 10^3 для поднятия возможного уровня шумов с единиц нановольт до порога чувствительности АЦП единицы микровольт; 3) использование различных малошумящих схем компенсации на объекте постоянной составляющей напряжения до уровня единиц милливольт; 4) применение перед АЦП антиалиасинговой фильтрации высокого порядка [5].

На следующем этапе необходимо решить ряд методических вопросов, связанных с предварительной обработкой исходного сигнала: 1) процедура детрендирования; 2) процедура вычитание шума, привносимого измерительной схемой с использованием методов математической статистики 3) анализ квазистационарности и установление временного диапазона по критерию вариации Аллана [6]; 4) учет возможной ограниченной стационарности «розовой» компоненты шума.

В качестве примера применения данной методики можно привести результаты измерений шумов на элементе CR2032 без нагрузки. Было установлено, что стационарность соблюдается на протяжении 10 минут и позволяет снизить статистический разброс до 0.5% и получить оценку уровня шума 1.41 нВ/ $\sqrt{\text{Гц}}$ на частотах 200÷300 Гц. Полученная величина соответствует джонсоновскому шуму на резисторе 120 Ом.

Измерения, проводимые по описанной методике позволяют из случайного сигнала получить четко детерминированные оценки с точностью, определяемой пределом стационарности и обеспечивают корректность дальнейшего анализа результатов измерения различными статистическим и спектральными методами.

Авторы выражают благодарность Б.М. Графову и А.Д. Давыдову за полезное обсуждение.

Литература

1. Клюев, А.Л., Давыдов, А.Д., Кабанова, Т.Б., Графов, Б.М. Эргодический анализ трехмерного спектра Чебышева электрохимического шума // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 11. с. 1337–134.
2. Мартемьянов, С.А., Майяр, Ф., Тома, А., и др. Шумовая диагностика промышленных литиево-ионных аккумуляторов с использованием моментов высокого порядка электрохимия // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 12. с. 1259–1268.
3. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., Dobrovolsky, Y.A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO₂ primary lithium battery // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 3597–3606.
4. Karaoğlu, G., Hatipoğlu, G., Ulgut, B. Electrochemical noise analysis in batteries. Electrochimica Acta. 2022. V. 435. P. 141343.
5. Ritter, S., Huet, F. and Cottis, R.A. Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices // Materials and Corrosion. 2012. V. 63, No. 4. P. 297-302.
6. Абатуров, М.А. Выявление минимума кривой вариации Аллана при исследовании электрохимических шумов // Естественные и технические науки. 2020. № 11. С. 25-28.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА

И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова, Л.Р. Загитова

*ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»,
г. Уфа, Россия*

para.abramov@mail.ru

Развитие методов количественного определения антибиотиков является крайне актуальным направлением. В связи с растущим потреблением антибактериальных препаратов в пищевой промышленности возрастает риск развития аллергической гиперчувствительности у людей и появления новых резистентных штаммов бактерий. Соответственно возрастает потребность в точных, экспрессных методах анализа. Перспективным является использование вольтамперометрических сенсоров, которые характеризуются не только экспрессностью проведения анализа, но и высокой чувствительностью (до 10^{-12} М) и селективностью. Также применение вольтамперометрических сенсоров в анализе реальных объектов сложного состава позволяет нивелировать значительное влияние матрицы эндогенных веществ без предварительного выделения и разделения.

В нашем исследовании разработан сенсор на основе функционализированного фуллерена C₆₀ для определения левофлоксацина (Лев) [1]. В качестве углеродсодержащей подложки, улучшающей аналитические характеристики сенсора, выбран хорошо изученный восстановленный оксид графена (вОГ) [2]. Исходя из присутствия в структуре Лев хирального атома углерода предполагалось, что сенсор на основе фуллерена, функционализированного оптически активным заместителем, будет селективно взаимодействовать с молекулой антибиотика через различные межмолекулярные взаимодействия.

В ходе исследования проанализированы четыре производных фуллерена: S/R-2-хлоро-N-(1-фенилэтил)ацетамид фуллерена (S/R-C₆₀AA) и S/R-N,N'-бис(1-фенилэтил)малонамид фуллерена (S/R-C₆₀MA). Первоначально было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействий молекул селектора и аналита с помощью программы HyperChem с предварительной оптимизацией структур полуэмпирическим методом AM1. Полученные результаты показали, что наилучшим связыванием с молекулами антибиотика обладают селекторы с S-конфигурацией оптического центра (S-C₆₀AA 20.9 ккал/моль, R-C₆₀AA 19.3 ккал/моль, S-C₆₀MA 25.8 ккал/моль, R-C₆₀MA 24.9 ккал/моль). Подобные закономерности наблюдались в случае регистрации вольтамперограмм в 0.5 мМ растворе Лев. Количество хиральных центров не влияло на распознавание Лев, поскольку токи пика на СУЭ/вОГ/S-C₆₀AA и СУЭ/вОГ/S-C₆₀MA были практически одинаковыми.

Количественное определение Лев проводилось с использованием сенсора СУЭ/вОГ/S-C₆₀AA методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Изучалась зависимость тока пика окисления Лев от концентрации в диапазоне от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М. При построении калибровочного графика наблюдаются две линейные зависимости в диапазонах $1.0 \cdot 10^{-6} - 3.0 \cdot 10^{-5}$ и $3.0 \cdot 10^{-5} - 5.0 \cdot 10^{-4}$ М, описываемые уравнениями $i_p = 82.14C + 0.17$ ($R^2 = 0.999$) и $i_p = 58.71C + 5.69$ ($R^2 = 0.9997$), соответственно. Предел обнаружения и количественного определения рассчитаны по $3S_b/m$ и $10S_b/m$ критериям, что составило $3.7 \cdot 10^{-8}$ М и $1.2 \cdot 10^{-7}$ М,

соответственно. Определение Лев в урине, плазме крови и таблетках осуществлялось методом введено-найденно, относительное стандартное отклонение составило 0.4-3.5%.

В ходе исследования выявлено, что фуллерен, являясь центром π - π стэкинга, препятствует взаимодействию селектора и аналита. В дальнейших исследованиях планируется синтезировать заместитель, пространственно разделенный с молекулой фуллерена. Однако, несмотря на влияние фуллерена, разработанный сенсор имеет хорошие аналитические характеристики и пригоден для определения Лев в реальных образцах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>

Литература

1. Zagitova, L., Abramov, I., Zagitov, V., Gainanova, S., Maistrenko, V., Effect of the chiral blocks of functionalized fullerene on levofloxacin enantioselective voltammetric sensing, J. Electroanal. Chem., 2023, vol. 940, 117508, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117508>
2. Zagitova, L., Yarkaeva, Y., Zagitov, V., Gainanova, S., Maistrenko, V., Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor, J. Electroanal. Chem., 2022, vol. 922, 116744, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116744>

ЗАЩИТА АККУМУЛЯТОРА ОТ ВОЗГОРАНИЯ И ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА ЗА СЧЕТ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ПЕРЕМЕННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Д.В. Анищенко, Е.В. Белецкий, О.В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация

dima_anishenko@mail.ru

Интерес к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) продолжает расти каждый год, так как они имеют высокую плотность энергии и высокую удельную мощность и пока не имеют достаточно серьезных конкурентов среди других металл-ионных аккумуляторов. Однако, некоторые вопросы безопасности ЛИА еще не решены. Так, известно, что во избежание ухудшения характеристик ЛИА и тем более во избежание теплового разгона и возгорания, следует поддерживать напряжение ЛИА в определенных пределах. Однако, в случае возникновения нештатных ситуаций, будь то внешнее короткое замыкание, или авария с пробитием, приводящая к внутреннему короткому замыканию (пробитие аккумулятора гвоздем) рабочая область напряжения ЛИА не соблюдается. Резкое изменение напряжения и огромные токи приводят к нагреву, тепловому разгону и возгоранию.

В данном докладе авторы демонстрируют простой и эффективный способ защиты ЛИА от возгорания и теплового разгона: а именно покрытие катодного токосъемника пленкой электропроводящего полимера переменного сопротивления. Авторы показывают, что данный способ позволяет защитить ЛИА от практически всех нештатных ситуаций, включая выход из рабочей области напряжений как в более положительные, так и в более отрицательные значения. Помимо этого, что удивительно, использование слоя переменного сопротивления позволяет защитить ЛИА не только от внешнего короткого замыкания, но и от внутреннего короткого замыкания со сквозным пробитием.

Литература

1. Fedorova, A.A., Anishchenko, D.V., Beletskii, E.V., Kalnin, A.Y., Levin, O.V. Modeling of the overcharge behavior of lithium-ion battery cells protected by a voltage-switchable resistive polymer layer // J. Power Sources. 510 (2021). 230392.
2. Beletskii, E.V., Aleskeeva, E.V., Anishchenko, D.V., Levin, O.V. Li-Ion Battery Short-Circuit Protection by Voltage-Driven Switchable Resistance Polymer Layer // Batteries 2022, 8(10), 171.

QUARTER-MILLENIUM HYDROGEN DISCOVERY & FORMATION

Yu.M. Baikov

Independent researcher. Saint-Petersburg, 194017, Russia

baikov.solid@gmail.com

This report at 15th Meeting is devoted to solid state ionic as historical outlook on very interesting steps in useful achievement of science of physicochemical processes in the specific direction related to energetics, particularly, at using chemical element from Mendeleev Table under number FIRST i.e. HYDROGEN. It was not first by discovery among hundred others but at this discovery for electrochemistry was get any amount awful problems which have arouse in physical chemistry: “what happens at passing of electric current through water?” Many scientists have attached this problem and such activity at the start of XVIII century was very useful the development of not only experimental, but also fundamental directions of different part of science. It was important to understand “what is the carrier of charge in condensed phase?” and second one “how such particles performs or exist in condensed phase?” The pioneering creative idea on the heteropolar dissociation was advanced, as it is universally recognized, by Theodor Grotthuss [1,5].

“Grotthuss mechanism of proton conductivity” like “Frenkels defect pair” are widely used definitions in the literature on Ionic Process different kinds. Although they are appeared 212 and 93 years ago correspondingly, and, moreover, initially have related to distinguished phase states (liquid or solid), at present the evident community of Grotthuss and Frenkel conceptions seems attractive to understand the phenomenon of proton transfer in different forms. Such conclusion could be received from two point of view: as historical as well physical ones. However, it has turned out, that main physical reason for the dissociation is the interaction of ions and molecules inside liquid phase. Main questions was to understand how and why atoms (or ions) could migrate inside strongly ordered lattice. Nobelist W. Röntgen proposed for A. Joffe (from St-Petersburg) to study experimentally the conductivity of any solids (1904 year, München Univ.) [3]. Later A. Joffe could supported Ya. Frenkel to advance now universally recognized conception on defects, which are formed at the dissociation as the result of thermal movement of atoms (ions) [4,5].

References

1. C.J.T.de Grotthuss//Pamflet Ann. Chim. (Paris). 1806. T. LVIII. P. 54–74.
2. A. Joffe, W.Röntgen//Ann.d.Phys.1923.V.72. P.421-520.
3. Ya.I.Frenkel//.Phys. 1926. V. 35. 652-671
4. K. Funke//Sci.Technol.Adv.Mat. 2013. V.14. 7. 043502.
5. D. Marx//ChemPhysChem. 2016. V.7. P.1848-1930

ОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ГЕКСААЗАТРИНАФТИЛЕНА ДЛЯ ЛИТИЙ- И КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Г.Р. Баймуратова¹, И.К. Якущенко¹, Г.З. Тулибаева¹, О.А. Краевая¹,
П.А. Трошин^{1,2,3}, О.В. Ярмоленко¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Российская Федерация

² Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou, China

³ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

guzalia.rb@yandex.ru

В настоящее время одними из перспективных катодов для металл-ионных аккумуляторов являются производные гексаазатринафтилена (НАТН) из-за жесткой, плоской и сопряженной ароматической структуры, а также большого количества редокс-активных групп С=N. К сожалению, их способность к длительному циклированию остается проблемой из-за низкой стабильности и растворения в обычных органических электролитах.

Целью настоящей работы является дизайн и синтез нового органического электродного материала на основе НАТН для литиевых и калиевых аккумуляторов, обеспечивающего высокую удельную емкость при высоких плотностях тока.

Электродный материал был синтезирован по реакции простых и доступных предшественников - 3,3'-диаминобензидина и феназин-1,2,3,4-тетраона.

Было проведено квантово-химическое моделирование структуры полученного полимера на основе НАТН (рис. 1).

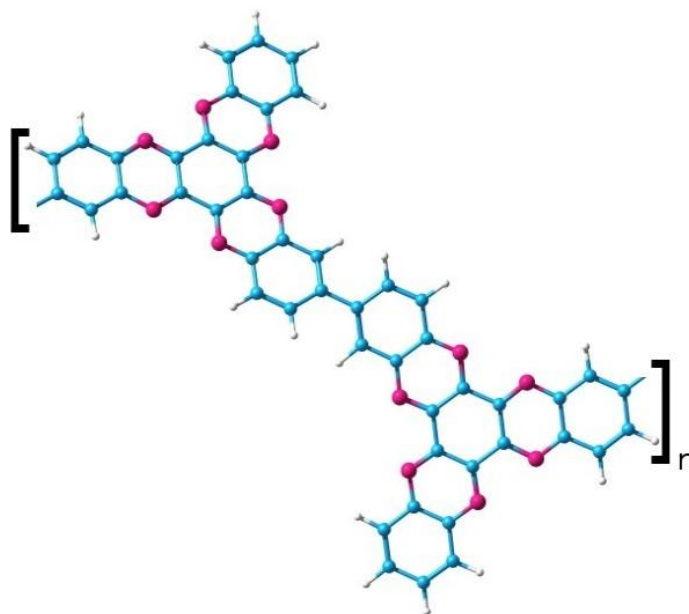


Рис. 1. Квантово-химическая модель полимера на основе НАТН.

Для исследования полученного полимера в качестве электродного материала литий- и калий-ионных аккумуляторов, были собраны ячейки пуговичного типа CR2032 с катодом на основе НАТН (45 мас. %), проводящей сажи (50 мас. %) и

поливинилиденфторида (5 мас. %). В качестве электролитов были использованы 1M LiTFSI в диметоксиэтаноле (ДМЭ) и 1M KPF₆ в ДМЭ.

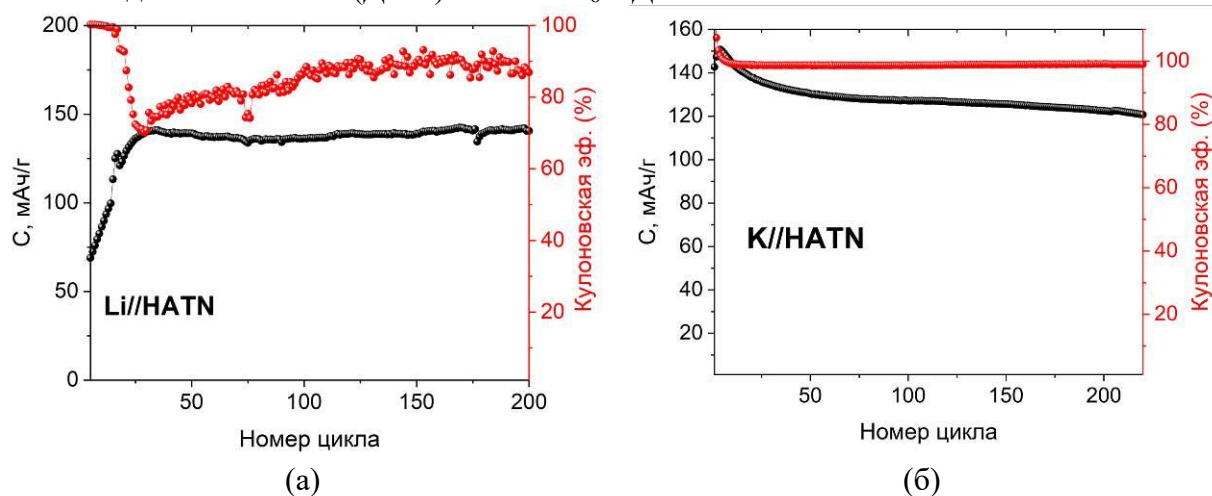


Рис. 2. Зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности ячеек Li//HATN (а) и K//HATN (б) от номера цикла при плотности тока 0.4 А/г в диапазоне 1.0 - 3.5 В.

Из рис.2 видно, что в литиевых ячейках после 20 цикла удается достичь удельной емкости 142 мАч/г и кулоновской эффективности 80-90%. В калиевых ячейках удельная емкость была чуть ниже - 129 мАч/г, но кулоновская эффективность достигала 98%. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования нового полимера в качестве катодного материала для металл-ионных аккумуляторов.

Благодарности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FFSG-2022-0001(122111700046-3), «Лаборатория перспективных электродных материалов для химических источников тока».

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ПАЛЛАДИЕМ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.Ю. Бочарникова, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

nesterovamarija18@gmail.com

Полупроводниковые оксиды металлов используются в различных современных технологиях – фотоэлектрохимическое разложение воды и очистка от органических загрязнителей [1], оптика и микроэлектроника [2]. Область применения определяется свойствами оксидов, которые зависят от способа их получения. Одним из способов является анодное окисление металлов или сплавов. Преимущество использования сплавов состоит в том, что в одну стадию можно получить оксиды сложного состава [3]. Однако, при анодном окислении сплавов возможно не только формирование оксидов, но и активное растворение компонентов, причем со скоростями, не пропорциональными содержанию компонентов в объеме сплава [4]. В результате такого процесса поверхность обогащается электроположительным компонентом и сверхравновесными структурными дефектами, что не может не отразиться на свойствах формирующихся оксидов. Выявление зависимостей свойств оксидов от состава сплава и структурных особенностей его поверхности послужит основой для разработки метода получения материалов с заданными свойствами путем анодного окисления сплавов. Для мониторинга свойств формирующихся оксидов целесообразно использовать неразрушающие *in situ* фотоэлектрохимические методы.

Цель работы – установить характер зависимости фотоэлектрохимических параметров оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах системы Ag-Pd, от концентрации компонентов и структурного состояния поверхности.

Исследования проведены на сплавах системы Ag-Pd с концентрацией палладия N_{Pd} от 5 до 30 ат.% в деаэрированном растворе 0.1 М КОН при потенциалах формирования оксида $E_{Ag(I)}$ (таблица). Фототок регистрировался при импульсном освещении поверхности электрода светодиодом с длиной волны 470 нм; длительность импульса составляла 1 мкс, частота – 5 Гц, мощность – 0.1 мВт/см². Фотоэлектрохимические исследования выполнены при помощи потенциостата Compact-2015 Photo Edition (лаборатория возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Национального Исследовательского Академического Университета им. Ж.И. Алферова РАН). Для выявления зависимости свойств оксидов от структурных особенностей поверхностного слоя сплавы подвергались предварительной анодной модификации путем селективного растворения (СР) серебра в течение 60 с при потенциалах E_{CP} (таблица) в деаэрированном растворе 0.09 М KNO₃ + 0.01 М HNO₃.

Обнаружено, что при анодной поляризации сплавов как без предварительного СР, так и после него, генерируется анодный фототок. Это указывает на появление оксидной фазы с n-типом проводимости, который обусловлен преобладанием донорных дефектов структуры.

Фототок возрастает по мере утолщения оксида, что характерно для пленок, толщина которых не превышает ширину области пространственного заряда (ОПЗ). Математическая обработка зависимости фототока от толщины оксида по модели, представленной в [5], позволяет получить ряд параметров оксидных пленок, потенциостатически сформированных на сплавах Ag-Pd без СР и после него (таблица).

Таблица.
 Параметры оксида Ag(I) на сплавах системы Ag-Pd

$E_{Ag(I)}$, В	N_{Pd} , ат.%	E_{CP} , В	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \cdot 10^{-14}$, см ⁻³
0.60	5	–	1.40	0.37	622	6.79
		0.65	2.10	0.32	720	5.08
0.66	10	–	1.35	0.35	658	7.43
		0.70	1.70	0.28	822	4.75
0.68	15	–	0.75	0.26	886	4.35
		0.75	0.95	0.23	1001	3.40
0.72	20	–	0.70	0.23	1001	3.79
		0.80	0.80	0.21	1096	3.16
0.76	30	–	0.80	0.22	1047	3.82
		0.85	0.85	0.21	1096	3.48

Максимальный фототок i_{ph}^{max} , отвечающий толщине оксида Ag(I), равной ширине

ОПЗ, уменьшается с ростом концентрации палладия как на сплавах без предварительного CP поверхности, так и после него. Таким же образом меняются показатель поглощения света α и концентрация донорных дефектов N_D в структуре оксида серебра. Ширина ОПЗ (W) при этом, напротив, увеличивается.

Наличие процедуры предварительной анодной модификации поверхности сплава приводит к повышению максимального фототока и ширины области пространственного заряда, но снижению концентрации донорных дефектов и показателя поглощения света в анодно сформированном оксиде Ag(I). Влияние предварительной анодной модификации поверхности тем заметнее, чем выше содержание электроотрицательного компонента в исходном сплаве, а значит интенсивнее сам процесс селективного растворения и вызванное им развитие поверхности. Таким образом, оптимальными характеристиками для применения в различных полупроводниковых технологиях обладает оксид Ag(I), сформированный на сплавах, подвергнутых предварительному CP. Сформированные в таких условиях оксиды характеризуются относительно высокими значениями максимального фототока в совокупности с довольно низкой концентрацией донорных дефектов.

Литература

1. He, H.; Liao, A.; Guo, W.; Luo, W.; Zhou, Y.; Zou, Z. State-of-the-art progress in the use of ternary metal oxides as photoelectrode materials for water splitting and organic synthesis // Nano Today. 2019. vol. 28, 100763.
2. Saraswathi, B.; Patil, V.S.; Halse, S.V.; Kalasad, M.N. Optical and structural studies of PVP capped silver oxide nanoparticles // Materials Today: Proceedings. 2022. vol. 67, p. 290-294.
3. Strehblow, H.-H. Passivity of metals studied by surface analytical methods, a review // Electrochim. Acta. 2016. vol. 212, p. 630-648.
4. Маршаков, И.К., Введенский, А.В., Кондрашин, В.Ю., Боков, Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
5. Введенский, А.В., Грушевская, С.Н., Кудряшов, Д.А., Ганжа, С.В. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах. Воронеж: Научная книга, 2016. 296 с.

СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$: ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

**О.В. Бушкова¹, О.Г. Резнических¹, А.А. Глухов², Т.В. Ярославцева¹,
Н.В. Урусова¹, А.Е. Укше^{2,3}, Ю.А. Добровольский^{2,3}**

¹ *Институт химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии, г. Черногоровка, Россия*

³ *Центр водородных технологий АФК «Система», г. Москва, Россия*

ovbushkova@rambler.ru

Наблюдаемое в последнее время возрождение интереса к суперионным проводникам с широким интервалом рабочих температур связано с развитием новых аддитивных технологий, созданием твердотельных ионных двигателей, разработкой полностью твердофазных источников тока и других устройств [1]. Твердые электролиты общей формулы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, принадлежащие к широко известному семейству суперионных проводников MAg_4I_5 , были впервые получены и частично охарактеризованы в 1989-1990 гг. Личковой и Деспотули с соавторами [2-7]. Соединения $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ рассматривают как более стабильную альтернативу широко распространённому электролиту RbAg_4I_5 . Согласно [3, 5], электролиты $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ с суперионной проводимостью могут быть получены как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии. Несмотря на очевидные достоинства, $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ до сих пор остаются малоизученными. Достоверно не установлены даже границы области существования этих твёрдых растворов, образованных двумя несуществующими соединениями номинальных составов $[\text{CsAg}_4\text{Br}_5]$ и $[\text{CsAg}_4\text{I}_5]$. Имеющиеся в литературе сведения относительно физико-химических и транспортных свойств $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ограничены давними работами [2-7] и свежими исследованиями [8, 9], содержащими информацию об единичных составах или неоднородных продуктах.

Целью данной работы было комплексное исследование твёрдых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, включающее в себя определение границ их области существования и исследование физико-химических и электрохимических характеристик.

Методом твердофазного синтеза были получены образцы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в интервале $-0.25 \leq x \leq 2.0$, определён их фазовый состав, исследована кристаллическая структура, установлены позиции атомов в кристаллической решётке, построены концентрационные зависимости параметров и объёма решётки, проанализированы структурные изменения, вызванные замещением I - Br по подрешётке галогена. Показано, что замещение I - Br влияет на распределение ионов Ag^+ между занимаемыми ими четырьмя структурными позициями. На основании данных рентгеноструктурного и термического анализов определены границы области гомогенности твёрдых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, отвечающие при комнатной температуре интервалу составов $0.25 \leq x \leq 0.75$. Обнаружено, что при повышенной температуре (вблизи температуры плавления) область гомогенности значительно расширяется в сторону $[\text{CsAg}_4\text{I}_5]$. Для однофазных образцов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x=0.38; 0.50; 0.68$) построены температурные зависимости проводимости в интервале $-50 \dots +100^\circ\text{C}$; показано, что ионная проводимость не зависит от состава твёрдого раствора и очень близка к таковой для RbAg_4I_5 . Как и для RbAg_4I_5 , энергия активации ионной проводимости $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ составляет около 10 кДж моль^{-1} . Показано, что вклад электронного переноса

пренебрежимо мал ($\sim 10^{-9}$ См см⁻¹ при 25 °С) и практически не зависит от x . Установлено, что суперионные проводники CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} обладают повышенной электрохимической устойчивостью по сравнению с RbAg₄I₅ ($E_{\text{ок}} \sim 0.75$ В и $E_{\text{ок}} \sim 0.65$, соответственно). Исследовано термическое поведение CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} и подтверждено отсутствие полиморфных превращений в интервале от -160°С до инконгруэнтного плавления при 175 - 178°С; определены температуры и энтальпии плавления как функции состава твёрдого раствора. Высокие электрохимические характеристики CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} и отсутствие каких-либо фазовых переходов ниже температуры плавления вплоть до -160°С делают эти материалы перспективными для использования в электрохимических устройствах на основе твёрдых электролитов, особенно для низкотемпературных применений.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и Государственным заданием ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН по теме № 0089-2019-0007 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119061890019-5).

Литература

1. Толстогузов, А.Б., Белых, С.Ф., Гололобов, Г.П., Гуров, В.С., Гусев, С.И., Суворов, Д.В., Таганов, А.И., Fu, D.J., Ai, Z., Liu, C.S. Ионные источники на твёрдых электролитах для аэрокосмического применения и ионно-лучевых технологий (обзор). Приборы и техника эксперимента. 2018. № 2. С. 5.
2. Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А., Носенко, С.В. Получение и некоторые свойства тонких плёнок твёрдых электролитов CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} и RbAg₄I₅. Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1524.
3. Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А., Шахлевич, К.В. Ионная проводимость твёрдых электролитов в двух- и трёхкомпонентных стеклообразующих системах AgX-CsX (X=Cl, Br, I). Электрохимия. 1989. Т. 25. Вып. 12. С. 1636.
4. Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А. Новые высокопроводящие твёрдые электролиты: CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} $0,25 \leq x \leq 1$. ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 9. С. 242.
5. Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Minenkova, N.A. Superionic glasses based on silver and caesium monogalides // Materials Science Forum, 1991, vol. 67-68, p. 601.
6. Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А. Твёрдый электролит, Пат. RU 1 697 573 С. Н01М 6/18 (1995.01) (Россия). 1989.
7. Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В. Ионистор, Пат. RU 2 012 105 С1, МПК Н01М 6/18 (Россия). 1991.
8. Zuo, W.B., Pelenovich, V.O., Tolstogousov, A.B., Fu, D.J. Mechano-chemical synthesis of crystalline superionic conductors CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} ($0 < x < 1$) and their silver-conducting properties // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019, vol. 668, p. 012021.
9. Abudouwufu, T., Zuo, W., Pelenovich, V., Zhang, X., Zeng, X., Tolstogousov, A., Zou, C., Tian, C., Fu, D. Crystal structure and ion transport properties of solid electrolyte CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} ($0 < x < 1$) // Solid State Ionics, 2021, vol. 364, p. 115634.

SIMULATION OF ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING OF CYLINDRICAL HOLE BY ECCENTRIC TOOL-ELECTRODE

**V.M. Volgin^{1,2}, I.V. Gnidina¹, V.N. Sidorov¹,
T.B. Kabanova², A.D. Davydov²**

¹ Tula State University, Tula, Russia

² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

volgin@tsu.tula.ru

Along with the methods of mechanical, chemical, and physical treatment, various schemes of electrochemical machining (ECM) are used to fabricate outer and inner cylinder surfaces [1-3]. The ECM offers several advantages: the absence of mechanical and heat effects on the workpiece, the absence of tool-electrode wear, a possibility of controlling the shape and dimensions of surfaces by varying the machining modes and trajectory of tool-electrode motion. The following schemes of ECM are widely used for machining the inner cylindrical surface: (1) ECM with fixed long concentric tool-electrode (TE); (2) ECM with a short concentric TE that moves along the workpiece axis; (3) ECM with an eccentric moving TE. In all schemes, TE can perform the rotation around its own axis, which is not shaping, but allows to improve the conditions for the removal of the products of electrochemical reactions from small interelectrode gaps and to enhance the accuracy of machining.

In the scheme with an eccentric TE (3) intensive anodic dissolution of the workpiece (WP) material is carried out only from a part of the WP surface. This enhances the localization of the process and accuracy of the workpiece surface. To maintain a high anodic dissolution rate, TE moves in the radial direction towards the WP surface. To provide uniform metal removal over the entire WP surface, WP rotates around its axis or TE moves by the orbital trajectory. Despite the fact that the scheme with an eccentric TE is more difficult to implement, because it requires at least two coordinated movements of the electrodes (rotation and linear movement), this scheme has received a wide practical application, because it provides a high machining accuracy when removing both small and large allowances.

In the work, a new model of ECM of cylindrical holes with an eccentric TE (cathode) and an efficient numerical simulation scheme are developed. The proposed mathematical model, unlike the known models, uses a moving coordinate system bound to the rotating workpiece. This significantly simplifies both the numerical solution and the analysis of the results. In addition, a local one-dimensional approximation is used to calculate the distribution of the current density. It enables us to exclude Laplace's equation from the model and provide a sufficient accuracy of solution. (The solution of Laplace's equation in a region with a moving boundary and a rotating electrode requires significant computational costs.) The efficiency of numerical solution in modeling ECM with an eccentric TE is very important, especially at small interelectrode gaps and high electrode rotation rates, because the relative displacement of the electrodes at each time step should not exceed the minimum interelectrode gap.

For the convenience of numerical solution and analysis of the results, the mathematical model of ECM with eccentric TE is reduced to the dimensionless form. As a result, we obtain only three dimensionless parameters: parameter, which characterizes the properties of workpiece material, electrolyte solution and working conditions (S_F^*); parameter, which characterizes the electrode dimensions (R_{WP}); parameter, which characterizes the electrode relative motion rate (F_{WP}).

In the work, for the first time, the effect of conditions of ECM with eccentric TE on

the workpiece shape error is studied systematically and the shape error is quantitatively estimated. The error of machining increases with increasing minimum interelectrode gap. Therefore, in order to provide a high accuracy, it is worthwhile to perform the machining at sufficiently small interelectrode gap. However, such interelectrode gaps correspond to low productivity of ECM. The calculations showed that, in order to increase the accuracy of machining by 4 times, it is enough to reduce the productivity by half.

It is found that the minimum interelectrode gap weakly depends on the workpiece angular velocity, whereas the shape error steeply decreases with increasing angular velocity (Fig. 1). The calculations showed that in the quasi-steady state an average shape error is approximately $0.76L$, where L is the thickness of material layer removed from the workpiece in one WP revolution.

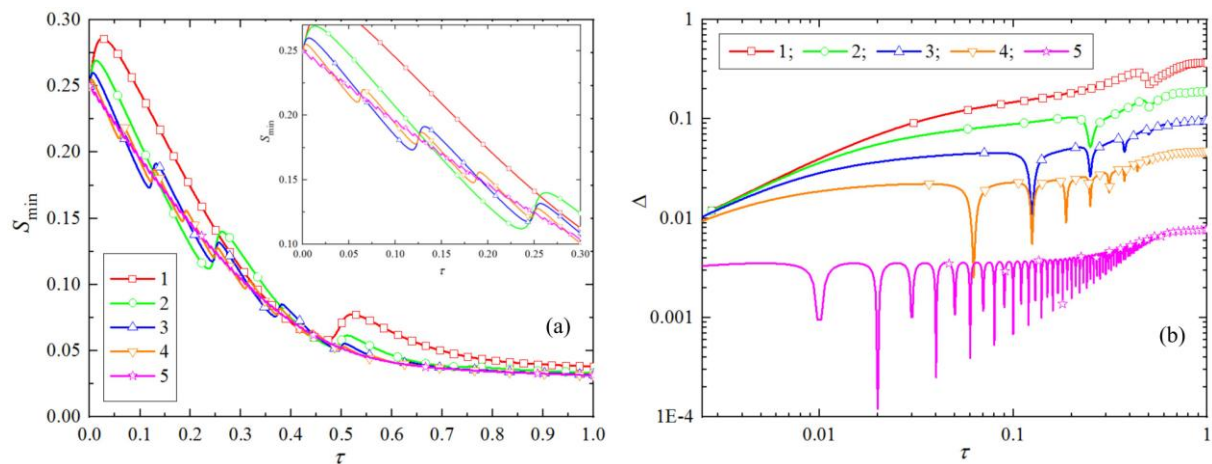


Fig. 1. Time dependences of (a) minimum interelectrode gap and (b) the hole shape error at $R_{WP} = 5$, $S_F^* = 0.25$ and various dimensionless workpiece frequencies F_{WP} : (1) $F_{WP} = 2$, (2) $F_{WP} = 4$, (3) $F_{WP} = 8$, (4) $F_{WP} = 16$, (5) $F_{WP} = 100$.

To achieve a high accuracy of machining, a two-stage ECM scheme is proposed, where, at the second stage of machining, TE does not move in the radial direction. This helps to reduce the shape error, and the error decreases with decreasing dimensionless parameter.

The developed scheme of numerical modeling of electrochemical microstructuring of surfaces with eccentric tool-electrode enables one to predict the dimensions and shape of workpiece surface and can be used in the design of operations of electrochemical machining of holes.

References

1. Davydov A.D., Volgin V.M., Lyubimov V.V. Electrochemical machining of metals: Fundamentals of electrochemical shaping, *Russian J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p.1230.
2. Rajurkar K.P., Sundaram M.M., Malshe A.P. Review of electrochemical and electrodischarge machining. *Procedia CIRP*, 2013, vol. 6, p. 3.
3. Painuly M., Singh R.P., Trehan R. Electrochemical machining and allied processes: a comprehensive review, *J. Solid State Electrochem.*, 2023, DOI: 10.1007/s10008-023-05610-x.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ ДОНОРОВ

А.И. Волков, Е.В. Алексеева, А.С. Конев, О.В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

a.i.volkov@spbu.ru

Проводящие полимеры, такие как поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), а именно их свойства, а также методы и подходы к их получению являются предметами многочисленных исследований ввиду перспектив использования подобных материалов в различных сферах, включающих в себя энергозапасующие устройства, фотоэлементы, проводящие покрытия, сенсоры и другие [1].

Электрохимическая полимеризация зарекомендовала себя как удобный подход к быстрому синтезу тонких (до 100 мкм) слоёв электроактивных полимеров на поверхности проводящих подложек. Различные методы, включающие в себя использование ПАВов, создание сополимеров, модификацию мономера, нацелены на получение проводящих полимеров на базе PEDOT с целью максимизации применимости с той или иной целью.

В то же время, такой подход остаётся достаточно нишевым, поскольку существуют и иные способы синтеза полимеров. Прежде всего, распространённой остаётся химическая полимеризация, а также некоторую популярность заслужил метод полимеризации из паровой фазы. В числе же недостатков электрополимеризации, в частности, указывается [2] малый размер получаемых образцов, что является индикатором слабой масштабируемости синтеза.

Химический синтез PEDOT, как и полимеров в целом, также сопряжён с поиском условий, оптимальных для получения качественных материалов с большим выходом. В частности, в качестве альтернативы классической окислительной полимеризации была предложена полимеризация EDOT в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты [3]. Примечательной частью механизма полимеризации в данном случае является шаг протонирования мономера EDOT с образованием электрофильного интермедиата, способного к формированию к полимерной цепи с последующим депротонированием.

Электрохимический же синтез PEDOT, как правило, осуществляется из апротонных растворителей, таких как ацетонитрил, что в обычных условиях не позволяет рассматривать протоны в качестве участников процесса полимеризации.

В представляемой работе мы расширяем подход, использованный ранее для химической полимеризации EDOT на электрохимический способ получения PEDOT. Добавляя к раствору мономера такие соединения, как *n*-толуолсульфоновая кислота, хлорная кислота и гидрохинон, мы добиваемся в ряде случаев ускорения протекания реакции электрохимической полимеризации (Рисунок 1), что способствует более простому и доступному получению проводящих плёнок PEDOT. Синтезированные нами материалы обладают электрохимической активностью, сравнимой с образцами, синтезированными без добавок доноров протонов.

В ходе исследований были синтезированы образцы с мольными соотношениями мономера EDOT:H⁺ от 100:1 до 100:100, с использованием стандартных подходов потенциодинамической полимеризации. Электрохимическая активность материалов

оценивалась стандартными электрохимическими методами с целью оценки ёмкости и стабильности в зависимости от условий получения.

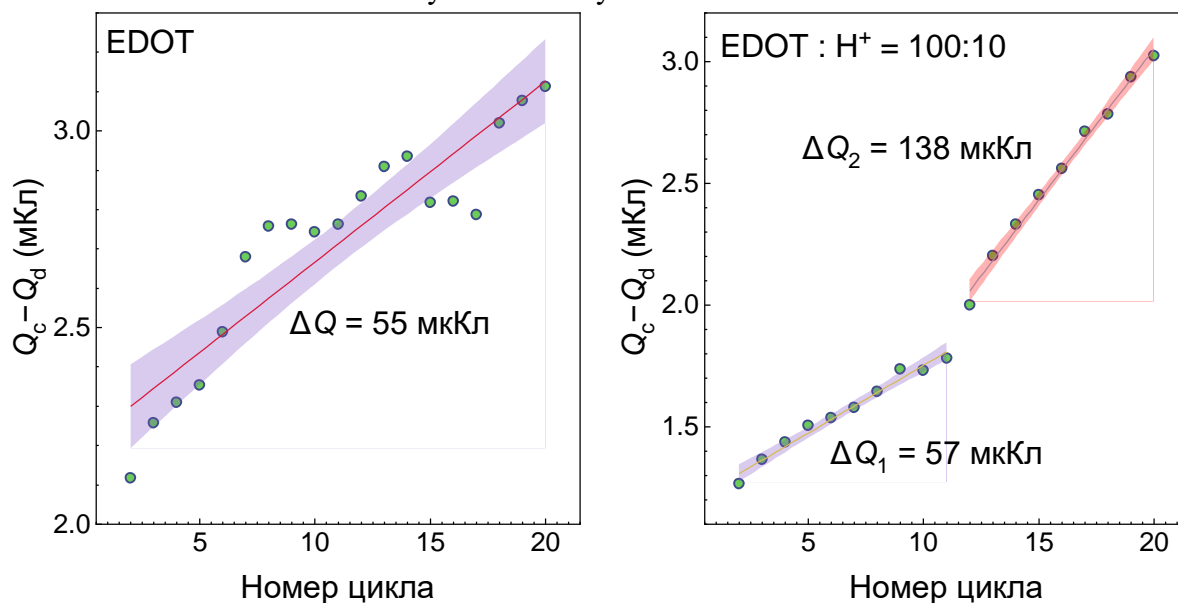


Рисунок 1. Зависимость прироста заряда, затраченного на синтез полимера PEDOT за один цикла, в ходе электрополимеризации EDOT в отсутствие и в присутствии протонного донора в растворе для синтеза. Условия съёмки: 50 мВ/с, $-0.34-0.96$ В (отн. Fc/Fc^+),

Литература

1. Gueye M.N. et al. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review // Prog. Mater. Sci. 2020. Vol. 108. P. 100616.
2. Sun K. et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. Vol. 26, № 7. P. 4438–4462.
3. Zhang S. et al. p-Toluenesulfonic acid catalytic polymerization of EDOT without oxidants // Mater. Lett. 2018. Vol. 222. P. 105–108.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ (ОБЗОР)

Ю.М. Вольфович

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

yuvolf40@mail.ru

Предлагается обзор современной научной литературы по электрохимическим суперконденсаторам (ЭХСК). ЭХСК представляют собой быстроперезаряжаемые накопители энергии.

Согласно общепринятому определению, впервые сделанному Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы, и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1].

ЭХСК подразделяются на двойнослойные конденсаторы (ДСК), основанные на перезарядке двойного электрического слоя (ДЭС); псевдоконденсаторы (ПсК) и гибридные конденсаторы (ГК).

ЭХСК используются в устройствах импульсной техники, в качестве накопителей электрической энергии, для стартерного запуска и для рекуперации энергии торможения двигателей внутреннего сгорания; для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей и в различных портативных устройствах.

ЭХСК подразделяются на ЭХСК мощностного (МЭХСК) и энергетического типа (ЭЭХСК). МЭХСК (импульсные) обладают высокой удельной мощностью, а ЭЭХСК – высокой удельной энергией (25 Втч/кг и более) [2]. По сравнению с аккумуляторами МЭХСК обладают намного более высокой циклируемостью - до сотен тысяч и миллиона циклов. ДСК также используются в установках емкостной деионизации воды для опреснения воды [3-5].

Одним из основных преимуществ электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК) перед аккумуляторами является существенно большие величины удельной мощности. У аккумуляторов эти величины от нескольких десятков до ~ 200 - 300 Вт/кг. Ранее в работах по ЭХСК было установлено, что удельная мощность при достаточно высоких величинах удельной энергии находится в пределе ~ до 2 кВт/кг. Однако, в последнее время появились публикации, в которых описываются суперконденсаторы **со сверхвысокой мощностью**, величины удельной мощности которых достигают **десятков и даже сотен кВт/кг**.

Основные темы доклада: 1. Электрохимические суперконденсаторы с углеродными электродами: основные свойства ДСК, пористая структура и гидрофильно – гидрофобные свойства углеродных электродов, влияние функциональных групп на характеристики ДСК, активированные угли, шаблонные (templated) пористые угли, карбидные производные углерода, углеродные аэрогели и ксерогели, углеродные нанотрубки, графены и их производные. 2. Псевдоконденсаторы (ПсК): электроды на основе неорганических соединений переходных металлов и на основе электропроводящих полимеров (ЭПП), редокс-конденсаторы на основе органических мономеров, литий- катионообменные конденсаторы). 3. Гибридные суперконденсаторы (ГСК): ГСК типа MeO_x /C , ГСК типа ЭПП /C. 4. Характеристики ЭХСК, выпускаемых промышленностью и в передовых лабораториях. 5. Перспективы ЭХСК.

Литература

1. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013.
2. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., Volkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher. N.J, 2015.*
3. Oren, Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review), *Desalination*, 2008, vol. 228, p.10.
4. Suss, M.E., Baumann, T.F., Bourcier, W.L., Spadaccini, C.M., Rose, K.A., Santiago, J.G., Stadermann, M., Capacitive desalination with flow-through electrodes, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9511.
5. Вольфкович, Ю.М. Емкостная деионизация воды. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 20.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И.М. Гаврилин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

gavrilin.ilya@gmail.com

В последнее время германий рассматривают как весьма перспективный активный материал для отрицательного электрода (анода) литий-ионных аккумуляторов. При внедрении лития германий способен образовывать сплавы $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ и даже $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$, что соответствует теоретической удельной емкости 1384 и 1624 мАч/г [1, 2], что почти в 4 раза выше, чем у графита. Стоит отметить, что как электронная проводимость, так и коэффициент диффузии Li^+ у германия значительно выше, чем у кремния [3]. Однако германий, как и другие материалы с высокой емкостью, включая кремний, испытывает огромное внутреннее напряжение и объемное расширение при внедрении лития. Это объемное расширение сопровождается растрескиванием материала. Более того, многократное периодическое изменение объема приводит к соответствующим периодическим разрушениям твердоэлектролитной пленки и, как следствие, расходом электролита на образование новой. Наиболее распространенным подходом к решению данной проблемы является использование наноматериалов, в частности, нитевидных наноструктур. Однако, несмотря на высокие электрохимические характеристики таких структур, возможные методы получения (химическое осаждения из паровой фазы, термического испарение, осаждение из паровой фазы с источником критической жидкости, молекулярно-лучевая эпитаксия) являются высокоэнергетическими и технологически сложными, в процессе также обычно используются токсичные и огнеопасные газы. Кроме того, методы являются высокотемпературными, что ограничивает спектр используемых подложек.

Таким образом, с одной стороны, совокупность данных факторов ограничивает применение нитевидных наноструктур Ge в качестве эффективного материала отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. С другой стороны, продемонстрирована возможность электрохимического осаждения нитевидных наноструктур Ge из водных растворов GeO_2 при комнатной температуре с использованием легкоплавкого металла [4]. Металл служит электродом для восстановления ионов Ge до атомарного состояния с образованием расплава эвтектического состава. В свою очередь, непрерывная реакция катодного восстановления обеспечивает концентрационное пересыщение расплава атомами Ge, в результате происходит формирование пленки Ge на границе расплав/кристалл. Кроме того, литий-ионный аккумулятор на основе электрохимической системы «нитевидные наноструктуры Ge-NCA» (многокомпонентный литированный оксид никеля-кобальта-алюминия) способен работать при отрицательных температурах вплоть до $-50\text{ }^\circ\text{C}$ [5].

В настоящей работе рассматриваются особенности формирования нитевидных массивов Ge и возможности получения композитных структур, а также суммируются исследования по применению таких материалов в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов.

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

Литература

1. Sangster, J.; Pelton, A.D. The Ge-Li (germanium-lithium) system // J. Phase Equil. 1997. vol 18, p. 289–294.
2. Morris, A.J.; Grey, C.P.; Pickard, C.J. Thermodynamically stable lithium silicides and germanides from density functional theory calculations // Phys. Rev. B 2014. vol. 90, p. 1-10.
3. Graetz, J.; Ahn, C.C.; Yazami, R.; Fultz, B. Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high-rate capabilities // J. Electrochem. Soc. 2004. vol. 151, p. A698–A702.
4. Gavrilin, I.M.; Gromov, D.G.; Dronov, A.A.; Dubkov, S.V.; Volkov, R.L.; Trifonov, A.Yu.; Borgardt, N.I.; Gavrilov, S.A. // Semiconductors 2017. vol. 51, p. 1067–1071.
5. Kulova, T.L.; Gavrilin, I.M.; Kudryashova, Yu.O.; Skundin, A.M.; A $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Ge}$ electrochemical system for lithium-ion batteries // Mendeleev Commun. 2020. vol. 30, p. 775–776.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ТРИТЕРПЕНОИД-ОКСИД ГРАФЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ПРОПРАНОЛОЛА

С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов, Л.Р. Загитова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия.

Svetlanaga07@gmail.com

Пропранолол (Прп) – лекарственный препарат, относящийся к классу неселективных β -адреноблокаторов и широко использующийся для лечения различных сердечно-сосудистых заболеваний. Известно, что из двух энантиомеров Прп, желаемый фармакологический эффект вызывает S-изомер, в то время как R-изомер способен вызывать нежелательные побочные эффекты в организме человека. Подобные случаи являются стимулом для развития исследований в области распознавания и определения энантиомеров лекарственных препаратов [1,2]. Наиболее востребованными способами определения являются экспрессные, относительно недорогие и не требующие сложной пробоподготовки методы. К таким относятся электрохимические методы, в частности вольтамперометрические сенсоры.

Нами ведется разработка вольтамперометрического сенсора на основе стеклоглеродного электрода (СУЭ), модифицированного гибридным материалом тритерпеноид-оксид графена для распознавания энантиомеров Прп. Бетулоновая кислота относится к классу пента-циклических тритерпенов ряда лупана и используется в качестве хирального селектора, а оксид графена в качестве углеродной матрицы в составе чувствительного слоя сенсора значительно улучшает электрохимические и аналитические возможности сенсора.

Влияние состава чувствительного слоя на ток пика окисления изучали с помощью метода циклической вольтамперометрии на разных электродах. Пики анодного окисления R- и S- Прп на немодифицированном СУЭ практически не отличаются между собой. Самый низкий аналитический сигнал S- Прп был зарегистрирован при модифицировании электрода бетулоновой кислотой (15.4 ± 0.5 мА). При использовании в качестве хирального селектора ковалентно-функционализированного бетулоновой кислотой оксида графена (ОГ-Бет: 182 ± 4 мА) ток пика увеличивается в 4.5 раза по сравнению с немодифицированным электродом (СУЭ: 40 ± 1 мА). Распознавание энантиомеров проводили в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Коэффициент энантиоселективности (I_R/I_S) на конечном сенсоре достигает 1.3. Сенсор позволяет проводить количественный анализ энантиомеров Прп в линейном диапазоне концентраций 5-100 μM с ПД, Предел обнаружения был рассчитан с помощью 3σ критерия и составил 0,4 μM и 0,5 μM для S- и R- Прп соответственно. Также была получена прямо пропорциональная зависимость токов пика от квадратного корня скорости сканирования. Следовательно, электродный процесс контролируется диффузией.

Разработанный сенсор был апробирован на реальных объектах – моче и плазме крови человека. Правильность результатов определения энантиомеров Прп в биологических жидкостях была оценена с помощью метода «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение составило менее 6%. Таким образом, данный сенсор имеет высокую воспроизводимость и может быть использован для анализа на стадии производства лекарственных препаратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-0016922-73-00073, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>.

Литература

1. Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova, M. I. Nazyrov, T. V. Berestova. Voltammetric sensor system based on Cu(II) and Zn(II) amino acid complexes for recognition and determination of atenolol enantiomers // Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 903, 2021, 115839, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115839>
2. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor / L.R. Zagitova, Yu A. Yarkaeva, V.V. Zagitov [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry.-2022.- Vol. 922.- Article ID 116744.

ВЛИЯНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА И ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

Л.Г. Голубятникова¹, Г.Б. Камалова¹, Д.Р. Гарипов^{1,2},
В.Ю. Мишинкин¹, Е.В. Кузьмина¹, В.С. Колосницын¹

¹Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

kuzmina@anrb.ru, dimka.garipov00@mail.ru

Электролитные системы на основе растворов литиевых солей в смесях сернистого ангидрида с апротонными диполярными растворителями вызывают большой интерес в качестве электролитов для литий-ионных и пост литий-ионных аккумуляторов. Достоинством подобного рода электролитных систем является высокая электропроводность, а также повышенные пожаро- и взрывобезопасность [1]. Сульфолан (СЛ) является перспективным растворителем для электролитов литиевых и литий-ионных аккумуляторов, поскольку обладает высокими диэлектрической проницаемостью, температурой кипения и температурой вспышки. Электролиты на основе сульфонов обладают высокой окислительной стабильностью свыше 5 В относительно Li⁺/Li [2].

В докладе суммированы результаты исследований физико-химических свойств (электропроводность, вязкость, плотность) растворов LiClO₄ и LiBF₄ в смесях сульфолана с сернистым ангидридом. Исследования показали, что, введение сернистого ангидрида в сульфолан увеличивает электропроводность, плотность, энергии активации электропроводности и вязкого течения электролитных растворов, но практически не влияет на их вязкость (Табл. 1). Введение сернистого ангидрида в электролитные растворы также понижает температуры их застывания и плавления на 10-20°C (рис.).

Таблица. Физико-химические свойства растворов солей лития в сульфолане

Электролит	$\chi \times 10^3, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\eta \times 10^3, \text{ Па с}$	$\chi\eta \times 10^6, \text{ Па с Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\rho, \text{ г см}^{-3}$	$E_\chi, \text{ кДж моль}^{-1}$	$E_\eta, \text{ кДж моль}^{-1}$	E_χ / E_η	$t_{\text{плавлени}} \text{ я}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{застывани}} \text{ я}, \text{ }^\circ\text{C}$
1M LiClO ₄ в 1.1M SO ₂ СЛ	3.5	24.6	86.1	1.333	19.8	23.4	0.85	-24.7	-39.2
1M LiClO ₄ в СЛ	2.3	25.6	58.9	1.314	17.6	23.0	0.77	-11.4	-20.8
1M LiBF ₄ в 0.9M SO ₂ СЛ	2.1	19.7	48.3	1.318	19.1	23.6	0.81	-22.6	-36.6
1M LiBF ₄ в СЛ	1.7	22.3	37.9	1.305	17.1	24.7	0.69	-8.8	-22.5

Анализ полученных результатов позволяет сделать несколько заключений. Сернистый ангидрид имеет более низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=15.6$ при 0 °С) по сравнению с сульфоланом ($\epsilon=42.9$, 30 °С), но более высокую плотность (сернистый ангидрид $\rho=1.36663$, сульфолан $\rho=1.2630$ при 30 °С). Его введение в

сульфолан может приводить к снижению диэлектрической проницаемости и увеличению плотности системы.

Из полученных экспериментальных данных следует, что действительно введение сернистого ангидрида в электролитную систему приводит к увеличению её плотности. Однако электропроводность растворов солей в смесях сульфолан-сернистый ангидрид выше, чем в чистом сульфолане. Поскольку диэлектрическая проницаемость смесей сульфолан – сернистый ангидрид ниже чем сульфолана наблюдаемое увеличение электропроводности нельзя объяснить изменением диэлектрических свойств смешанного электролитного растворителя. Более высокие значения электропроводности исправленной на вязкость ($\chi\eta$) и трансмиссионных коэффициентов (E_χ/E_η) растворов солей в смесях сульфолана с сернистым ангидридом по сравнению с электропроводностью сульфолановых растворов указывают либо на более высокие степени их электролитической диссоциации в смесях СЛ с SO_2 по сравнению с индивидуальным сульфоланом, либо на более высокую подвижность ионов.

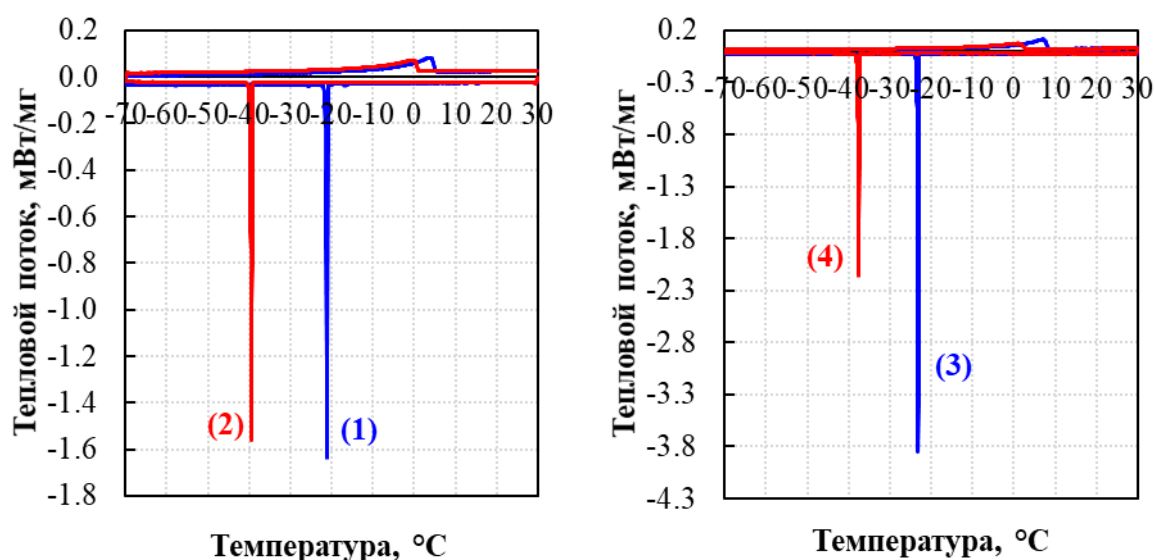


Рисунок. Термограммы ДСК растворов (1) – 1M LiClO_4 в СЛ, (2) 1M LiClO_4 в 1.1M SO_2 СЛ, (3) – 1M LiBF_4 в СЛ, (4) 1M LiBF_4 в 0.9M SO_2 СЛ.

Работа выполнена в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

Литература

1. Чудинов Е.А., Кедринский И.А, Карлова О.В. Особенности электровосстановления диоксида серы на графитовом электроде литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10. № 1. С.48-53.
2. Sun X.G., Angell C.A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoether-containing sulfones // Electrochem. Commun. 2005. V. 7 P. 261-266.

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ИМПЕДАСНЫЙ СПЕКТР ПРИ РАЗЛИЧНЫХ АМПЛИТУДАХ СИГНАЛА

А.А. Глухов, А.Е. Укше

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

0511alex@mail.ru

Импедансная спектроскопия – метод исследования электрохимических процессов, заключающийся в исследовании отклика электрохимической системы на подаваемый гармонический сигнал различной частоты $\Delta\varphi = \varphi_0 \cos \omega t$ [1], где $\Delta\varphi$ – отклонение потенциала от равновесия. Амплитуда сигнала φ_0 , выбирается достаточно маленькой, чтобы токовый отклик i был линейным, т.е. имел гармоническую форму, $i = i_0 \cos(\omega t + \theta)$, где θ – сдвиг фаз между сигналом и откликом. В этом случае импеданс системы определяется как отношение комплексных амплитуд сигнала и отклика.

В случае подачи сигнала большой амплитуды в спектре отклика могут появиться составляющие с отличными от ω частотами, т.е. отклик будет представлять из себя сумму вида $i = i_0 + i_{01} \cos(\omega t + \theta_1) + i_{02} \cos(2\omega t + \theta_2) + \dots$. Метод нелинейной импедансной спектроскопии заключается в исследовании отклика системы при подаче сигнала большой амплитуды [1].

В данной работе было исследовано влияние нелинейности электрохимической реакции на спектр отклика, а также на зависимость импедансного спектра от амплитуды. Было показано, что если поляризационную кривую некоторой электрохимической реакции можно описать уравнением $i = f(\Delta\varphi)$, где f – некоторая гладкая функция, то сопротивление эффективное сопротивление реакции будет в явном виде зависеть от амплитуды, согласно выражению: $\frac{1}{R_{эфф}} = \frac{1}{R_F} + \frac{f_0'''}{8} \varphi_0^2 + \dots$, где $R_{эфф}$ – сопротивление реакции, R_F – фарадеевское сопротивление.

Предложенная модель была опробована на нескольких электрохимических системах, результаты исследований будут представлены в докладе.

Работа выполнена по теме Гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 00892019-007.

Литература

1. Fasmin F., Srinivasan R. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – №. 7. – P. H443.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ МАТРИЦАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

О.Л. Грибкова¹, В.А. Кабанова¹, О.Д. Якобсон², А.А. Некрасов¹

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

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

oxgribkova@gmail.com

Наиболее популярными среди исследователей электропроводящими полимерами (ЭПП) являются полианилин (ПАНИ), поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) и полипиррол (ППи). Они обладают относительно низким потенциалом окисления, высокой проводимостью в допированном состоянии, стабильностью на воздухе и в водных средах, и характеризуются простотой синтеза. ЭПП находят широкое применение при создании электрохромных “умных окон” и дисплеев, фотоэлектрических элементов, органических светодиодов, химических и биологических сенсоров и т.д.

При электрохимическом синтезе ЭПП наряду с неорганическими и органическими низкомолекулярными анионами успешно используются объемные допирующие анионы, такие как полимерные электролиты. В процессе электрохимического синтеза они играют роль как допирующего аниона, так и электролита. Присутствие полиэлектролитов при электрохимическом синтезе ЭПП: 1) снижает окислительный потенциал мономера; 2) ускоряет электрополимеризацию; 3) позволяет проводить синтез при более низких концентрациях реагентов; 4) влияет на структуру и морфологию электроосаждаемых полимерных слоев; 5) улучшает однородность поверхности и механические свойства слоев. Объемный анион входит в состав пленки и не удаляется из нее при дедопировании. В результате при окислительно-восстановительных превращениях меняется механизм компенсации заряда. Замена неорганических молекул объемными анионами повышает стабильность полимеров в окружающей среде благодаря их нелетучей природе.

Слои ПАНИ, ППи и ПЭДОТ электроосаждали в присутствии сульфокислотных полиэлектролитов различной структуры. Были использованы следующие гибкоцепные полиэлектролиты: полистиролсульфокислота (ПССК), поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота (ПАМПСК); и жесткоцепные полиэлектролиты: поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид (тере-ПАСК) и поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамид (изо-ПАСК). Электросинтез ППи и ПЭДОТ также был проведен в присутствии Na⁺-солей перечисленных поликислот.

Чтобы выявить роль полиэлектролитов в синтезе, мы провели *in situ* исследования методом спектроскопии в УФ-видимой области во время электрополимеризации. Полученные слои были охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии, УФ-видимой-ближней ИК спектроскопии электрохимии.

В работе обсуждается специфическое влияние природы полиэлектролита на синтез, электронную структуру и свойства ЭПП с учетом особенностей распределения мономеров в растворе полиэлектролита с различной гидрофильностью, конформационным состоянием и пространственным распределением сульфогрупп в полиэлектролитных макромолекулах.

Спектроэлектрохимическое и электрохимическое поведение слоев ППи и ПЭДОТ, полученных в присутствии гибкоцепных полиэлектролитов как в кислотной, так и в солевой формах, а также ПАНИ в присутствии гибкоцепных поликислот, сходно с поведением этих ЭПП, полученных в неводных средах или водных средах с низкомолекулярными электролитами (Рис.1).

Кардинальные различия в структуре и свойствах пленок всех рассмотренных ЭПП наблюдались при использовании в синтезе жесткоцепных поликислот. Для ПАНИ наблюдается высокое поглощение в ближней ИК области (Рис.1а), а для ПЭДОТ (Рис.1б) и ППи (Рис.1в) наоборот снижение поглощения в ближней ИК области и отсутствие второй стадии допирования (образования биполяронов) при окислении.

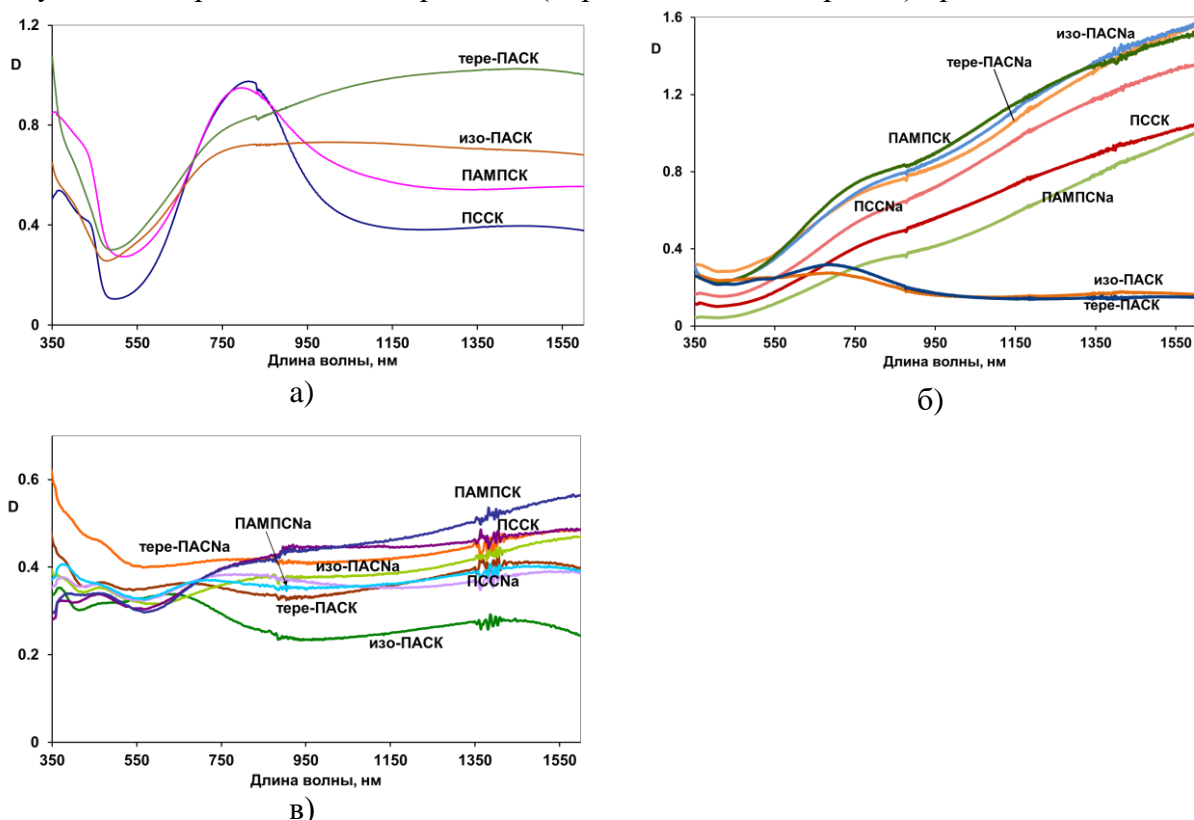


Рис.1. Спектры оптического поглощения в УФ-видимой-ближней ИК областях слоев комплексов ПАНИ (а), ПЭДОТ (б) и ППи (в) с сульфокислотными полиэлектролитами.

Литература

1. O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, V.I. Zolotarevsky, A.V. Vannikov, Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 150.
2. O.L. Gribkova, O.D. Iakobson, A.A. Nekrasov, V.A. Cabanova, V.A. Tverskoy, A.R. Tameev, A.V. Vannikov, Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 409.
3. O.L. Gribkova, V.A. Kabanova, O.D. Iakobson, A.A. Nekrasov, Spectroelectrochemical investigation of electrodeposited polypyrrole complexes with sulfonated polyelectrolytes, *Electrochim Acta*, 2021, vol. 382, p. 138307

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ, АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА ЛАТУНЯХ С РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

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

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

sg@chem.vsu.ru

Полупроводниковые оксиды меди рассматриваются как перспективные материалы для фотоэлектрохимического разложения воды [1] благодаря узкой ширине запрещенной зоны (1.4 и 2.0 эВ для CuO и Cu₂O соответственно) и оптимальному расположению границ зон. Однако практическое применение оксидов в этой области ограничено из-за высокой скорости рекомбинации носителей заряда и низкой химической стабильности. Чтобы улучшить эти характеристики, оксиды меди комбинируют, например, с оксидом никеля [2] или цинка [3].

В данной работе оксид Cu(I) получен путем анодного окисления сплавов меди с цинком в деаэрированном растворе 0.1 М КОН. При этом помимо процесса формирования оксида меди возможен и процесс формирования оксида цинка на поверхности электрода. Атомная доля цинка в сплавах варьировалась от 0.34 до 0.50, что позволило проследить влияние на фотоэлектрокаталитические свойства оксидов не только количественного состава металлической подложки, но и ее фазового состава.

Химический состав сплавов подтвержден результатами энергодисперсионного микроанализа (INCA Energy 250, Oxford Instruments)*. Данные о фазовом составе сплавов получены с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific; Швейцария)*. Сплав с атомной долей цинка 0.34 представлен α -фазой. По мере увеличения содержания цинка нарастает вклад β -фазы. Сплав с атомной долей цинка 0.50 представлен только β -фазой (рисунок).

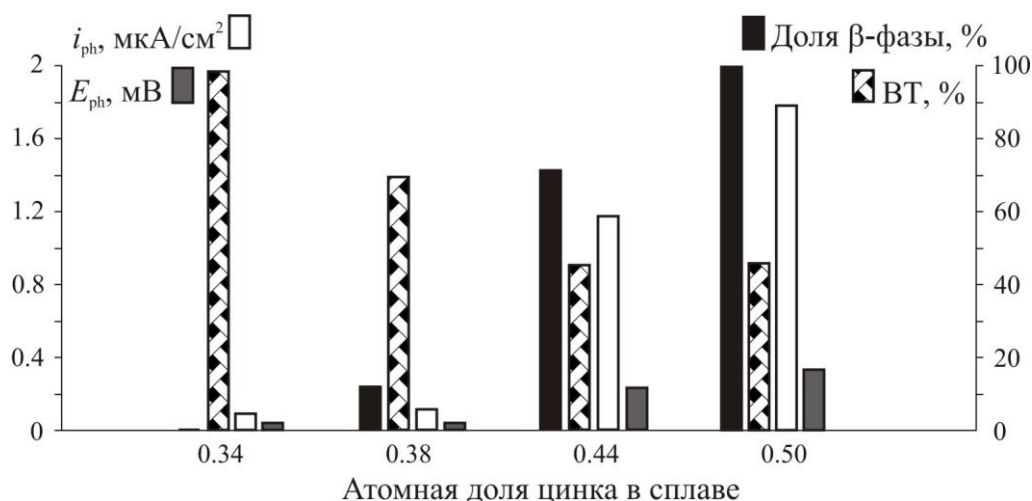


Рисунок. Фазовый состав сплавов Cu-Zn, выход по току, фототок (по модулю) и фотопотенциал анодно сформированного оксида Cu(I) в 0.1 М КОН

* Оборудование Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Фотоэлектрокаталитические свойства оксида меди оценивались по величине фототока и фотопотенциала, регистрируемых в ходе его анодного формирования. Для генерации фототока и фотопотенциала использовалось импульсное освещение поверхности электрода светодиодом с длиной волны 470 нм при мощности 0.1 мВт/см². Фототок регистрировался в течение 30 минут анодного окисления сплавов при потенциале формирования оксида Cu(I) $E = -0.17$ В (ст.в.э.). Фотопотенциал регистрировался в течение 30 минут после отключения поляризации электрода. Плотности тока и фототока рассчитаны на единицу геометрической поверхности электрода. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

В отдельной серии экспериментов по катодному восстановлению сплавов, подвергнутых анодному окислению при выбранном потенциале, показано, что анодно сформированная пленка представлена преимущественно оксидом Cu(I). Выход по току (ВТ) образования этого оксида снижается с ростом концентрации цинка (рисунок).

Вместе с тем известно, что при окислении латуней на их поверхности вначале образуется оксид цинка [4]. Скорее всего, именно поэтому в первые минуты после включения анодной поляризации фототок не генерируется, так как ширина запрещенной зоны оксида цинка превышает энергию облучения. По мере утолщения оксидной пленки и увеличения в ней доли оксида меди начинает регистрироваться катодный фототок, указывающий на р-тип проводимости. Абсолютное значение фототока увеличивается во времени. С ростом содержания цинка и β -фазы в сплаве абсолютное значение фототока i_{ph} , регистрируемого на момент окончания анодной поляризации, возрастает (рисунок).

После отключения поляризации регистрируется положительный фотопотенциал, подтверждающий р-тип проводимости оксидной пленки. Зависимость фотопотенциала от времени незначительна. Фотопотенциал E_{ph} , достигаемый к моменту окончания его регистрации, увеличивается с ростом доли β -фазы и концентрации цинка (рисунок).

Таким образом, с ростом концентрации цинка в сплаве от 34 до 50 ат.% и повышением доли β -фазы в структуре латуни от 0 до 100% фототок в анодно сформированных оксидных пленках увеличивается в 20 раз, а фотопотенциал – в 8.5 раз, что свидетельствует о значительном улучшении фотоэлектрокаталитических свойств оксидов меди.

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

Литература

1. Li, J.; Cui, M.; Guo, Z.; Liu, Z.; Zhu, Z. Synthesis of dumbbell-like CuO–BiVO₄ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity // *Materials Letters*. 2014. vol. 130, p. 36-39.
2. Santos, H.L.S.; Corradini, P.G.; Andrade Jr, M.A.S.; Mascaro, L.H. CuO/NiO_x thin film-based photocathodes for photoelectrochemical water splitting // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020. vol. 24, p. 1899-1908.
3. Tezcan, F.; Mahmood, A.; Kardaş, G. The investigation of Cu₂O electrochemical deposition time effect on ZnO for water splitting // *Journal of Molecular Structure*. 2019. vol. 1193, p. 342-347.
4. Dezfoolian, M.; Rashchi, F.; Nekouei, R.K. Synthesis of copper and zinc oxides nanostructures by brass anodization in alkaline media // *Surface and Coatings Technology*. 2015. vol. 275, p. 245-251.

ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: НОВЫЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРОЙ И ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В.Е. Гутерман

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону, Россия

guter@sfedu.ru

Развитие водородной энергетики невозможно без использования электролизеров и водородо-воздушных топливных элементов. Важнейшим компонентом мембранно-электродных блоков твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) являются каталитические слои – электроды, на которых протекают токообразующие реакции. Большинство ученых и инженеров-практиков сходятся во мнении, что, как минимум, в среднесрочной перспективе наилучшими электрокатализаторами для коммерчески производимых ТПТЭ будут оставаться платиносодержащие материалы.

Несмотря на наличие большого количества исследований, посвященных оптимизации состава, микроструктуры, активности и стабильности платиносодержащих катализаторов, возможности и потребность в повышении их характеристик сохраняются. Отметим, что далеко не все лабораторные методы их синтеза могут быть масштабированы. Продолжается поиск модифицированных углеродных материалов, использование которых в качестве носителей наночастиц платины способно улучшить свойства катализаторов. Расширение спектра использования ТПТЭ также предъявляет новые требования к характеристикам таких материалов.

В докладе обсуждаются результаты последних исследований, связанных с разработкой методов получения, изучением микроструктуры и электрохимического поведения Pt/C и PtCu/C катализаторов, выполненные в лаборатории «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» Южного федерального университета и на предприятии «ПРОМЕТЕЙ РД» - первом российском производителе платиноуглеродных катализаторов мирового уровня.

При разработке инновационных методов жидкофазного синтеза платиноуглеродных катализаторов мы опираемся на поиск взаимосвязи между кинетикой превращения соединений платины и легирующих компонентов в металлические наночастицы, составом и микроструктурой образующихся катализаторов. Оригинальные способы контроля за кинетикой многостадийного превращения позволяют изучать кинетику в технологических условиях, то есть при высоких концентрациях реагентов [1,2]. Выбирая ту или иную методику синтеза и варьируя условия его реализации, мы можем получать Pt/C катализаторы с заданным размером наночастиц, узким размерным и равномерным пространственным (по поверхности носителя) распределением. Такой подход позволил найти дескрипторы, указывающие на разделение стадий нуклеации и роста наночастиц во времени, позитивно влияющее на свойства электрокатализатора. В результате Pt/C катализаторы, производимые ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», превышают по своим характеристикам аналоги, производимые, например, всемирно известной компанией Johnson Matthey.

Изучение электрохимического поведения платиноуглеродных катализаторов, содержащих ультрамалые (до 2 нм) наночастицы платины близкого размера,

равномерно распределенные по поверхности носителя, показало не только высокие значения площади электрохимически активной поверхности платины (ЭХАП) и активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК), но и неожиданно высокую стабильность при стресс-тестировании [3].

Получены PtCu/C электрокатализаторы, содержащие биметаллические наночастицы различной структуры. Установлено наличие «эффекта памяти», когда постобработанные биметаллические электрокатализаторы имеют близкий состав и ЭХАП, но проявляют существенно различающуюся активность в РВК, что, видимо, обусловлено особенностями реорганизации биметаллических наночастиц разного исходного состава в процессе их эволюции [4]. Ряд PtCu/C электрокатализаторов продемонстрировал значительно более высокую стабильность и активность в РВК и в реакции электроокисления метанола по сравнению с Pt/C электрокатализаторами. Установлено, что использование углеродного носителя, допированного атомами азота, позволяет еще более повысить функциональные характеристики PtCu/C катализаторов [5]. Изучены процессы селективного растворения меди из PtCu/C катализаторов, определены составы и условия, позволяющие значительно элиминировать селективное растворение меди и стабилизировать состав катализаторов в процессе их работы [4,5].

Сформулированы направления дальнейших исследований, необходимых для успешной реализации насущных задач в области получения и использования платиносодержащих катализаторов для ТПТЭ.

Литература

1. Danilenko, M.V.; Guterman, V.E.; Vetrova, E.V.; Metelitsa, A.V.; Paperzh, K.O.; Pankov, I.V.; Safronenko, O.I. Nucleation/growth of the platinum nanoparticles under the liquid phase synthesis // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol.630, 127125.
2. Danilenko M.V., Guterman, V.E., Novomlinskiy, I.N., Pankov I.V., The effect of a gas atmosphere on the formation of colloidal platinum nanoparticles in liquid phase synthesis // *Colloid Polym Sci*, 2023, vol. 301, p. 433–443.
3. Paperzh, K.O.; Alekseenko, A.A.; Safronenko, O.I.; Volochaev, V.A.; Pankov. I.V.; Guterman, V.E. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021, vol. 12, p. 593-606.
4. Pavlets, A.S.; Alekseenko, A.A.; Nikolskiy, A.V.; Kozakov, A.T.; Safronenko, O.I.; Pankov, I.V.; Guterman, V.E. Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed state in the oxygen reduction reaction // *Int J of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 30460–30471.
5. Alekseenko, A.; Pavlets, A.; Moguchikh, E.; Tolstunov, M.; Gribov, E; Belenov, S.; Guterman, V. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *Catalysts*, 2022, vol. 12, 414.

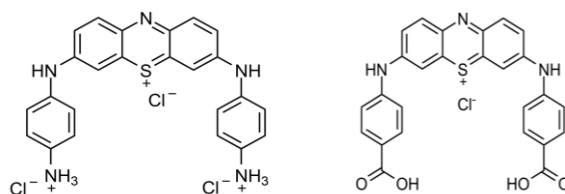
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА С КАТИОННЫМИ И АНИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ: СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ДНК-СЕНСОРОВ НА АНТРАЦИКЛИНЫ

Г.А. Евтюгин, Ю.И. Кузин, А.Н. Маланина

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Электрополимеризация феназиновых и фенотиазиновых красителей находит применение в создании электрохимических сенсоров и биосенсоров. Природа заместителей фенотиазинового ядра оказывает значительное влияние на характеристики покрытий, что открывает удобный путь для «настройки» характеристик соответствующих устройств. Нами рассмотрены электрохимические свойства и условия электрополимеризации двух новых производных фенотиазина, содержащих противоположно заряженные группы – фениламинную и фенилкарбоксылную.



Установлены стехиометрия электродных реакций и параметры переноса электрона в зависимости от природы заместителя и фонового электролита. С помощью динамического светорассеяния показано агрегирование соединений при совместном присутствии в водных растворах. Установлено влияние агрегации на проявление окислительно-восстановительных свойств и обратимость электронного переноса. Построена математическая модель, показавшая синергизм влияния индивидуальных соединений, а также продуктов их электрополимеризации на токи пиков окисления-восстановления с максимумом вольтамперометрического отклика при соотношении мономеров 1:1, отвечающих условиям их максимальной агрегации в водных растворах. Образование полимерных покрытий на стеклоуглеродных электродах было также подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Разработанные модифицированные электроды были использованы для сорбционной иммобилизации ДНК из спермы лосося и оценки возможности определения антрациклиновых лекарственных препаратов – интеркаляторов ДНК. Присутствие интеркалятора меняло распределение заряда в слое полимер – ДНК и как следствие – токи пика окисления-восстановления сополимера фенотиазинов. Максимальная чувствительность определения доксорубина соответствовала максимальной редокс-активности полимерного слоя. В оптимальных условиях ДНК-сенсор позволял проводить определение 0.1 нМ – 0.1 мкМ доксорубина. Разработанный ДНК-сенсор может найти применение в создании средств предварительного контроля уровня противораковых препаратов в биологических жидкостях и в поиске новых лекарств противоракового действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10134).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПРИРОДА И СТРУКТУРА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ГРАНИЦАХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Ю.А. Ермаков

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

yermakov@elchem.ac.ru

Электрическое поле на границах липидных мембран, граничный потенциал, имеет различную физическую природу в полярной области мембран и в водной среде вблизи ее поверхности. Ионы окружающей среды участвуют в экранировании поверхностного заряда и меняют его плотность, тем самым создавая падение потенциала в диффузной части двойного электрического слоя. Эти явления с достаточной точностью описываются в рамках теории Гуи-Чепмена, дополненной изотермой адсорбции Ленгмюра (модель ГЧШ). Однако взаимодействие ионов с поверхностью мембран не ограничивается их влиянием на поверхностный заряд и потенциал. Наши исследования показали, что адсорбция катионов металлов существенным образом отражается на падении потенциала в полярной области мембраны. Этот потенциал зависит от ориентации дипольных моментов фосфолипидов и ассоциированных с ними молекул воды, а также от положения плоскости адсорбции ионов и молекул, частично погруженных в полярную область. Поскольку эта дипольная компонента граничного потенциала определяется электрической структурой границ раздела липид/вода, она представляет особый интерес для изучения структурных факторов при взаимодействии биомембран с неорганическими ионами и амфифильными молекулами. Совместное использование электрокинетических измерений, регистрация граничных потенциалов плоских БЛМ методом компенсации внутримембранного поля (КВП), а также техники липидных монослоев Ленгмюра, позволяет выделить поверхностную и дипольную компоненты граничного потенциала. Экспериментально доказано, что адсорбция даже одновалентных катионов приводит к изменению дипольной компоненты этого потенциала. Однако наибольшие его изменения, до 150 мВ, инициируются многовалентными металлами с высокой афинностью к фосфолипидам (гадолиний Gd^{3+}), бериллий, Be^{2+}) при их связывании с поверхностью мембран, когда в их составе присутствуют молекулы фосфатидилсерина (PS). Подобные изменения дипольного потенциала регистрируются и при адсорбции липофильных молекул и полипептидов разной природы. Калориметрическими измерениями доказано, что эти эффекты обусловлены фазовым переходом липидов в конденсированное состояние. Молекулярный механизм изменений Вольта-потенциала при фазовом переходе, который наблюдается при латеральном сжатии монослоя DMPS, установлен методами молекулярной динамики и верифицирован измерениями рассеяния рентгеновского излучения.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

А.С. Жупанова, Г.К. Зиятдинова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Zhupanova.Nastya@mail.ru

Большое разнообразие природных фенольных антиоксидантов и их структурное подобие обуславливает актуальность разработки способов их одновременного определения в объектах сложного состава для установления их химического состава, контроля качества и оценки биологической активности с целью дальнейшего практического применения. Для решения этой задачи можно использовать электрохимические сенсоры на основе химически модифицированных электродов. Среди широкого круга модифицирующих материалов заслуживают внимания электрополимеризованные покрытия на основе трифенилметановых индикаторов, содержащих в структуре фенольные фрагменты. Электрополимеризация таких индикаторов протекает через образование феноксильных радикалов, которые вступают в последующие химические реакции с образованием непроводящих покрытий.

Разработаны вольтамперометрические сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ) с нанесенными углеродными наноматериалами (углеродными нановолокнами (УНВ) и функционализированными полиаминобензолсульфоновой кислотой одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТф)) и электрополимеризованными трифенилметановыми красителями (тимолфталеином, алюминоном, бромкрезоловым пурпурным и феноловым красным), позволяющие проводить одновременное определение природных фенольных антиоксидантов различных классов (флавонолов, флаванонов, фенольных кислот).

Поскольку условия электрополимеризации оказывают влияние на свойства получаемого покрытия и вольтамперометрический отклик целевых аналитов, то предварительно установлены условия электрополимеризации индикаторов, обеспечивающие наилучший отклик смесей аналитов (кверцетина и рутина на политимолфталеин/УНВ/СУЭ, гесперидина и нарингина на полиалюминон/ОУНТф/СУЭ, феруловой кислоты и ванилина на поли(бромкрезоловый пурпурный)/ОУНТф/СУЭ и кофейной, феруловой и *n*-кумаровой кислот на поли(феноловый красный)/ОУНТф/СУЭ).

Созданные сенсоры охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и комплекса электрохимических методов. Показано статистически достоверное увеличение эффективной площади поверхности и скорости переноса электрона по сравнению с СУЭ, что подтверждает эффективность использования предложенных покрытий в качестве модификаторов электродной поверхности для аналитических целей.

Варьирование природы и рН фонового электролита показало, что разрешение пиков и максимальные токи окисления аналитов в смесях достигаются в среде фосфатного буферного раствора с рН 7.5 для кверцетина и рутина на политимолфталеин/УНВ/СУЭ и рН 5.0 для гесперидина и нарингина на полиалюминон/ОУНТф/СУЭ. Для феруловой кислоты и ванилина на поли(бромкрезоловый пурпурный)/ОУНТф/СУЭ и кофейной, феруловой и *n*-кумаровой

кислот на поли(феноловый красный)/ОУНТф/СУЭ следует использовать буферный раствор Бриттона-Робинсона рН 2.0.

Предложенные вольтамперометрические сенсоры функционируют в дифференциально импульсном режиме. Токи и площади пиков окисления линейно связаны с концентрацией аналитов в смесях. Исследование неэквивалентных смесей показало, что электроокисление аналитов протекает независимо, что значительно упрощает определение, поскольку градуировочные зависимости являются универсальными и могут использоваться независимо от соотношения концентраций аналитов в смесях. Одновременное определение гесперидина и нарингина, феруловой кислоты и ванилина, а также кофейной, феруловой и *n*-кумаровой кислот реализовано впервые. Полученные аналитические характеристики превосходят описанные ранее для индивидуального определения аналитов.

Показана селективность отклика разработанных электродов-сенсоров на целевые аналиты в присутствии широкого круга мешающих компонентов (неорганических ионов, сахаридов, аскорбиновой кислоты), а также структурно родственных фенольных антиоксидантов, что является важным преимуществом и позволяет проводить анализ реальных объектов.

Электроды успешно использованы в анализе пищевых продуктов и лекарственного растительного сырья. Проведено одновременное определение кверцетина и рутина в репчатом луке и водном настое липы (*Tilia* L.) цветках, гесперидина и нарингина в цитрусовых соках, ванилина и феруловой кислоты в экстрактах ванили, а кофейной, феруловой и *n*-кумаровой кислот в кофе эспрессо. Полученные результаты позволяют рассматривать разработанные сенсоры в качестве альтернативных устройств для быстрой оценки качества пищевых продуктов.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ КАК НОВЫЕ СЕЛЕКТОРЫ ДЛЯ ХИРАЛЬНОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Р. Загитова, И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа. Россия

kabirova.lian@yandex.ru

Проблема хирального распознавания и определения соединений актуальна потому, что многие лекарственные соединения существуют в виде двух или нескольких пространственных изомеров, фармакологическая активность которых зачастую связана с действием лишь одного из них. Клинические испытания показывают, что использование энантиоочищенных лекарственных средств уменьшает побочные эффекты и таким образом повышает их эффективность. Повышенный интерес вызывает хиральный анализ антибактериальных соединений, особенно при определении следовых количеств анализируемого вещества в пищевых продуктах животного происхождения, позволяющий получить ценную информацию об их безопасности. В отличие от методов хиральной хроматографии и капиллярного электрофореза, методы вольтамперометрического определения могут быть адаптированы для анализа широкого круга веществ и включены в портативные и миниатюрные устройства, позволяющие проводить скрининг в биологических образцах сложного состава [1]. Энантиоселективность сигнала в сенсорах достигается за счет иммобилизации на его поверхности хирального селектора, с которым взаимодействует распознаваемое соединение. Существует множество доступных соединений и материалов природного или синтетического происхождения, которые можно использовать в качестве хиральных селекторов: аминокислоты, производные олиго- и полисахаридов, полимеры и мезопористые металлы с молекулярными отпечатками, хиральные электропроводящие полимеры и ионные жидкости, супрамолекулярные и самоорганизующиеся структуры, циклодекстрины, краун-эфиры, каликсарены [2-6]. Также, в качестве селекторов на лекарственные препараты применение нашли такие биологические молекулы, как белки и полипептиды. Хиральные свойства данных соединений исследователи связывают с их структурой, состоящей из L-аминокислот и активным центром, “запрограммированным эволюцией” на исключительно природные L-молекулы. Процессы хирального распознавания энантиомеров с использованием белков сопровождаются электростатическими и гидрофобными взаимодействиями, возникновением водородных связей с образованием диастереомерных комплексов и др. При этом специфичность связывания обусловлена взаимодействием энантиомеров с рецепторными участками белков, иммобилизованными на поверхность сенсора. К числу факторов, определяющих успех или неуспех анализа, относятся стерическая загруженность хирального центра молекулы белка и гибкость его структуры вблизи хирального центра.

В нашем исследовании предлагается получение новых селекторов на основе функционализированных хиральными активными центрами фуллеренов для количественного определения энантиомеров офлоксацина и хлорамфеникола. Предполагается, что методы органического синтеза позволят «запрограммировать» молекулу селектора на определенную конфигурацию оптического центра аналита по подобию активных центров белков, однако по отношению количества активных

центров к молекулярной массе предложенный материал будет многократно превосходить природные полимеры. В качестве соответствующих функциональных групп, которые будут через линкеры пришиты к молекуле фуллерена планируется использовать следующие радикалы: R_{amin} – фрагменты, содержащие основной атом азота, способный протонироваться; R_{acid} – кислотные группы доноры протона, или группы акцепторы электронов (для образования водородных связей). Третьим составляющим будет являться фрагмент $R_{\pi-\pi}$, необходимый для генерирования стэкинг-взаимодействия с аналитом. На данном этапе получены результаты, которые описаны в работе [7]. Дальнейшие исследования будут направлены на синтез новых хиральных материалов с заданной конфигурацией оптического центра и с различной пространственной удаленностью фуллерена от него, и тестирование предложенных сенсоров при количественном определении антибактериальных соединений в продуктах питания животного происхождения, прежде всего в молоке и мясе. Таким образом, функционализация фуллерена приводит к развитию перспективных материалов в области сенсорики для анализа лекарственных соединений и фармацевтических приложений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>

Литература

1. Энантоселективные сенсоры / В.Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2022. – 248 с.
2. L.R. Zagitova, V.N. Maistrenko, Y.A. Yarkaeva, V.V. Zagitov, R.A. Zilberg, P.V. Kovyazin, L.V. Parfenova. Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element // J. Electroanal. Chem. 2021, vol. 880, 114939.
3. R.A. Zilberg, V.N. Maistrenko, L.R. Zagitova, V.Y. Guskov, D.I. Dubrovsky, Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid // J. Electroanal. Chem. 2020, vol. 861, 113986.
4. L. Zagitova, Y. Yarkaeva, V. Zagitov, S. Gainanova, V. Maistrenko, Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor // J. Electroanal. Chem. 2022, vol. 922, 116744.
5. Y. Yarkaeva, V. Maistrenko, D. Dymova, L. Zagitova, M. Nazyrov, Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination // Electrochim. Acta. 2022, vol. 433, 141222.
6. Yarkaeva Y.A., Dymova D.A., Nazyrov M.I., Zagitova L.R., Maistrenko V.N. Voltammetric sensor based on molecular imprinted polymer for lincomycin detection // Chimica Techno Acta. 2023, vol. 10, N 202310210.
7. L.R. Zagitova, I.A. Abramov, V.V. Zagitov, S.I. Gainanova, V.N. Maistrenko. Effect of the chiral blocks of functionalized fullerene on levofloxacin enantioselective voltammetric sensing // J. Electroanal. Chem. 2023, vol. 940, 117508.

ЭЛЕКТРОДЫ С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ

Г.К. Зиятдинова, Э.Н. Якупова, Е.В. Гусс

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Ziyatdinovag@mail.ru

Химически модифицированные электроды с полимерными покрытиями различной природы хорошо зарекомендовали себя в органическом электроанализе [1, 2]. Для получения полимерных слоев активно используется электрополимеризация, позволяющая контролировать толщину и варьировать свойства образующегося *in situ* модификатора. Среди широкого круга мономеров, способных к электрополимеризации, представляют интерес фенольные кислоты [3]. Их окисление на электроде протекает с образованием феноксильных радикалов, которые вступают в последующие реакции димеризации, полимеризации и окислительной поликонденсации.

Электрополимеризация фенольных кислот приводит к образованию непроводящих покрытий. Поэтому в качестве платформы для дальнейшей электрополимеризации подходящего мономера применяют проводящие наноматериалы, в частности, углеродные наноматериалы, обладающие высокой проводимостью и пористой структурой [4, 5]. Такое сочетание модификаторов поверхности электрода перспективно с позиций электроанализа, поскольку углеродный наноматериал обеспечивает проводимость и большую рабочую площадь поверхности электрода, а полимерная пленка – чувствительность и селективность отклика электрода на целевой аналит.

Предложены электроды на основе послойной модификации стеклоуглеродного электрода (СУЭ) многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) и электрополимеризованными фенольными кислотами (*n*-кумаровой, галловой, эллаговой и феруловой) для вольтамперометрического определения антиоксидантов различных классов. Электрополимеризацию проводили в потенциодинамическом режиме, условия которой (концентрация мономера, природа и рН фонового электролита, скорость и диапазон сканирования потенциала, количество циклов) предварительно были оптимизированы по вольтамперометрическому отклику целевых аналитов. На циклических вольтамперограммах мономеров присутствуют выраженные ступени окисления, токи которых уменьшаются с ростом числа циклов сканирования потенциала, что свидетельствует о формировании непроводящего полимера.

Поверхность электродов охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Полимерные покрытия имеют пористую структуру в форме частиц и их агрегатов, распределенных на поверхности МУНТ, что подтверждает успешную электрополимеризацию. Согласно электрохимическим данным, эффективная площадь поверхности модифицированных электродов увеличивается в 6.9–12.8 раз по сравнению с СУЭ. Данные спектроскопии электрохимического импеданса показывают 1.4–4.2-кратное снижение сопротивления переносу заряда для полимер-модифицированных электродов по сравнению с СУЭ и 1.8–4.1-кратное увеличение относительно МУНТ/СУЭ, что связано с непроводящей природой полимерных покрытий.

Разработанные электроды дают высокочувствительных и селективный отклик на природные антиоксиданты различных классов (L-цистеин, кверцетин и флаваноны (нарингин и гесперидин)). Рассчитаны соответствующие параметры электроокисления аналитов и предложены схемы электродных реакций. Окисление L-цистеина на поли(*n*-кумаровая кислота)/МУНТ/СУЭ, кверцетина на поли(галловая кислота)/МУНТ/СУЭ и гесперицина на поли(феруловая кислота)/МУНТ/СУЭ контролируется диффузией, а для нарингина на поли(эллаговая кислота)/МУНТ/СУЭ – поверхностными процессами.

Для аналитических целей использована дифференциально-импульсная вольтамперометрия. Для каждого антиоксиданта установлены параметры импульса, обеспечивающие наилучший отклик. Достигнутые аналитические характеристики L-цистеина, кверцетина, нарингина и гесперицина сопоставимы или улучшены по сравнению с описанными ранее для других модифицированных электродов, а для флаванонов превосходят все существующие аналоги. Значимым преимуществом разработанных электродов является селективность их отклика на целевые антиоксиданты в присутствии структурно родственных серосодержащих или фенольных соединений. Это позволяет расширить область практического применения предложенных подходов, что было подтверждено на примере определения L-цистеина в моче, кверцетина в водных и спиртовых извлечениях из лекарственного растительного сырья, нарингина и гесперицина в цитрусовых соках. Степень открытия подтверждает отсутствие матричных эффектов. Данные вольтамперометрического определения антиоксидантов сопоставлены с результатами независимых методов (спектрофотометрии и хроматографии). Значения *t*- и *F*-критериев свидетельствуют об отсутствии систематических погрешностей определения и равноточности методов.

Таким образом, сочетание электрополимеризованных фенольных кислот и углеродных наноматериалов можно рассматривать как перспективную сенсорную платформу в электроанализе антиоксидантов.

Литература

1. Lanzalaco, S.; Molina, B.G. Polymers and plastics modified electrodes for biosensors: A Review // *Molecules*. 2020. vol. 25, no. 10, art. 2446.
2. Tajik, S.; Beitollahi, H.; Nejad, F.G.; Dourandish, Z.; Khalilzadeh, M.A.; Jang, H.W.; Venditti, R.A.; Varma, R.S.; Shokouhimehr, M. Recent developments in polymer nanocomposite-based electrochemical sensors for detecting environmental pollutants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. vol. 60, no. 3, p. 1112-1136.
3. Ziyatdinova, G.; Guss, E.; Yakupova, E. Electrochemical sensors based on the electropolymerized natural phenolic antioxidants and their analytical application // *Sensors*. 2021. vol. 21, no. 24, art. 8385.
4. Ziyatdinova, G. and Budnikov, H. Carbon nanomaterials and surfactants as electrode surface modifiers in organic electroanalysis, in: *Nanoanalytics: Nanoobjects and nanotechnologies in analytical chemistry*, Shtykov, S.N., Ed, Berlin, Boston: De Gruyter, 2018, p. 223-252.
5. Norizan, M.N.; Moklis, M.H.; Demon, S.Z.N.; Halim, N.A.; Samsuri, A.; Mohamad, I.S.; Knight, V. F.; Abdullah, N. Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors // *RSC Adv.* 2020. vol. 10, no. 71, p. 43704-43732.

ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНОВ И АНТРАХИНОНОВ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО НАКОПЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

**И.А. Казаринов¹, Д.Е. Воронков¹, Ю.А. Киселева¹, В.В. Олискевич²,
А.Ю. Абрамов², П.Г. Никоноров²**

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Саратов, Россия

²ООО «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий», Саратов, Россия

kazarinovia@mail.ru.

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра быстро снижается. Последние отчеты показывают, что стоимость ветроэнергетики снизилась на 41%, солнечных фотоэлектрических установок на крыше – на 54%, а фотоэлектрических установок коммунального масштаба – на 64%. Стоимость солнечных панелей в настоящее время составляет менее 30% от полностью установленной солнечной электрической системы [1, 2].

Хотя стоимость электроэнергии от ветра и солнечного света резко снизилась, их широкому распространению мешает внутренняя прерывистость возобновляемых источников энергии. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему. Доступен ряд вариантов накопления энергии, таких как насос с гидроприводом, маховики, сжатый воздух, суперконденсаторы, твердоэлектродные батареи, водородный цикл и окислительно-восстановительным проточные батареи, т. н. редокс-проточные батареи [3-5].

Технология проточных редокс-батарей (redox-flow battery) (RFB) известна с 1970-ых годов. Низкие их удельные характеристики в течение длительного периода существенно сдерживали интерес к ним. Практический интерес возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических цепях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, для снижения пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях, для систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Основными преимуществами RFB являются, во-первых, они легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях дешевая.

В настоящее время коммерческого применения достигли три электрохимические системы: V|V (*Golden Energy Fuel Cell, Prudent Energy, Cellstrom Power*) [6], Fe|Cr (*Deeya Energy*) [7] и Zn|Br (*Premium Power*) [8]. Наибольшее распространение получила только ванадиевая редокс-проточная батарея (VRFB), изобретенная в 1984 году Skyllas-Kazacos и его коллегами из Университета Нового Южного Уэльса, Австралия [9]. Однако VRFB имеют ряд технологических и экономических проблем. К ним относятся высокая стоимость компонентов, использование коррозионных электролитов, побочные реакции выделения водорода в сильноокислой среде.

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей, в последние годы исследователи продолжают работать над повышением

экономической эффективности проточных батарей и над поиском более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности, хинона, антрахинона и их аналогов. Их высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы окисления и восстановления, практически исключают расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства, являются наиболее важными характеристиками для новых водных органических электролитов [10].

В представленном докладе проанализированы электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных в кислых и щелочных растворах. Показана хорошая обратимость исследуемых органических редокс-систем. Высокий потенциал этих соединений для использования в проточных редокс-батареях обусловлен, прежде всего, их электрохимическими свойствами, относительно невысокой стоимостью и экологической безопасностью.

Разработаны и продемонстрированы макеты щелочных проточных батарей на основе гибридной редокс-системы (антрахинонсульфокислоты натриевая соль / ферроцианид калия и гидрохинонсульфокислоты натриевая соль / ферроцианид калия). Рабочее напряжение таких RFB составляло около 0,75 и 0,85 В, соответственно.

Литература

1. Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage // *ACS Energy Letters*. 2019, vol. 4 (9), p. 2220–2240.
2. Obama, B. The irreversible momentum of clean energy // *Science*. 2017, vol. 355, p. 126–129.
3. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices // *Science*. 2011, vol. 334 (6058), p. 928–935.
4. Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid // *Chem. Rev.* 2011, vol. 111 (5), p. 3577–3613.
5. Soloveichik, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends // *Chem. Rev.* 2015, vol. 115 (20), p. 11533–11558.
6. Zhou, L.; Zhao, T. S.; An, L.; Zeng, Y. K.; Zhu, X. B. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane // *Applied Energy*. 2016, vol. 180, № 15, p. 353–359.
7. Zeng, Y. H.; Zhao, T. S.; Zhou, X. L.; Zeng, L.; Wei, L. The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries // *Appl. Energy*. 2016, vol. 182, № 15, p. 204–209.
8. Yang, J. H.; Yang, H. S.; Ra, H. W.; Shim, J.; Jeon, J. Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: improvement in current efficiency and system stability // *Journal of Power Sources*. 2015, vol. 275, p. 294–297.
9. Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M. A. New All Vanadium Redox Flow Cell // *Journal of the Electrochemical Society*. 1986, vol. 133, № 5, p. 1057.
10. Годяева, М. В., Казаринов, И. А., Воронков, Д. Е., Олискевич, В. В., Остроумов, И. Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии. *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85.
11. Казаринов, И. А., Воронков, Д. Е., Годяева, М. В., Олискевич, В. В., Никоноров, П. Г., Талаловская, Н. М., Абрамов А. Ю. Электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных – потенциальных редокс-систем для проточных батарей // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190.

КЛАСТЕРЫ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Е.В. Карасева, А.М. Ионина, Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина,
А.Р. Юсупова, В.С. Колосницын**

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
РАН, Уфа, Россия*

karaseva@anrb.ru

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) относят к аккумуляторам с жидким катодом, поскольку активные материалы положительного электрода - сера и полисульфиды лития (ПС) - растворены в электролите [1]. Электрохимическая система литий-сера обладает высокой удельной энергией (2600 Втч/кг), однако достичь желаемой практической удельной энергии (350-500 Втч/кг) до сих пор не удалось. Причина – в необходимости большого количества электролита для обеспечения глубокого восстановления серы и полисульфидов лития.

Наиболее термодинамически устойчивой формой элементарной серы является октет (S_8). При электрохимическом восстановлении серы первоначально образуется октасульфид лития, который затем поэтапно восстанавливается до полисульфидов лития меньшей размерности и в конечном итоге до сульфида лития. Так как ПС не существуют в индивидуальном состоянии, по мере образования они растворяются в электролитном растворе и при достижении предела растворимости выделяются в отдельную фазу в виде сольватных комплексов. Растворимость полисульфидов лития в электролитах и состав их сольватных комплексов определяются свойствами электролитных растворителей и анионов фоновых солей. В отличие от других литиевых солей растворимость полисульфидов лития невелика и, как правило, не превышает 0,3-0,4 моль/л. Растворение ПС в электролитах литий-серных аккумуляторов приводит к увеличению их вязкости и снижению как удельной, так и исправленной на вязкость электропроводности. Плохая растворимость в апротонных диполярных растворителях, высокая вязкость и низкая электропроводность образуемых растворов свидетельствуют об образовании кластеров ПС, размерность которых зависит от сольватирующих свойств компонентов электролитных систем. Под кластерами полисульфидов лития мы подразумеваем ассоциаты полисульфидов лития, в которых катионы лития сольватируются атомами серы различных полисульфидных анионов. Образование кластеров ПС подтверждается результатами инструментальных исследований, квантово-химических расчетов и моделирования методами молекулярной динамики.

Выделение сольватных комплексов ПС из растворов происходит на поверхности углеродных частиц, входящих в состав положительных электродов литий-серных аккумуляторов. Поэтому свойства сольватных комплексов ПС определяют кинетику электрохимических процессов и глубину электрохимического восстановления серы. Большое значение имеет и величина удельной поверхности углеродных материалов, применяемых в положительных электродах ЛСА, поскольку она определяет толщину слоя сольватов полисульфидов лития.

Исследования состава сольватных комплексов ПС, выделяющихся из индивидуальных растворителей и растворов литиевых солей, методом вакуумной гравиметрии показали, что первоначально образуются высокосольватированные

соединения, т.е. соединения с высокой степенью сольватации катионов лития молекулами электролитных растворителей. Сольваты ПС с высокими сольватными числами обладают электрохимической активностью и при разряде литий-серных аккумуляторов подвергаются дальнейшему электрохимическому восстановлению. По мере восстановления уменьшается длина полисульфидной цепи и степень сольватации катионов лития, входящих в состав сольватов ПС. Уменьшение степени сольватации катиона лития молекулами электролитных растворителей приводит к его сольватации атомами серы полисульфидных анионов. В результате, по мере увеличения степени замещения молекул электролитных растворителей на атомы серы полисульфидных анионов, ионная электропроводность сольватных комплексов полисульфидов уменьшается и, как следствие, происходит снижение их электрохимической активности. Снижение электрохимической активности кластеров полисульфидов лития проявляется в появлении минимума между высоковольтной и низковольтной площадками на разрядных кривых литий-серных ячеек (рисунок). При низких мольных соотношениях растворитель : сера образуются кластеры полисульфидов лития, не обладающие электрохимической активностью. Поэтому для обеспечения глубокого восстановления серы и, тем самым, достижения высокой удельной энергии ЛСА состав электролитных систем и соотношение электролит : сера должны быть оптимизированы для достижения максимальной электрохимической активности ПС при минимальном содержании вспомогательных компонентов.

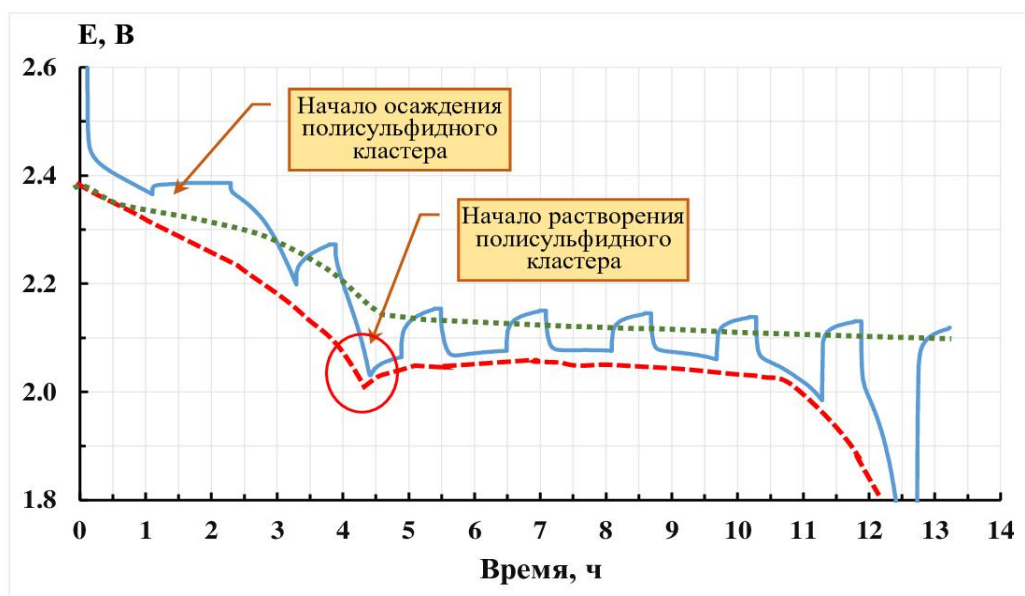


Рисунок: Кривая прерывистого гальваностатического титрования (—), напряжения разомкнутой цепи (····) и разрядная кривая (----) ЛСА.

Более подробно влияние образования кластеров полисульфидов лития на характеристики литий-серных аккумуляторов будет рассмотрено в докладе.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект RSF-NSFC №21-43-00006 «Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах».

Литература

1. Mikhaylik, Y.V., Akridge, J.R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System // J. Electrochem. Soc. 2004. vol. 151. no. 11, p. A1969-A1976.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Cu,Pd- и Ag,Pd-СПЛАВОВ

О.А. Козадеров, Е.В. Бедова, Ф.А. Вдовенков

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

ok@chem.vsu.ru

Анодное селективное растворение (СР) является перспективным способом электрохимической модификации сплавов с целью получения новых электродных материалов с морфологически высокоразвитой поверхностью и повышенной электрокаталитической активностью, которые могут быть использованы в электрохимических устройствах преобразования энергии [1]. Увеличение структурной и вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава в результате СР является важным фактором повышения электрокаталитической активности. Эффект является наиболее значительным, если сплав селективно растворяется при закритических потенциалах $E > E_{cr}$ и когда превышен критический заряд анодного растворения q_{cr} . В этих условиях становится возможным фазовое превращение с формированием собственной фазы электрохимически устойчивого компонента сплава, а поверхностный слой сплава подвергается существенному морфологическому развитию. Эти явления в значительной степени определяют повышение электрокаталитической активности электродного материала, для регулирования которой необходимо установить связь между основными параметрами фазового превращения и скоростью электрокаталитического процесса на поверхности анодно-модифицированного сплава. Цель настоящего исследования – установить данную зависимость для процессов анодного селективного растворения гомогенных сплавов систем Ag-Pd и Cu-Pd и электроокисления муравьиной кислоты, которая является перспективным восстановителем для топливных элементов.

Объектами исследования являются поликристаллические Ag,Pd- и Cu,Pd-сплавы с атомной долей палладия $x_{Pd} = 0.04-0.15$. Анодная модификация сплавов включала их селективное растворение в $0.1 \text{ M KNO}_3 + 1 \text{ mM HNO}_3 + 1 \text{ mM AgNO}_3$ (Ag,Pd-сплавы) и $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ mM CuSO}_4$ (Cu,Pd-сплавы) при различных анодных потенциалах E_{mod} и пропущенных электрических зарядах q_{mod} . Электрокаталитическую активность анодно-модифицированных сплавов оценивали в реакции электроокисления HCOOH в растворе $1 \text{ M HCOOH} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Анодные поляризационные кривые, полученные на исследуемых сплавах, можно разделить на два участка. В области низких токов скорость анодного процесса мала, однако при превышении определенного критического потенциала E_{cr} наблюдается резкое увеличение плотности тока, вызванное фазовой перегруппировкой палладия и развитием поверхности электрода. Кинетические закономерности фазового превращения палладия при закритических потенциалах устанавливали, анализируя i,t -хроноамперограммы, полученные в окрестности E_{cr} . Используя подход, разработанный в [2], рассчитали парциальную скорость образования новой фазы палладия. Кинетика данного процесса определена с использованием моделей гетерогенной 3D-нуклеации [3]: регрессионным анализом кинетических зависимостей в критериальных координатах, а также сопоставлением экспериментальных и теоретических транзитивных установившихся стадия поверхностной диффузии с мгновенной активацией центров зародышеобразования.

На примере реакции электроокисления (ЭО) муравьиной кислоты изучена роль фазовых превращений палладия при селективном растворении сплавов систем Ag-Pd и Cu-Pd в увеличении их электрокаталитической активности. Сопоставлением поляризационных кривых ЭО HCOOH выявлено увеличение плотности анодного тока при переходе от немодифицированного сплава к анодно-модифицированному.

Хроноамперограммы анодного окисления муравьиной кислоты нелинейны в критериальных для сугубо диффузионной кинетики координатах Коттреля, при этом плотность тока ЭО HCOOH увеличивается с увеличением анодного потенциала. Скорее всего, реализуется смешанно-кинетический режим, когда диффузионный массоперенос осложняется предшествующей кинетической стадией. Для сплавов, подвергнутых селективному растворению при закритических условиях поляризации, наблюдается значительное ускорение анодного окисления муравьиной кислоты по сравнению с палладием: парциальные токи кинетической стадии ЭО HCOOH на анодно-модифицированных Cu,Pd- и Ag,Pd-сплавах при $E = \text{const}$ в несколько раз выше, чем на Pd. Важно отметить, что аналогичный эффект наблюдается и после нормировки плотности тока на степень развития поверхности. При этом потенциал анодной модификации и заряд, пропущенный в ходе селективного растворения, существенно влияют на скорость электроокисления HCOOH, но только при превышении их критических значений.

Таким образом, селективное растворение гомогенных сплавов систем Ag-Pd и Cu-Pd при закритических потенциалах и зарядах приводит к образованию новой фазы палладия, которая электрокаталитически активна в отношении анодного окисления муравьиной кислоты.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в соответствии с Соглашением № 075-15-2021-1351.

Литература

1. Sang, Q.; Hao, S.; Han, J.; Ding, Y. Dealloyed nanoporous materials for electrochemical energy conversion and storage // *EnergyChem*. 2022. vol. 4(1), p. 100069.
2. Kozaderov, O.A.; Koroleva, O.V.; Vvedenskii, A.V. Kinetics of phase transformations in a binary alloy surface layer at the selective dissolution. I. Theoretical analysis // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2009. vol. 4, p. 31-35.
3. Isaev, V.A.; Baraboshkin, A.N. Three-dimensional electrochemical phase formation // *J. Electroanal. Chem.* 1994. vol. 377(1-2), p. 33-37.

ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС ИОНОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ ЧЕРЕЗ КАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

О.А. Козадерова, О.А. Козадеров

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

kozaderova-olga@mail.ru

Электродиализ – электромембранный процесс, который широко применяется как в химической, так и в пищевой промышленности для выделения и очистки веществ из растворов электролитов различного состава. При этом технологическое применение электродиализа для систем, содержащих слабые электролиты, несколько ограничено по причине образования в таких растворах продуктов взаимодействия электролитов с растворителем. Вследствие этого снижается степень извлечения полезных компонентов, а энергозатраты на реализацию процесса, напротив, растут. Для солей аммония характерна зависимость соотношения ионных и молекулярных форм аммоний/аммиак в растворе от его рН. Вариации водородного показателя, зависящие от степени поляризации электромембранной системы, во многом определяют поведение аммоний-содержащих систем при электродиализе как в примембранных слоях раствора, вблизи поверхности мембраны, так и внутри мембраны. Теоретические исследования переноса катиона аммония через ионообменные мембраны немногочисленны [1-3], в то время как математическое моделирование широко применяется в области электрохимии мембранных процессов. Цель настоящего исследования – установить закономерности переноса K^+ и NH_4^+ через катионообменную мембрану при электродиализе в допредельном токовом режиме на основе анализа экспериментальных данных и теоретического моделирования.

Электродиализ проводили в семикамерном проточном аппарате, образованном чередующимися катионо- и анионообменными мембранами МК-40 и МА-41 соответственно ("Щекиноазот", Россия) для растворов нитрата аммония и нитрата калия ($0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) с применением метода избирательной поляризации ионообменных мембран [4]. Теоретическая модель процесса электродиализа построена на основе уравнения Нернста–Планка в сочетании с соотношениями и граничными условиями, определяющими физико-химические свойства мембраны и перенос ионов во внешнем растворе. Учтены равновесные процессы диссоциации воды и гидролиза катионов слабого основания во внешних диффузионных слоях вблизи границы мембрана/раствор и во внутреннем растворе мембраны. Нелинейные эффекты распределения пространственного заряда рассматривались при совместном решении уравнений Нернста–Планка и Пуассона. Необходимые для моделирования коэффициенты диффузии катионов внутри мембраны рассчитаны по данным об электропроводности при предельном разбавлении внешнего раствора по уравнению Нернста–Эйнштейна. Задача электромассопереноса решена численным методом конечных элементов с использованием компьютерного пакета COMSOL Multiphysics для случая одномерной трехслойной модели, которая включала мембрану с внешними диффузионными слоями в растворе, в потенциостатических условиях электродиализа при постоянной разности потенциалов на внешних границах рассматриваемой системы (рис.).

Проведенные эксперименты и математическое моделирование диффузионно-миграционного переноса компонентов исследуемых систем, результаты которого

приведены на рисунке, показали, что pH раствора нитрата аммония изменяется как в примембранных диффузионных слоях, так и в мембранной фазе. Обедненный раствор подщелачивается, а обогащенный, наоборот, подкисляется, что можно рассматривать как дополнительный перенос ионов H^+ через катионообменную мембрану. Удаление гидроксильных ионов в обедненный слой приводит к подкислению раствора вблизи мембраны в камере концентрирования. Резкое уменьшение pH внутри мембраны связано с началом активной диссоциации воды на обедненной границе мембрана/раствор при превышении предельного тока (i_{lim}). Изменение pH коррелирует с изменением соотношения $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ в системе.

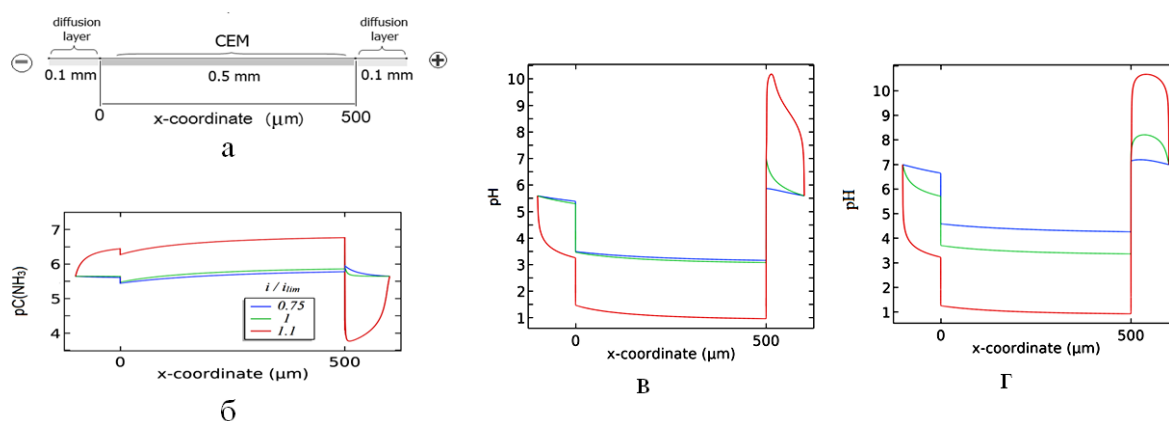


Рис. Схема одномерной трехслойной модели (б); результаты численного расчета распределения аммиака (б) и pH (в) при электродиализе раствора NH_4NO_3 , а также pH при электродиализе раствора KNO_3 (г).

Отличие в поведении системы в случае электродиализа раствора нитрата калия заключается в характере изменения pH внутри мембраны с ростом плотности тока, величине такого изменения на отдающей и принимающей сторонах мембраны, а также в локализации максимума водородного показателя на отдающей стороне мембраны при $i_{\text{lim}} = 1,1$. Полученные результаты позволяют предположить, что в ходе электродиализа водного раствора, содержащего, наряду с ионом аммония, таких ионов, как Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} (например, при электромембранной обработке сточных вод производства комплексных минеральных удобрений), при токах, лишь немного превышающих предельный, возможно образование малорастворимых гидроксидов, причем даже в камере обессоливания на принимающей стороне катионообменной мембраны.

Литература

1. Liu, Y.; Qin, M.; Luo, S.; He, Z.; Qiao, R. Understanding ammonium transport in bioelectrochemical systems towards its recovery // *Sci. Rep.* 2016. vol. 6, p. 22547.
2. Melnikova, E.D.; Tsygurina, K.A.; Pismenskaya, N.D. Influence of Protonation–Deprotonation Reactions on the diffusion of ammonium chloride through anion-exchange membrane // *Membr. Membr. Technol.* 2021. vol. 3, p. 324–333.
3. Skolotneva, E.; Tsygurina, K.; Mareev, S.; Melnikova, E.; Pismenskaya N.; Nikonenko V. High diffusion permeability of anion-exchange membranes for ammonium chloride: experiment and modeling // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. vol. 23, p. 5782.
4. Козадерова, О.А.; Кастючик, А.С.; Шапошник, В.А.; Фам, Ле На. Перенос ионов через катионообменные мембраны МК-40 и МК-41 при электродиализе на разных стадиях поляризации // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2007. Т. 7 (5), С. 811-814.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ (БИО)СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ЭКО-, БИО- И ФАРММОНИТОРИНГА

А.Н. Козицина, Т.С. Свалова

ФГАОУ ВО "Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

a.n.kozitsina@urfu.ru

Разработка методов экспресс-анализа во внелабораторных условиях и портативных устройств на их основе по-прежнему остается одной из наиболее актуальных задач современной аналитической химии. Электрохимические (био)сенсоры для персонализированной медицинской диагностики, мониторинга среды обитания человека и фармацевтического анализа, обладая рядом неоспоримых преимуществ, таких как превосходные аналитические характеристики в совокупности с доступностью и портативностью оборудования, широкими возможностями миниатюризации и автоматизации анализа, открывают революционную эпоху в развитии методов анализа и диагностики на месте, у постели больного (так называемая «point-of-care diagnostics»), прокладывая путь «от пробирки - к смартфону». Ключевую роль в обеспечении требуемых аналитических характеристик таких устройств играет природа и структура (био)рецепторного слоя. Применение малых органических молекул (в том числе, оригинальных, перспективных кандидатов в лекарственные средства) в качестве функциональных материалов в конструкциях (био)сенсорных устройств – электрокатализаторов, линкеров, сигналообразующих меток/медиаторов и элементов самостоятельного (био)молекулярного распознавания – особенно актуально сегодня и позволяет существенно расширить аналитические возможности и перспективы их практического применения для решения актуальных задач медицинской диагностики, а также контроля экологической и пищевой безопасности.

На кафедре аналитической химии химико-технологического института УрФУ ведутся работы в области изучения механизмов электропревращений оригинальных малых молекул - азолазинов и их производных, зарегистрированных в качестве лекарственных средств, или находящихся на различных этапах испытаний. Исследованы возможные пути электропревращений Триазавирина® и аргениниевой соли 5-метил-6-нитро-1,2,4-триазоло[1,5- α]пиримидин-7-она, моногидрата (Триазиды), разработаны новые способы количественного определения этих препаратов. Полученные результаты, а также схожесть физико-химических основ электрохимических и биологических процессов позволяют провести аналогии в механизмах окислительно-восстановительных реакций исследуемых соединений, происходящих как на электроде, так и в организме человека. Это вносит вклад в изучение молекулярных механизмов действия оригинальных лекарственных молекул, как в условиях *in vitro*, так и в *in vivo* системах. Изучаемые азотистые гетероциклы успешно применялись в качестве функциональных элементов в конструкциях электрохимических (био)сенсоров для антигенов и антител к вирусу кори и контроля качества противогриппозных вакцин. Выраженная электрохимическая активность в совокупности с экспериментально- и расчетно-подтвержденным избирательным аффинным взаимодействием с белком оболочки РНК-вируса гемагглютинном позволили применить их в качестве кросс-линкеров для аффинной иммобилизации и агентов самостоятельного биомолекулярного распознавания небиологической природы.

Ведутся комплексные исследования свойств оригинальных соединений с антидиабетической и антиликирующей активностью с применением комбинированных, включая электрохимические, методов исследований, направленные на установление вероятных молекулярных механизмов действия и, в последующем, разработку подходов к внелабораторному контролю характера протекания диабет-ассоциированных патологий и эффективности проводимой терапии.

Исследованы электрокаталитические свойства новых производных бипиридина и тиофена, комплексов меди (II) с модифицированными бипиридинами в объеме диметилсульфоксида и на поверхности магнитных наночастиц, а также металлорганические каркасы на основе меди (II) по отношению к холестерину, глюкозе, мочеvine и креатинину. Показано влияние типа лиганда и формы катализатора на чувствительность и селективность анализа. Разработаны лабораторные макеты портативных систем для количественного определения приведенных модельных субстратов.

В основе конструкций сенсорных устройств для первичного экомониторинга и экспресс-контроля качества продуктов питания могут быть использованы гетероароматические соединения с выраженным эффектом внутримолекулярного переноса заряда, в частности, производные диазинов и имидазолов. Молекулярное распознавание в данном случае обеспечивается за счет донорно-акцепторного взаимодействия с аналитом, а широкие синтетические возможности функционализации таких молекул позволяют осуществлять их эффективную иммобилизацию на поверхности рабочего электрода и наноматериалов. В качестве источника аналитического сигнала в конструкциях таких устройств может быть использована собственная электрохимическая активность рецепторных молекул и/или аналита. Нами предложены оригинальные подходы и вольтамперометрические сенсоры для интегрального определения нитроароматических соединений на основе супрамолекулярного распознавания оригинальными производными диазинов, а также индивидуального селективного определения хлорамфеникола и метронидазола, в том числе, при совместном присутствии, с использованием хеморецепторного слоя на основе оригинальных гетероароматических карбазол-производных, способных к избирательному ковалентному взаимодействию с аналитом.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-13-00142).

РЕЖИМЫ ГЕНЕРАЦИИ МОЩНОСТИ ДЛЯ НОСИМЫХ БИОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ

**М.А. Комкова¹, Ар.А. Елисеев¹, А.А. Поярков²,
Ан.А. Елисеев^{1,2}, А.А. Карякин¹**

¹ Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

komkovama@my.msu.ru

Переход к неинвазивным протоколам биохимического анализа крови с помощью электрохимических биосенсоров, полностью исключаящим нарушение кожных покровов, является мировым трендом. Наиболее широкое распространение среди разрабатываемых устройств непрерывного мониторинга метаболитов получили хроноамперометрические биосенсоры на основе берлинской лазури (БЛ) и ферментов оксидаз, работающие при постоянном потенциале в режиме трехэлектродной ячейки.

Для надежного функционирования нательных устройств, когда интерпретация сигнала осложнена шумами, вызванными движением и неравномерностью потока экскреторной жидкости, в работе предложен режим генерации мощности [1]. Короткое замыкание рабочего электрода на основе БЛ и ХСЭ обеспечивает работу сенсора при оптимальном потенциале (~ 0.0 В отн. ХСЭ) без потенциостата, при этом во внешней цепи генерируется ток, пропорциональный содержанию аналита. Помимо упрощения системы регистрации сигнала, подход позволяет сохранить высокие чувствительность и селективность (био)сенсоров, присущие им в режиме трехэлектродной схемы, и добиться увеличения соотношения сигнал/шум до 10 раз.

Для высокочувствительного и высокостабильного мониторинга метаболитов с помощью (био)сенсоров на основе БЛ реализован метод импульсной хроноамперометрии [2]. Подход осуществлен путем попеременного короткого замыкания и размыкания рабочего электрода на основе БЛ и ХСЭ с помощью программируемого амперметра. Работа в импульсном режиме позволяет минимизировать зависимость отклика биосенсора от скорости потока и выделить полезный сигнал, обусловленный изменением концентрации, а не условиями массопереноса. С другой стороны, уменьшение времени замыкания цепи позволяет избежать накопления OH^- ионов в приэлектродном слое и тем самым драматически повысить операционную стабильность биосенсоров. Несмотря на высокие фоновые сигналы заряжения БЛ в импульсном режиме, возможно увеличить чувствительность глюкозных биосенсоров до 100 раз и соотношение «сигнал/фон» до 15 раз по сравнению с характеристиками в традиционном режиме. Это достигается за счет обогащения диффузионного слоя анализируемым веществом при размыкании цепи.

Рекордные аналитические характеристики биосенсоров на основе БЛ в режиме генерации мощности позволяют в режиме реального времени мониторировать ключевые биомаркеры в поте человека с помощью компактных нательных устройств [2, 3], открывая широкие перспективы для создания инструментов неинвазивной диагностики состояний гипоксии и диабета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант # 21-73-10123.

Литература

1. Komkova M.A; Karyakina E.E.; Karyakin A.A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation // *Analytical Chemistry*, 2017, vol. 89(12), p. 6290-6294.
2. Komkova M.A; Eliseev Ar.A.; Kasimovskaya V.S.; Poyarkov A.A.; Eliseev An.A.; Karyakin A.A. Pulse Power Generation Chronoamperometry as an Advanced Readout for (Bio)sensors: Application for Noninvasive Diabetes Monitoring // *Analytical Chemistry*, 2023, vol. 95(19), p. 7528-7535.
3. Komkova M.A; Eliseev Ar.A.; Poyarkov A.A.; Daboss E.V; Eliseev An.A.; Karyakin A.A. Simultaneous monitoring of sweat lactate content and sweat secretion rate by wearable remote biosensors // *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, vol. 202, 113970.

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО ФТОРПОЛИМЕРА НА РАВНОВЕСНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАНЫ МФ-4СК

Н.А. Кононенко¹, И.В. Фалина¹, М.В. Рыбалко¹, С.В. Тимофеев²

¹ ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

² ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

kononenk@chem.kubsu.ru

При использовании полимерных мембран в топливных элементах, проточных редокс батареях и электролизерах для получения кислорода и водорода или хлора и щелочи актуальной проблемой является сохранение их эксплуатационных характеристик. Детальное исследование степени деградации перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК на различных этапах работы мембранно-электродного блока (МЭБ) показало, что наиболее существенные изменения, как в структуре, так и в транспортных свойствах мембраны происходят после термомеханического воздействия в процессе изготовления МЭБ [1]. Поэтому перспективным направлением повышения деградационной устойчивости мембраны может являться введение в ее состав инертного фторполимера. Целью данной работы являлось изучение влияния природы и количества инертного компонента в перфторированной мембране МФ-4СК на ее равновесные физико-химические и электротранспортные свойства.

Методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде (ДМФА) были изготовлены две серии перфторированных мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертных фторполимеров. Для приготовления образцов мембран использовался 9 % раствор перфторсульфокислоты МФ-4СК в ДМФА. В качестве инертных использовались коммерческие фторполимеры Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом) и Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида). Получение мембран и их подготовка к исследованию подробно описаны в [2]. Массовая доля (ω) полимера Ф-26 в мембране МФ-4СК варьировалось в диапазоне от 10 до 40%, а Ф-42 – от 5 до 25% в расчете на сухую мембрану.

Результаты исследования механических характеристик мембран МФ-4СК с добавками полимера Ф-26 показали, что, несмотря на снижение предела прочности образцов, с увеличением содержания инертного полимера в мембране наблюдается существенное возрастание относительного удлинения на разрыв [2]. Это свидетельствует о пластифицирующем действии инертного полимера, что обеспечит лучший контакт между электродами и мембраной при формировании МЭБ. С увеличением доли как Ф-26, так и Ф-42 в составе мембраны ее обменная емкость и влагосодержание закономерно уменьшаются. На основании изучения распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусом пор в образцах с варьируемым содержанием Ф-26 установлено, что с увеличением его доли в образце уменьшаются максимальная пористость, удельная площадь внутренней поверхности, расстояние между функциональными группами, а также объемная доля макропор в набухшей мембране. При этом наиболее существенные изменения в структуре мембраны происходят при введении Ф-26 свыше 20%.

Для выяснения влияния природы инертного компонента на транспортные свойства перфторированной мембраны проведено тестирование приготовленных мембран в 0.1 М растворе хлорида натрия. Результаты определения их удельной электропроводности (κ) ртутно-контактным методом показали, что с увеличением

массовой доли Ф-26 в мембране ее электропроводность монотонно уменьшается от 1.2 См/м до 0.2 См/м, в то время как введение Ф-42 в количестве 5% приводит к уменьшению электропроводности почти в 2 раза и при дальнейшем увеличении ω она изменяется незначительно (рис. 1а). При этом у образцов с содержанием полимера Ф-42 $\omega \geq 10\%$ электропроводность такая же, как у образца с 30% Ф-26. Уменьшение электропроводности образцов обусловлено снижением их обменной емкости.

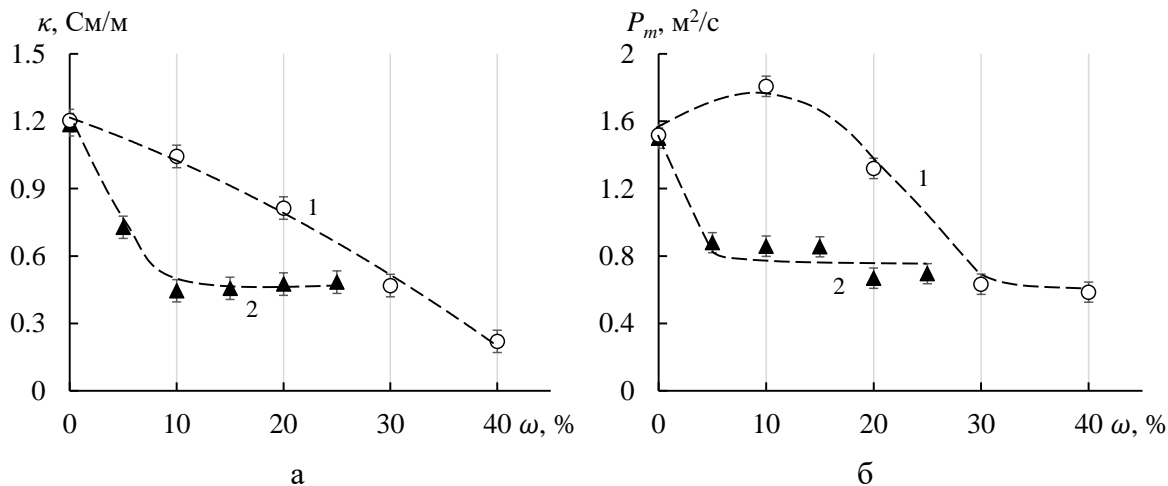


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) мембран МФ-4СК в 0.1 М растворе NaCl от массовой доли инертного полимера в мембране: 1 – Ф-26; 2 – Ф-42

На основании изучения диффузионной проницаемости образцов в 0.1 М растворе NaCl установлено, что добавление 10 % и 20% полимера Ф-26 не приводит к существенному изменению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны. В то же время введение уже 5% Ф-42 в композицию, как и в случае электропроводности, приводит к резкому уменьшению диффузионной проницаемости мембраны (рис. 1б). Различный характер влияния фторполимеров Ф-26 и Ф-42 на транспортные свойства мембраны МФ-4СК, возможно, связан с их разной степенью кристалличности. Согласно техническим характеристикам фторполимеров [3], Ф-42 имеет большую прочность и меньшее относительное удлинение при разрыве, что приводит к более существенному его влиянию на структуру мембраны и транспортные свойства. Снижение диффузионных характеристик мембраны МФ-4СК с увеличением содержания инертного фторполимера косвенно указывает на возможное уменьшение кроссовера заряженных и незаряженных электрохимических частиц через мембраны при их использовании в топливных элементах и проточных редокс батареях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Литература

1. Кудашова, Д.С., Кононенко, Н.А., Бровкина, М.А., Фалина, И.В. Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 29–37.
2. Falina, I., Kononenko, N., Timofeev, S., Rybalko, M., Demidenko, K. Nanocomposite Membranes Based on Fluoropolymers for Electrochemical Energy Sources // Membranes. 2022. V. 12. P. 935.
3. Термопластичные фторполимеры <http://plastpolymer.org/>

ГИБРИДНЫЕ ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.С. Гнеденков, Я.И. Кононенко, В.С. Филонина, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия

yana1996i@mail.ru

В данной работе предложен способ создания антикоррозионной защиты алюминиевых сплавов (на примере сплава АМг3), заключающийся в формировании на поверхности материала композиционных и гибридных покрытий. Процесс нанесения защитных слоёв осуществляется в три основных этапа [1–4]. На первом этапе методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) формируется базовый пористый ПЭО-слой. На втором этапе происходит образование композиционных покрытий (КП) в результате импрегнирования базового ПЭО-слоя водными растворами ингибиторов коррозии 1,2,4-триазолом (1,2,4-ТА) и бензотриазолом (БТА) в концентрации 0,05 М. Третий этап — получение гибридных покрытий (ГП) посредством запечатывания КП полимером (поливинилиденфторидом, ПВДФ). Установлено влияние времени обработки базового покрытия растворами ингибиторов на защитные свойства покрытий.

На основе анализа полученных РЭМ-изображений поверхности и поперечного шлифа базового ПЭО-слоя сделан вывод, что покрытие имеет микротрубчатую структуру с диаметром пор от 200 до 400 нм и высотой трубки, достигающей 10 мкм (Рисунок 1а, б). Методом ЭДС было установлено, что основу ПЭО-покрытия составляют такие элементы, как алюминий и кислород (Рисунок 1в). В составе защитного слоя, в небольшом количестве, содержится магний. Для образцов с КП, содержащих 1,2,4-ТА и БТА, установлено присутствие азота. Полученные данные свидетельствуют о внедрении ингибиторов в пористую часть базового ПЭО-покрытия.

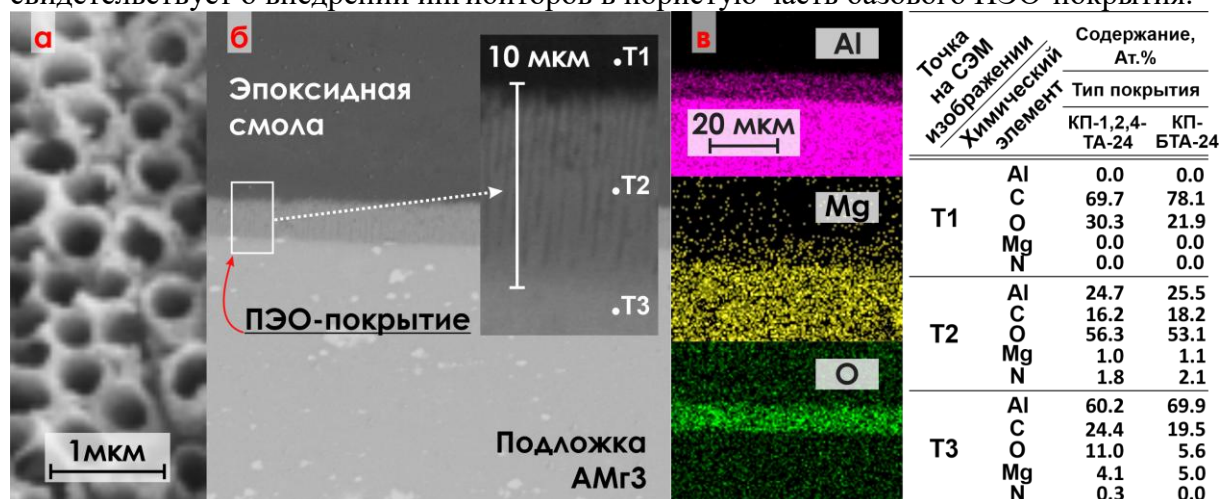


Рисунок 1 — РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного шлифа (б) образца с ПЭО-покрытием; ЭДС-изображения распределения элементов по толщине образца с базовым ПЭО-покрытием (в); содержание химических элементов в различных точках (Т1, Т2, Т3) образцов с КП.

Влияние времени выдержки (0,5 – 24 ч) базового ПЭО-слоя в растворах ингибиторов коррозии на защитные свойства КП оценивали методом

электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). ЭИС-спектры образцов снимали в 3,5 масс. % растворе NaCl с использованием хлоридсеребряного электрода и платиновой сеткой в качестве электрода сравнения и противоиэлектрода соответственно. Анализ данных ЭИС позволил установить, что лучшее время импрегнации покрытия ингибитором коррозии (1,2,4-ТА и БТА) составляет 24 ч. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), составило $4,7 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и $2,7 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для образцов с покрытием, импрегнированным 1,2,4-ТА и БТА, соответственно. Показано, что все образцы с КП демонстрировали повышенную коррозионную стойкость в сравнении с образцом без покрытия ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и образцом с базовым ПЭО-слоем ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Лучшие защитные характеристики установлены для образца с покрытием, обработанным в течение 24 ч в растворе 1,2,4-ТА. Значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для такого композиционного покрытия превышает значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ образца с базовым ПЭО-слоем в 36 раз. Анализ данных ЭИС указывает на увеличение значений $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ со временем выдержки базового ПЭО-слоя в растворах ингибиторов коррозии от 0,5 до 24 ч. Полученный результат обусловлен высокой концентрацией адсорбированных молекул ингибитора в порах и на поверхности ПЭО-слоя при длительной выдержке в ингибиторсодержащем растворе.

Для усиления эксплуатационных и антикоррозионных характеристик материала на поверхность образцов с КП, содержащих 1,2,4-ТА и БТА, был нанесён полимер ПВДФ. Образец с базовым ПЭО-слоем был обработан полимером для сравнения. Установлено, что значения модуля импеданса для КП, содержащих БТА ($4,8 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и 1,2,4-ТА ($2,7 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), были выше в 5 и 25 раз, соответственно, по сравнению с $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для ПЭО-слоя с полимером ($1,0 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

В данной работе комбинирование таких методов антикоррозионной обработки металлов и сплавов, как ПЭО и ингибиторная защита, обеспечивает эффект самозалечивания в месте формирования дефекта композиционного покрытия [4]. При этом происходит высвобождение ингибитора коррозии из пор базового ПЭО-покрытия и образование на поверхности сплава барьерного слоя, ограничивающего контакт материала с агрессивной средой.

Формирование и анализ химического состава покрытий выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130. Анализ электрохимических свойств проведён при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10148.

Литература

1. Gnednikov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Mashtalyar, D.V.; Imshinetskiy, I.M.; Vyaliy, I.E.; Gnednikov, S.V. Effect of Microstructure on the Corrosion Resistance of TIG Welded 1579 Alloy // *Materials*. 2019. vol. 12, p. 2615.
2. Gnednikov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Mashtalyar, D.V.; Vyaliy, I.E.; Egorkin, V.S.; Gnednikov, S.V. Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 2: Coating Protection // *Materials*. 2018. vol. 11, p. 2177.
3. Gnednikov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Mashtalyar, D.V.; Vyaliy, I.E.; Egorkin, V.S.; Gnednikov, S.V. Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 1: Specificity of Development // *Materials*. 2018. vol. 11, p. 2053.
4. Gnednikov, A.S.; Kononenko, Ya.I.; Sinebryukhov, S L.; Filonina, V.S.; Vyaliy, I.E.; Nomerovskii, A.D.; Ustinov, A.Yu.; Gnednikov, S.V. The Effect of Smart PEO-Coatings Impregnated with Corrosion Inhibitors on the Protective Properties of AlMg3 Aluminum Alloy // *Materials*. 2023. vol. 16, p. 2215

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ПОМОЩЬЮ БОРАТА ЛИТИЯ

**А.А. Кошкина, Т.В. Ярославцева, К.В. Нефедова,
О.Г. Резницких, Н.В. Урсова, В.Д. Журавлёв, О.В. Бушкова**

Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук

4_anastasiakoshkina@mail.ru

Одним из коммерциализованных материалов положительного электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO), более дешёвая и экологичная по сравнению с LiCoO_2 и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), обладающая повышенной безопасностью и способностью к заряду и разряду в форсированных режимах. Однако существенным недостатком шпинели является ее быстрая деградация в стандартных электролитных растворах, содержащих LiPF_6 , сопровождающая необратимой потерей ёмкости. По этой причине LMO почти не используется в производстве ЛИА в качестве самостоятельного электродного материала, а входит в состав смесей с NMC или $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), что приводит к удешевлению аккумуляторов и стабилизации активного вещества в процессе циклирования.

Эффективным способом подавления нежелательных побочных химических и электрохимических реакций между активным материалом и электролитом, приводящих к необратимой потере ёмкости и другим деградационным процессам, является нанесение разного рода защитных покрытий. Среди материалов, пригодных для создания защитного слоя, особое внимание привлекают литий-боратные стёкла $\text{Li}_2\text{O} \times n\text{B}_2\text{O}_3$ (LBO). Они являются хорошими литий-ионными проводниками, а их расплавы обладают сравнительно невысокой вязкостью и хорошо смачивают порошки активных материалов, равномерно распределяясь по их поверхности.

В данной работе были исследованы образцы композитов серии LMO/LBO, в которых содержание бората лития, нанесённого на поверхность гранул LMO, варьировалось в пределах от 1 до 10% (мас.). Порошок LMO был получен методом твердофазного синтеза из Li_2CO_3 и $\text{MnCO}_3 \cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В качестве LBO был выбран эвтектический состав (53 масс. % B_2O_3 и 47 масс. % Li_2O). Порошок бората лития получили твердофазным методом; соответствие эвтектическому составу было подтверждено термическим анализом. Поскольку температура плавления эвтектического состава LBO составляет $\sim 650^\circ\text{C}$, а литий-марганцевая шпинель сохраняет фазовую чистоту только до 780°C , то отжиг смесей LMO и LBO для формирования поверхностного защитного слоя проводили при 700°C , предполагая добиться равномерного растекания расплава LBO по поверхности частиц литий-марганцевой шпинели. Из полученных порошков композитов LMO/LBO была изготовлена серия электродов путём нанесения на алюминиевую фольгу смесей активное вещество/сажа/связующее (PVDF), взятых в массовом соотношении 8:1:1. Для сборки макетов катодных полуэлементов использовали ячейки монетного типа CR2032; противоэлектродом служил металлический литий, а электролитом – 1 м раствор LiPF_6 в EC/DMC (1:1, мас.) в полипропиленовом сепараторе. Гальваностатическое циклирование ячеек проводили в диапазоне напряжений 3.3 – 4.3 В до 100 циклов при токе заряда/разряда 0.1С (рис. 1), а затем при более высоких токах разряда (рис. 2).

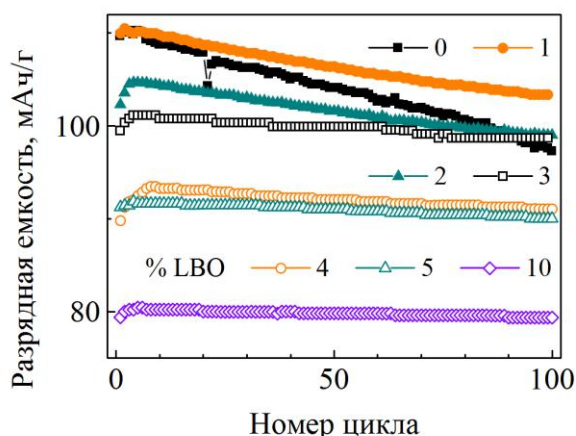


Рис. 1. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для композитов LMO/LBO при нормированном токе заряда и разряда 0.1C

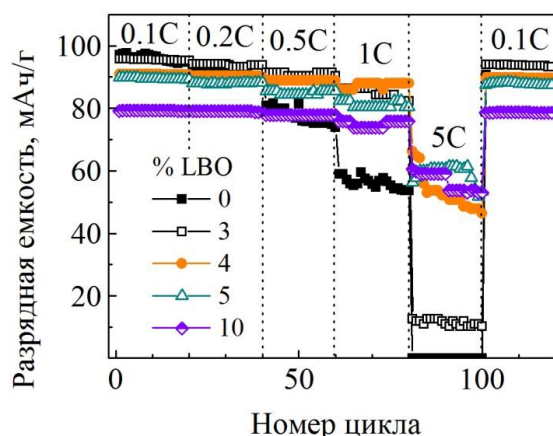


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от величины нормированного тока разряда для композитов LMO/LBO

Тестирование ячеек показало (рис. 1 и 2), что нанесение покрытия из LBO оказывает стабилизирующее воздействие на электрохимическое поведение LMO как при длительных, так и при коротких режимах разряда. Однако при этом происходит аномальное падение разрядной ёмкости шпинели уже в первом цикле, значительно превышающее расчётные величины. Следует отметить, что борат лития состава Li_3BO_3 был ранее успешно использован нами как защитное покрытие для $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) [1]. При этом оптимальное содержание LBO, позволившее добиться стабильного циклирования NMC111, составило всего 1 %, и никаких аномалий при этом не наблюдалось. Для определения причин необычного влияния LBO на разрядную ёмкость LMO была выполнена серия модельных экспериментов, в которых готовили смеси порошков LMO с литий-боратными стёклами двух составов – эвтектическим и Li_3BO_3 ; отношение LMO/LBO составляло 1:1 (по массе). Для сравнения аналогичные смеси были изготовлены с порошком NMC111. Все смеси отжигали при 700°C , охлаждали до 25°C и подвергали рентгенофазовому анализу (РФА). После отжигов обе смеси LMO/LBO изменили свой цвет с темно-синего на ярко-оранжевый, а РФА показал изменение их фазового состава на смесь Li_2MnO_3 и LiBO_2 . В отличие от LMO/LBO, в обеих смесях NMC111/LBO никаких изменений фазового состава или цвета после отжига не наблюдалось. Таким образом, аномально высокое снижение начальной разрядной ёмкости LMO при нанесении защитного покрытия из LBO происходит вследствие химического взаимодействия между компонентами и объясняется расходом LMO. Обнаруженная нами высокая реакционная способность литий-марганцевой шпинели заставляет особо тщательно подходить к выбору материалов защитного покрытия.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме №0320-2019-0005 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

Литература

1. Нефедова, К.В., Журавлев, В.Д., Мурзакаев, А.М. и др. Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора. Электрохимия. 2021. Т. 57. № 11. С. 654–669.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛОВОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ КОМПОЗИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОБУМАГИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КСЕРОГЕЛЯ

А.В. Крестинин¹, А.Б. Тарасенко², С.А. Кочанова², С.А. Кисленко²

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

kresti@icp.ac.ru

Нанокompозит резорцин-формальдегидного ксерогеля и углеродных нанотрубок после карбонизации получен в виде композитной углеродной нанобумаги (КУНБ) толщиной 100 – 300 мкм, плотностью от 0.1 г/см² до 0.5 г/см² и электронной проводимостью более 10 Сим/см [1]. Микропористую структуру нанобумаги формирует карбонизованный резорцин-формальдегидный ксерогель (RF-ксерогель), а мезопористую структуру образует каркас нанотрубок.



Рис.1. Типичный образец нанобумаги для электрохимических измерений.

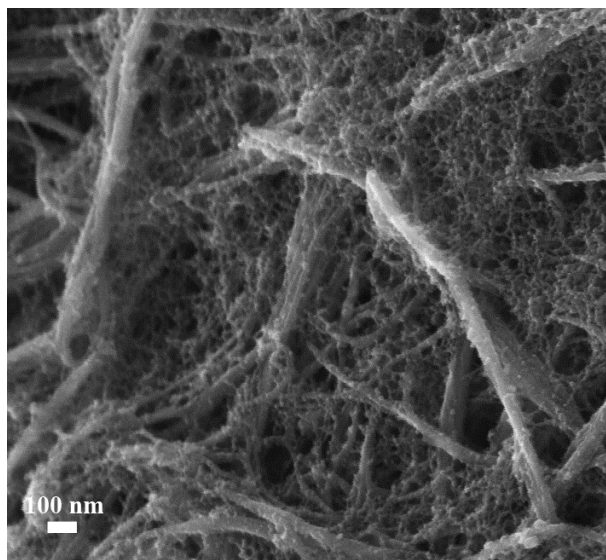


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия. Вид нанокompозита после карбонизации.

Ранее были измерены характеристики электродов из нанобумаги в водном электролите 1М H₂SO₄, где максимальная емкость двойного электрического слоя составила 155 Ф/г (56 Ф/см³) [2]. Для работы с органическим электролитом разработана методика активации КУНБ гидроокисью калия [1]. Измерены характеристики электродов из активированной нанобумаги (а-КУНБ) в органическом электролите - 1 М растворе в ацетонитриле диметилпирролидиния тетрафторбората (DMPBF₄, 1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate). Достигнута емкость в этом электролите - 87 Ф/г (27 Ф/см³). По измерениям на лабораторной сборке симметричного суперконденсатора (СК) с электродами из КУНБ и а-КУНБ рассчитаны характеристики при работе СК в режиме импульсных переключений с эффективностью EF=95%. В водном электролите 1М H₂SO₄ (U₀ = 1.0 В) достигнуты удельная емкость СК E_{0.95,SC} = 0.9 Вт×ч/л и

удельная мощность $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л. В 1 М растворе DMPBF₄ в ацетонитриле ($U_0 = 2.5$ В) достигнуты удельные характеристики конденсатора: удельная емкость $E_{0.95,SC} = 3.8$ Вт×ч/л и удельная мощность $P_{0.95,SC} = 2.0$ кВт/л. Для сравнения на основе опубликованных в литературе измерений характеристик силовых СК для наилучших по своим показателям электродных материалов были рассчитаны удельные характеристики эффективности СК в органическом электролите ($U_0=2.7$ В) (табл.1). При этом учитывалось, что для применения силового СК в гибридных автомобилях и электромобилях необходимы удельная мощность более 1 кВт/л, постоянная времени конденсатора менее 1 с и устойчивость к циклированию ~ 500 000 [3].

Таблица 1. Характеристики эффективности симметричных СК на ДЭС в органическом электролите с наилучшими по литературным данным электродами из углерода.

	$\tau_c^{b)}$ с	$P_{max,SC}^{e)}$ кВт/л	$P_{0.95,SC}^{f)}$ кВт/л	$E_{0.95,SC}^{g)}$ Вт×ч/л
Activated carbon fibers [3]	1.08	11.49	1.29	5.46
Holey graphene frameworks [4]	0.31	72.6	8.1	8.6
Activated microwave exfoliated graphite oxide (a-MEGO) [5]	1.09	19	2.1	8
Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG) [6]	0.77	20.7	2.3	6.1
Электрод из а-КУНБ [1]	0.55	18	2.0	3.8

Наилучшие характеристики по эффективности достигнуты в настоящее время на электродах из активированной восстановленной окиси графита [4]: $P_{0.95,SC} = 8.1$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 8.6$ Вт×ч/л. Можно ожидать, что эти величины близки к предельно достижимым в силовых СК для угольных электродов. При массовом производстве электроды из а-КУНБ, по оценкам, будут дешевле активированных углеродных микроволокон и существенно дешевле электродов из графена.

Литература

1. Крестинин, А.В., Кнерельман, Е.И., Дремова, Н.Н., Голодков, О.Н. Углеродная нанобумага из нанокompозита углеродные нанотрубки/резорцин-формальдегидный ксерогель для электрохимических суперконденсаторов», *Электрохимия*, 2023, т.59, №9, Сс.1-13.
2. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля, *Электрохимия*, 2022, т. 58, № 9, с. 496.
3. Burke, A., Miller, M. Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochimica Acta*, 2010, vol.55, p. 7538.
4. Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N.O., Huang, Y., and Duan, X. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nature communications*, 2014, vol. 5, p. 4554.
5. Zhu, Y., Murali, Sh., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., Ruoff, R.S. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332, p. 1537.
6. Yang, X., Cheng, Ch., Wang, Y., Qiu, L., Li, D. Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, vol. 341, p. 534.

ПОЛИМЕРНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

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

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

smk@isc-ras.ru

В современном мире огромное внимание уделяется альтернативным видам энергии, прежде всего возобновляемым и обеспечивающим экологическую безопасность использования. Водородная энергетика, основанная на электрокаталитическом разложении воды, рассматривается как экологически чистая и устойчивая стратегия, позволяющая интегрироваться другими типами возобновляемой энергии. Электрокаталитическое расщепление воды включает в себя полуреакции выделения кислорода и водорода, при этом скорость процесса ограничивается реакцией выделения кислорода, поскольку эта реакция протекает многоступенчато и включает в себя в качестве одной из стадий протон-связанный перенос электрона [1]. Наиболее активными электрокатализаторами реакции выделения кислорода являются оксиды рутения и иридия. Для выделения водорода наибольшей эффективностью обладают катализаторы на основе платины. Высокая стоимость и ограниченность ресурсов благородных и редких металлов приводит к поиску альтернативных каталитических систем, сочетающих в себе невысокую стоимость, высокую каталитическую активность и надежность. Порфирины представляют собой класс соединений, содержащих порфириновый макроцикл, состоящий из четырех пиррольных единиц, соединенных между собой в α -положении метиновыми мостиками. Порфириновый макроцикл может координировать практически любые ионы металлов и может быть модифицирован различными функциональными фрагментами. Последнее обеспечивает как настройку каталитического металлоцентра для решения различных задач, в том числе для реализации процессов электрохимического разложения воды [2,3], так и применять широкий набор методов для формирования катализаторов.

В настоящей работе для формирования пленок катализатора на основе комплексов марганца, железа, кобальта, и меди с 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфирином применена инициированная супероксид анион-радикалом ($O_2^{\bullet-}$) электрополимеризация [4-6]. Биметаллические катализаторы формировали тем же методом из смешанных растворов с эквимолярной концентрацией индивидуальных порфиринов. Биметаллические композиты методом инициированного супероксидом электрохимического осаждения сформированы впервые. На основании спектральных характеристик полученных композитов и анализа вольтамперограмм процессов их формирования мы демонстрируем обогащение катализаторов одним из металлов. Исследованы морфологии пленок и площади их электроактивной поверхности. Исследование показало, что применяемый метод позволяет получать гладкие (средняя шероховатость на образце размером 5x5 мкм не более 10 nm, по данным атомно-силовой микроскопии) пленки катализаторов.

Процессы разложения воды изучены в 0.1 М деаэрированном водном растворе гидроксида калия. Полученные полипорфириновые катализаторы на основе как индивидуальных металлопорфиринов, так и биметаллические композиты показали

активность в реакциях как выделения кислорода, так и выделения водорода (рис 1), что позволяет отнести полученные полимерные пленки к перспективным бифункциональным катализаторам.

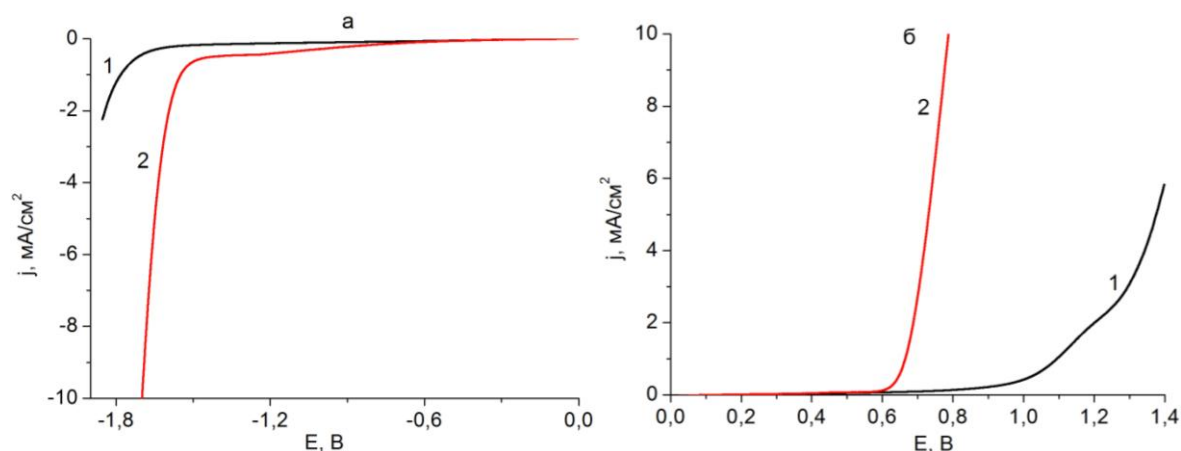


Рис. 1 Линейные вольтамперограммы процессов электрохимического выделения водорода (а) и кислорода (б) в дегазированном 1М водном растворе КОН на углесталле (1) и полипорфириновом биметаллическом Ni/Co катализаторе (2). Потенциал измерен относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl) электрода сравнения, скорость изменения потенциала 10 мВ/с.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00868.

Литература

1. Peng, J., Dong, W., Wang, Z., Meng, Y., Liu, W., Song, P., Liu, Z., Recent Advances in 2D Transition Metal Compounds for Electrocatalytic Full Water Splitting in Neutral Media. *Mater. Today Adv.* 2020, vol. 8, art. No 100081.
2. N. L. Dashti, A. Mohajeri Progress of oxygen and hydrogen evolution reactions in parallel with chlorine evolution on manganese single-atom catalysts based on perfect and defective porphyrin, corrole, and evolution reaction phthalocyanine nergy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, p. 2973.
3. Das, S. K., Chowdhury, A., Bhunia, K., Ghosh, A., Chakraborty, D., Das, M., Kaya, I. U., Modak A., Pradhan, D., Bhaumik, A., Ni(II) and Cu(II) grafted porphyrin-pyrene based conjugated microporous polymers as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 459, art. No 142553.
4. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Dmitrieva, O.A., Mamardashvili, N.Z., Koifman, O.I., V.I. Parfenyuk, 2H-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin films: electrochemical formation and catalyst property testing, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 918, art. No 116476.
5. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Parfenyuk, V.I., Effect of substituent structure on formation and properties of poly-hydroxyphenyl porphyrin films obtained by superoxide-assisted method, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 342, art. No 136064.
6. Chulovskaya, S.A., Kuzmin, S.M., Parfenyuk, V.I., Thin films of Zn-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin: formation, morphology and electrochemical properties, *Thin Solid Films*, 2022, vol. 752, art. No 139245.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ В ТЕТРАСОЛЬВАТЕ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ С СУЛЬФОЛАНом. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Е.В. Кузьмина, А.Р. Юсупова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
РАН, г. Уфа, Россия*

kuzmina@anrb.ru

Физико-химические свойства электролитных систем на основе сульфолана, литиевых солей и полисульфидов лития различной размерности вызывают большой интерес в связи с разработкой литий-серных аккумуляторов (ЛСА). При разряде и заряде ЛСА образуются хорошо растворимые в электролитах промежуточные продукты электрохимического восстановления серы – полисульфиды лития (ПС, Li_2S_n). При растворении ПС в электролитах происходит связывание молекул электролитных растворителей в сольватных оболочках катионов лития, входящих в их состав. В предельном случае все молекулы растворителей оказываются связанными в сольватных оболочках катионов лития, входящих как в состав фоновых солей, так и полисульфидов лития. Это приводит к образованию смеси сольватных комплексов полисульфидов лития и литиевых солей. При минимальном содержании растворителя катионы лития могут сольватироваться не только анионами литиевых солей и молекулами растворителей, но и атомами серы, входящих в состав полисульфидов лития. Кроме того, возможно образование кластеров полисульфидов лития в результате взаимодействия катиона лития с атомами серы соседних полисульфидных цепей.

В представленной работе методами молекулярной динамики были исследованы строение и физико-химические свойства (плотность, коэффициенты самодиффузии и удельная электропроводность) растворов ПС различной размерности в тетрагидрате перхлората лития с сульфоланом.

Установлено, что в области низких концентраций ПС вне зависимости от их размерности катионы лития преимущественно сольватированы сульфоланом (рис. а, б). При концентрации менее 1М ПС в растворах преимущественно существуют в виде моноанионов. Перхлоратный анион практически не принимает участие в координации катионов лития. Общее сольватное число катионов лития лежит в диапазоне 4,5-6. По мере увеличения концентрации ПС степень сольватации катиона лития молекулами сульфолана (SL) уменьшается, а атомами серы полисульфидных анионов – увеличивается. В концентрированных растворах ПС происходит образование их кластеров, размерность которых увеличивается с концентрацией.

Увеличение концентрации ПС приводит к росту плотности и уменьшению электропроводности электролитных систем (рис. в и г). Электропроводность растворов полисульфидов лития в тетрагидрате перхлората лития в сульфолане определяется как длиной полисульфидной цепи, так и концентрацией ПС. В разбавленных растворах наибольшей электропроводностью обладают растворы октасульфидов лития, а в концентрированных – дисульфида лития.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при высоких концентрациях ПС атомы серы полисульфидных цепей способны координировать катионы лития. Кроме того, по мере увеличения концентрации и длины полисульфидных цепей увеличивается склонность ПС к образованию кластеров. При

конструировании электролитных систем для ЛСА необходимо учитывать всю совокупность взаимодействий в системах растворитель – соль – полисульфиды лития.

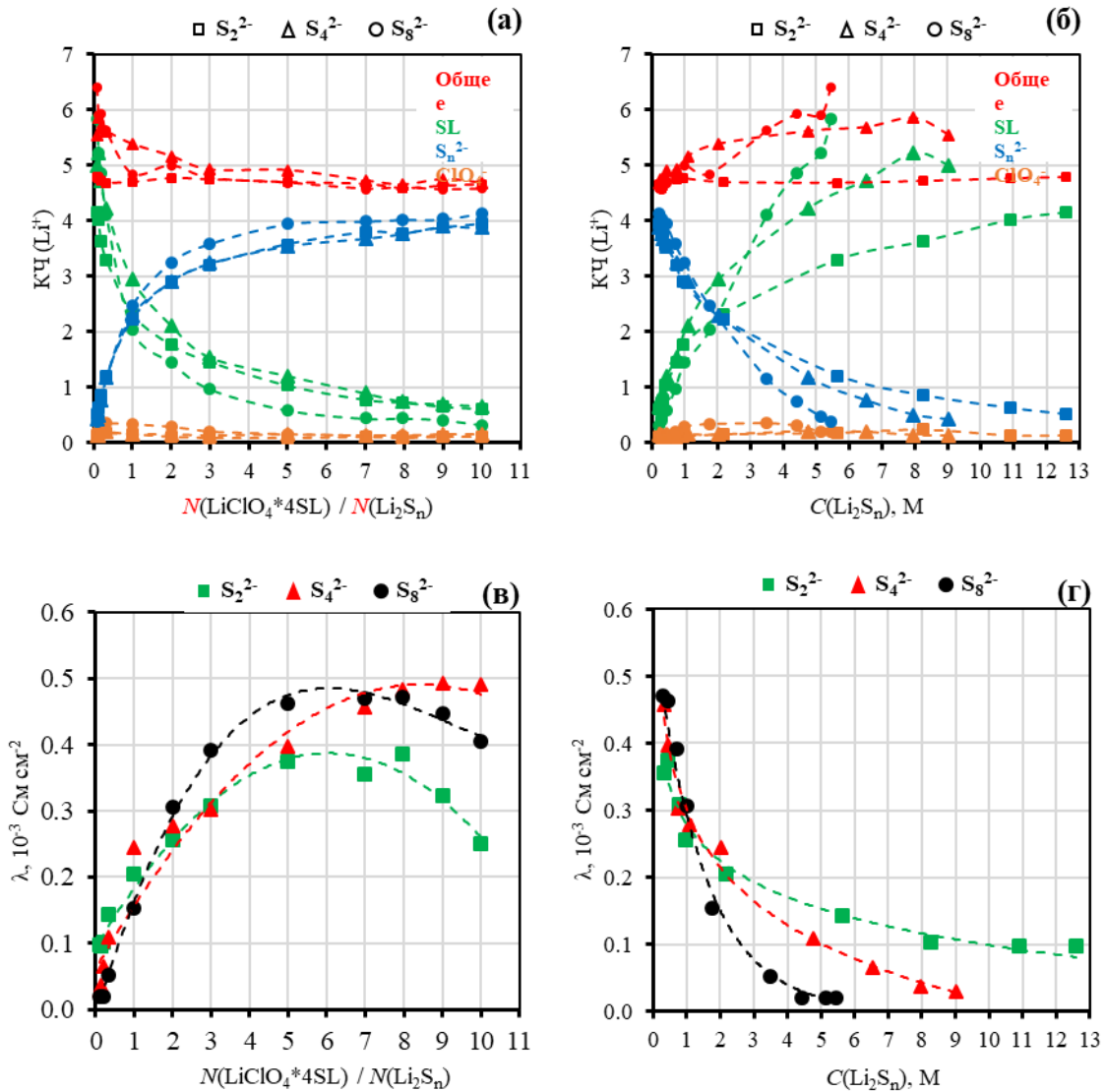


Рисунок. Влияние соотношения $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{SL} / \text{Li}_2\text{S}_n$ (а) и концентрации (б) на координационные числа (КЧ) катиона лития по аниону полисульфида (синий цвет), по перхлорат-аниону (оранжевый цвет), по сульфолану (зеленый цвет) и общее КЧ (красный цвет). Изотермы электропроводности (в и г) растворов полисульфидов лития в тетрагидрате перхлората лития в сульфолане при 30 °С. Квадратный маркер относится к дисульфиду лития, треугольный маркер относится к тетрасульфиду лития и круглый маркер относится к октасульфиду лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF-NSFC №21-43-00006.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Т.Л. Кулова, И.М. Гаврилин, Е.В. Ковтушенко,
Ю.О. Кудряшова, А.М. Скундин**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия*

tkulova@mail.ru

Натрий-ионные аккумуляторы относятся к так называемым пост-литий-ионным аккумуляторам. Прогнозируется, что удельная энергия натрий-ионных аккумуляторов будет ниже удельной энергии литий-ионных аккумуляторов из-за меньшего разрядного напряжения и меньшей удельной емкости катодных и анодных материалов. Однако учитывая меньшую стоимость натрийсодержащего сырья ожидается, что стоимость натрий-ионных аккумуляторов будет ниже стоимости литий-ионных аккумуляторов и они смогут заменить вредные для окружающей среды свинцово-кислотные или никель-кадмиевые аккумуляторы. В качестве материалов положительного электрода рассматриваются натрийсодержащие слоистые оксиды, ванадофосфаты натрия, феррофосфаты натрия. В качестве материалов отрицательного электрода наиболее популярным в настоящее время является твердый углерод. Теоретическая удельная емкость натрийсодержащих слоистых оксидов составляет около 150 мАч/г, но на практике удается достичь несколько меньших значений. Теоретическая удельная емкость ванадофосфата натрия составляет 117 мАч/г. Этот катодный материал характеризуется практической емкостью близкой к теоретической и стабильностью при циклировании. Феррофосфат натрия имеет теоретическую удельную емкость около 170 мАч/г, практическая емкость может достигать 150 мАч/г. Твердый углерод на практике показывает значения удельной емкости около 350 мАч/г. Недостатком твердого углерода является необратимая потеря емкости при формировании твердоэлектролитного слоя на поверхности углерода. Расчет теоретической удельной емкости натрий-ионного аккумулятора с углеродным анодом в зависимости от катодного материала дает значения от 89 до 116 мАч/г в расчете на суммарную массу анодного и катодного материалов. Замена анодного материала на более высокоемкий, чем твердый углерод приведет к повышению теоретической удельной емкости аккумулятора. Например, для электрохимических систем с анодами на основе германия их теоретическая емкость будет превышать 150 мАч/г.

В настоящей работе были разработаны несколько новых электрохимических систем для натрий-ионных аккумуляторов: (1) с положительным электродом на основе феррофосфата натрия, допированного марганцем ($\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) и отрицательным электродом на основе наноструктуры $\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$; (2) с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия, допированного железом ($\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$) и отрицательным электродом на основе наноструктуры $\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$; (3) с положительным электродом на основе $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и отрицательным электродом на основе нанонитей германия (Ge). Результаты тестирования макетов натрий-ионных аккумуляторов показали, что удельная энергия электрохимических систем $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$, $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$ и $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{Ge}$ составили около 165, 167 и 240 Втч/кг, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00160), <https://rscf.ru/en/project/21-13-00160/>.

CONTROLLING THE TRANSPORT PROPERTIES OF A SOLID-STATE NANOPORE UPON OPTICAL RADIATION OF A WIDE VISIBLE SPECTRUM

**D.V. Lebedev^{1,2,3}, N.V. Vaulin^{1,2}, P.K. Afonicheva², A.A. Vorobyov¹,
A.M. Mozharov¹, Yu. D. Ivanov⁴, A. N. Ableev⁴, A.S. Bukatin^{1,2},
A.A. Evstrapov², I.S. Mukhin^{1,2}**

¹ St. Petersburg Academic University, 8/3 Khlopina str., St. Petersburg 194021, Russia

² Institute for Analytical Instrumentation RAS, 31-33 Ivana Chernykh str., St. Petersburg 198095, Russia

³ Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab, St. Petersburg 199034, Russia

⁴ Institute of Biomedical Chemistry, 10-8 Pogodinskaya str., Moscow, 119121, Russia

denis.v.lebedev@gmail.com

Nanopores in solid-state membranes present prospects for emerging technologies and multiple promising applications in fabricating brand new nanodevices [1]. Nanopore approach is featured by high throughput and sensitivity that makes it one of the advanced label-free techniques for single molecule detection [2]. There are two types of nanopores: biological based on pore-forming proteins (α -HL; Ael; ClyA etc.) and solid-state made of inorganic materials (silica-based materials, polymers, anodic alumina etc.). In contrast to solid state nanopores, biopores have some limitations such as strict requirements for storage and usage conditions (temperature, electrolyte concentration and pH) and short shelf life. Overcoming these downsides, solid state nanopores are going to take the leading role as single molecule tools. As a result, the development of the nanopore devices includes studying ion transport through nanopores combined with optical measurements. Illuminating a nanopore with a monochromatic light can modulate the surface charge density [3] providing an optical control of ion transport inside a pore [4]. Besides, there is a kind of plasmonic nanopores which are based on gold bowtie nanoantennas with a solid state nanopores located between them [5]. Such approach of using plasmonic nanopores paves the way to label-free DNA/RNA and biomolecules (e.g. proteins) detection and optical trapping of single molecules. Despite the advantages of optical approach such methods are demanding and require complicated equipment, which allows one to imply precise beam focusing on the nanopore and fine tuning of laser power settings.

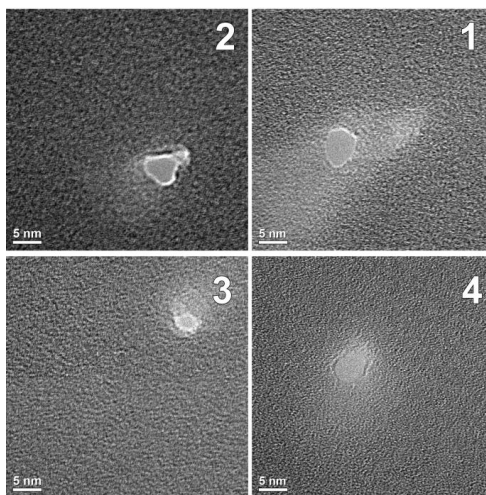


Figure 1. Typical transmission electron microscopy images of single solid-state nanopores.

In the present work, we study the influence of the optical radiation of a wide spectral range compared to a monochromatic laser light on the ion transport in plasmonic nanopores. That is a less complicated approach and allows us to reach a noticeable and stable increase in nanopore conductance. Typical images of the solid-state nanopores under study are presented in Fig. 1.

We investigated how optical radiation influences the ion transport in the nanopores. For these experiments we employed membranes with nanopores of 5 nm diameter with and without bow-tie antennas. Firstly, we focused the laser beam to the nanopore. This experiment shows that the laser radiation of 632 nm wavelength slightly enhances the ion transport (the change of conductivity of 6%), moreover this effect is more prominent for plasmonic nanopore (the change of conductivity of 10%).

More interestingly, the exposure with a broad-band halogen lamp significantly boosts the conductivity of nanopores. The lamp irradiation with 35 mW/cm² power provides 21% increase of conductivity for nanopore without antenna. While nanoantenna-decorated nanopore experiences 35% increase of conductivity at the same power of irradiation. It is worth mentioning that over time the current did not decrease to its initial values and remained at a constantly high level. Note, that reducing the lamp power by half results in the current increase at only 5% (compared to initial value). Our analysis suggests that the observed enhancement in the conductivity is due to photocatalytic surface processes. The observed results can be useful for the study and detection of individual proteins and single molecules controlled by optical signals.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project 075-15-2021-1057).

References

1. Hu, Rui, et al. Solid-State Quad-Nanopore Array for High-resolution Single-Molecule Analysis and Discrimination. *Advanced Materials* (2023): 2211399.
2. Babaei, Elham, Demelza Wright, and Reuven Gordon. Fringe dielectrophoresis nanoaperture optical trapping with order of magnitude speed-up for unmodified proteins. *Nano Letters* 23.7 (2023): 2877-2882.
3. Soni, Neeraj, et al. Over 30-Fold Enhancement in DNA Translocation Dynamics through Nanoscale Pores Coated with an Anionic Surfactant. *Nano Letters* (2023).
4. Yi, Wei, et al. Solid-State Nanopore/Nanochannel Sensing of Single Entities. *Topics in Current Chemistry* 381.4 (2023): 13.
5. Nicoli, Francesca, et al. DNA translocations through solid-state plasmonic nanopores. *Nano letters* 14.12 (2014): 6917-6925.

SPIN DENSITY DISTRIBUTION AND VOLTAMMETRIC PARAMETERS OF ORGANIC RADICALS: WHAT'S THE RELATIONSHIP?

O.A. Levitskiy, V.V. Sentyurin, T.V. Magdesieva

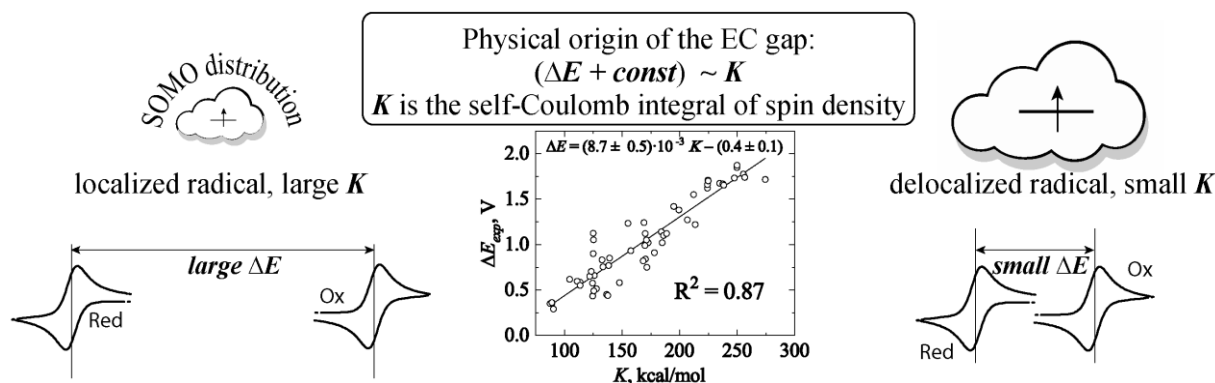
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

levicoleg@mail.ru

Cyclic voltammetry is often used in material science to estimate the energy gap between the highest occupied (HOMO) and the lowest unoccupied (LUMO) electronic levels for closed-shell organic molecules. It is commonly assumed that the gap value correlates to the electrochemical window between oxidation and reduction potentials since an electron is withdrawn from the HOMO (oxidation) and is placed on the LUMO (reduction). However, this simple model completely fails if one would try to think about the open-shell molecules, i.e., organic radicals. In this case, the same orbital (the singly occupied molecular orbital, SOMO) is involved in both oxidation and reduction, but the gap between oxidation and reduction potentials is non-zero! Moreover, it is varied in a wide potential range for radicals of different structure and can even achieve 2 volts. What determines the potential gap value and how it is related to the structure of the radical? Surprisingly, this question has not been raised in literature as yet.

Structural and solvation contributions to the electrochemical potential gap of organic radicals will be considered in the presentation. It will be demonstrated that the only reason for the non-zero potential gap in radicals is the coulombic repulsion appearing when the second electron is placed in the SOMO upon reduction. This factor counteracts the solvation and relaxation terms that narrow the potential gap.

To quantitatively estimate the impact of this decisive factor, a simple quantum-mechanical model was proposed, that reveals the interrelation between the spin density distribution and the energy difference (G_V) between the gas phase vertical ionization and electron affinity for radical species. The model was computationally verified using a set of 46 radicals. The linear correlation between the G_V values and the experimental redox potential gaps was revealed. Thus, a quantitative interrelation between the spin density distribution in radicals and electrochemical potential gap was determined.



The elaborated theoretical model provides a new tool for analysis of the voltammograms of organic radicals. Validity of the model and how it works will be demonstrated on the representative set of novel diarylnitroxyl radicals with varying spin density delocalization extent. The applicability of the model to interpret the potential gaps between consecutive oxidations (reductions) of the closed-shell organic molecules will be also discussed.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Science Foundation (Project 22- 13-00093).

References

1. Levitskiy, O.A.; Sentyurin, V.V.; Bogdanov, A.V.; Magdesieva, T.V. Electrochemical potential gap in radicals: Why organic radicals do not disproportionate in solution? // *Electrochim. Acta* 2023. vol. 460, p. 142632.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ

Н.В. Лоза, Н.А. Кутенко, И.В. Фалина

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

Nata_Loza@mail.ru

Широкие возможности применения композитов на основе катионообменных мембран и полианилина (ПАНИ) в различных электрохимических и сенсорных системах [1-2] делают актуальными задачи разработки методов получения таких материалов и изучения их физико-химических, структурных и транспортных свойств. Наличие специфической зарядовой селективности, обусловленной электростатическим эффектом более сильного отталкивания положительно заряженными азотсодержащими центрами ПАНИ многозарядных катионов по сравнению с однозарядным [3], делает такие композиты весьма перспективными для применения в процессах электродиализного разделения растворов электролитов.

Наиболее распространенным методом получения композитов с поверхностным распределением ПАНИ является его синтез в условиях последовательной диффузии растворов мономера и окислителя через мембрану в воду. При этом ПАНИ формируется на той поверхности мембраны, которая обращена к растворам анилина и затем окислителя [3, 4]. Однако для успешного применения данного метода необходимо использовать достаточно концентрированные растворы (от 0,1 моль/л анилина и окислителя и выше) и отдельные устройства для получения модифицированных мембран. В наших работах была показана возможность получения таких материалов непосредственно в электродиализаторе в условиях электродиффузии мономера и окислителя, что позволило снизить концентрации мономера и окислителя до 0,01 моль/л и 0,002-0,005 М соответственно [4-6].

Обнаружено, что синтез ПАНИ на поверхности гетерогенных и гомогенных сульфокатионитовых мембран приводит к снижению их диффузионной и электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности, а также изменению формы их вольтамперных характеристик (ВАХ). Однако все эти изменения более выражены для гомогенных мембран. Самые существенные изменения наблюдаются в параметрах и форме ВАХ. После модифицирования гомогенных перфторированных мембран МФ-4СК появляется асимметрия ВАХ в зависимости от ориентации мембраны к потоку противоионов. При ориентации исходной поверхностью к потоку противоионов на ВАХ отсутствует предельное и сверхпредельное состояние и в целом форма кривой существенно отличается от классической. При ориентации модифицированной поверхностью к потоку противоионов плотность предельного тока в 10-20 раз ниже по сравнению с исходным значением. В области малых потенциалов (до 0,05 В) появляется псевдопредельный ток из-за обеднения внутренней межфазной границы мембрана / слой модификатора. Кроме того, существенно, в 2-4 раза, увеличивается протяженность плато предельного тока. Асимметрия ВАХ композитов на основе гетерогенных мембран выражена менее существенно и заключается в большинстве случаев в различной протяженности плато предельного тока [5, 6]. Это связано с разной локализацией модификатора на поверхности гомогенных и гетерогенных мембран: в первом случае образуется сплошной слой ПАНИ, во втором – только на зернах катионообменной смолы. Это

приводит к тому, что композиты МФ-4СК/ПАНИ приобретают специфическую зарядовую селективность и могут успешно применяться для разделения электролитов с одно- и многозарядными катионов, в то время как селективность композитов на основе гетерогенных мембран МК-40/ПАНИ изменяется очень слабо [5, 6]. На основании полученных результатов в качестве маркера наличия специфической зарядовой селективности предложено использовать асимметрию ВАХ композитов, которая обусловлена формированием слоя модификатора на поверхности мембраны.

Была предпринята попытка сформировать слой ПАНИ на поверхности МК-40, предварительно покрытой гомогенной пленкой МФ-4СК. Однако анализ результатов изучения транспортных и вольтамперных характеристик полученных материалов показал, что асимметрия ВАХ и диффузионной проницаемости усилилась по сравнению с МК-40/ПАНИ, однако в недостаточной степени для существенного изменения селективности материала.

Длительный синтез ПАНИ (5 ч) на поверхности мембраны МК-40 в условиях электродиффузии мономера и окислителя при плотности тока 0,5 от значения плотности предельного тока для этой мембраны приводит к формированию достаточно плотного слоя ПАНИ. Для композита МК-40/ПАНИ, полученного в этих условиях, наблюдаются существенные изменения формы и параметров ВАХ, позволяющие предположить появление у таких мембран специфической зарядовой селективности [7].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938>.

Литература

1. Masoumi, H.; Aslani, A.; Ghaemi, A.; Farrokhzad, H. Engineering and chemistry aspects of the well-known conductive polymers as sensors: characterization, mechanism, synthesis, scale-up: A review // *Sensors International*. 2023. vol. 4, № 100240.
2. Kumar, A.; Ibraheem, S.; Ali, S.; Maiyalagan, T.; Javed, M.S.; Gupta, R.K.; Saad, A.; Yasin, G. Polypyrrole and polyaniline-based membranes for fuel cell devices: A review // *Surfaces and Interfaces*. 2022. vol. 29, № 101738.
3. Tan, S.; Bélanger, D. Characterization and transport properties of Nafion/polyaniline composite membranes // *J. Phys. Chem. B*. 2005. vol. 109, p. 23480-23490.
4. Kononenko, N.A.; Loza, N.V.; Shkirskaya, S.A.; Falina, I.V.; Khanukaeva, D.Y. Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites // *J. Solid State Electrochem*. 2015. vol. 19, p. 2623-2631.
5. Лоза, С.А., Романюк, Н.А., Фалина, И.В., Лоза, Н.В. Электродиализное разделение и селективное концентрирование серной кислоты и сульфата никеля с мембранами, модифицированными полианилином. Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 269.
6. Falina, I.; Loza, N.; Loza, S.; Titskaya, E.; Romanyuk, N. Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline // *Membranes*. 2021. vol. 11, № 227.
7. Бровкина, М.А., Кутенко, Н.А., Лоза, Н.В. Электрохимическое поведение мембран модифицированных полианилином в растворах, содержащих одно- и двухвалентные ионы. Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 205.

МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**С.А. Лоза, Н.А. Романюк, Н.О. Ковальчук, А.Н. Коржов,
Н.В. Лоза, В.И. Заболоцкий**

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

s_loza@mail.ru

В последние годы в связи с динамичным развитием промышленности непрерывно возрастает объем жидких отходов, содержащих минеральные кислоты, которые используются в гидрометаллургии, при травлении металлов, нанесении гальванических покрытий и в химической промышленности [1]. Отработанные технологические растворы зачастую утилизируют реагентными методами, что приводит к нейтрализации кислот и образованию большого количества твердых и жидких отходов [2]. Твердые отходы, представляют серьезную экологическую угрозу из-за вымывания тяжелых металлов в природные воды [3]. Проблема утилизации кислотосодержащих стоков с возвратом ценных компонентов в технологический процесс является весьма актуальной.

В данной работе была проведена переработка технологических растворов ванн омеднения и травления при производстве стальной проволоки с покрытием. Раствор травления содержал 3,2 моль/л HCl и 1,1 моль/л FeCl₂, а раствор омеднения 1,45 моль/л H₂SO₄, 0,18 моль/л CuSO₄ и 0,67 моль/л FeSO₄. Анализ литературы и проведенные исследования показали, что баромембранные технологии неприменимы при переработке сильноокислых растворов, а электродиализ не позволяет достигнуть высоких степеней разделения кислот и солей металлов. Переработка отходов методом диффузионного диализа приводит к образованию больших объемов сильноразбавленных кислот, которые неприменимы в технологическом процессе.

Была разработана и испытана гибридная мембранная установка, позволяющая вернуть минеральные кислоты в технологический процесс [4]. Установка представляла собой комбинацию диализного и электродиализного модулей, установленных последовательно. Первый обеспечивает разделение кислот и солей тяжелых металлов, а второй позволяет сконцентрировать кислоты для их повторного использования, схема процесса представлена на рисунке 1.

Диализный модуль состоял из 50 анионообменных мембран Ralex AMHPES размером 0,42 x 0,28 м², рабочая площадь каждой мембраны 0,06 м², общая площадь составляла 3 м². Мембраны были разделены полиэтиленовыми сепараторами лабиринтного типа толщиной 0,9 мм. Линейная скорость раствора через камеры составляла 0,025 м/с при давлении 10 кПа. Модуль электродиализа включал 25 элементарных парных ячеек, состоящих из катионной и анионообменной мембран Ralex CMHPES и Ralex AMHPES. Рабочий размер каждой мембраны составлял 0,1 x 0,4 м². Расстояние между мембранами в электродиализной установке составляло 0,9 мм, мембраны были разделены полиэтиленовыми сепараторами. Линейная скорость раствора через камеры составила 0,015 м/с при давлении 30 кПа. Режим работы был гальваностатический, плотность тока фиксировали на уровне 400 А/м².

В процессе рекуперации кислот получена регенерированная серная кислота с концентрацией более 1,1 моль/л, и соляная с концентрацией 2 моль/л. Остаточное содержание металлов не превышает 0,1 моль/л, что позволяет повторно использовать кислоты в технологическом процессе.

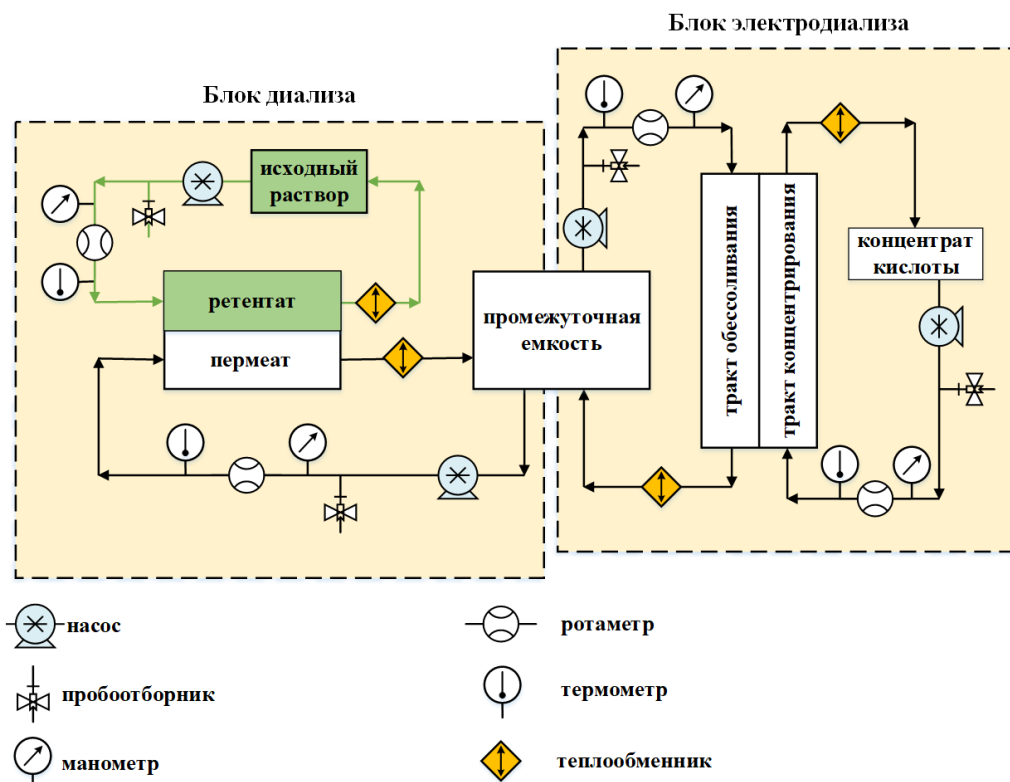


Рисунок 1. Схема гибридного мембранного процесса.

Внедрение разработанной гибридной мембранной технологии на предприятии ООО «Абинский Электрометаллургический завод» позволит в несколько раз уменьшить потребности в закупке минеральных кислот. За счёт возврата в технологический процесс до 90 % кислот значительно уменьшатся затраты на реагенты, используемые в настоящее время при нейтрализации кислых стоков. Уменьшение количества отходов приведет к значительному снижению экологической нагрузки на окружающую среду. Разработанная гибридная мембранная технология глубокой переработки кислотосодержащих отходов может быть востребована предприятиями металлургического комплекса и в химической промышленности при создании производственных технологий замкнутого цикла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15

Литература

1. Agrawal, A.; Sahu, K.K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries // *J. Hazard. Mater.* 2009. vol. 171, p. 61–75.
2. Chen, Q.; Yao, Y.; Li, X.; Lu, J.; Zhou, J.; Huang, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates // *J. Water Process Eng.* 2018. vol. 26, p. 289–300.
3. Malviya, R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. / R. Malviya, R. Chaudhary // *J. Hazard. Mater.* 2006. vol. 137(1), p. 207–217.
4. Loza, S., Loza, N., Korzhov, A., Romanyuk, N., Kovalchuk, N., Melnikov, S. Hybrid Membrane Technology for Acid Recovery from Wastewater in Coated SteelWire Production: A Pilot Scale Study // *Membranes.* 2022. vol. 12, N 1196.

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ ОКСИД ТИТАНА КАК ЭЛЕКТРОД ДЛЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

**С.А. Мареев, А.Г. Кислый, А.В. Клевцова, В.В. Гуляева,
Ю.Г. Прохоров, И.А. Мороз**

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

адрес mareev-semyon@bk.ru

Субстехиометрический оксид титана является весьма перспективным материалом для анодного окисления (АО) органических загрязнителей вследствие его высокой способности к генерации гидроксильных радикалов на его поверхности [1]. Помимо этого, такие материалы широко представлены на рынке и обладают относительно низкой стоимостью. В данном исследовании субстехиометрический оксид титана (Ti_4O_7), изготовленный в форме гранул размером от 1 до 3 мм, исследован различными методами и применен при АО гидрохинона в качестве насыпного анода.

Электрохимические исследования и эксперименты по АО были проведены в специально разработанной электрохимической ячейке, которая представляет собой плоскую проточную электролизную камеру. Сетчатый катод из платинированного титана отделен от насыпного пористого анода инертным пористым сепаратором из полипропилена, в котором расположен капилляр Луггина, соединенный с хлорсеребряным электродом, позволяющим измерять скачок потенциала на аноде.

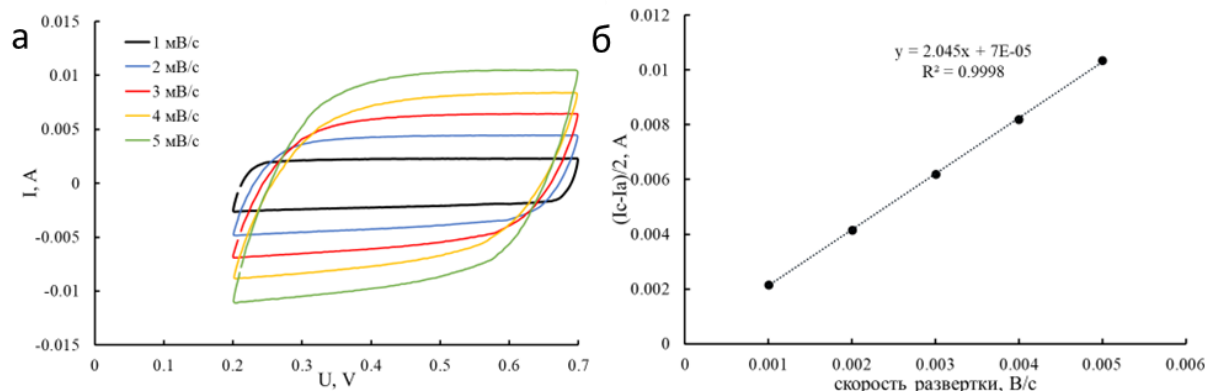


Рисунок 1. Циклические вольт-амперные характеристики в диапазоне потенциалов 0.2-0.7В при различных скоростях развертки, указанных на графике (а), и зависимость тока заряжения от скорости развертки (б).

Получены циклические вольтамперные характеристики при скоростях развертки от 1 до 5 мВ/с (рис. 1а). Построена зависимость тока заряжения от скорости развертки, из которой рассчитана площадь активной поверхности анода (рис. 1б). Полученное значение составляет 30 м^2 на 1 кг массы анода. Это говорит о хорошо развитой поверхности материала и его пористой структуре, что согласуется с данными сканирующей электронной и оптической микроскопии (рис. 2).

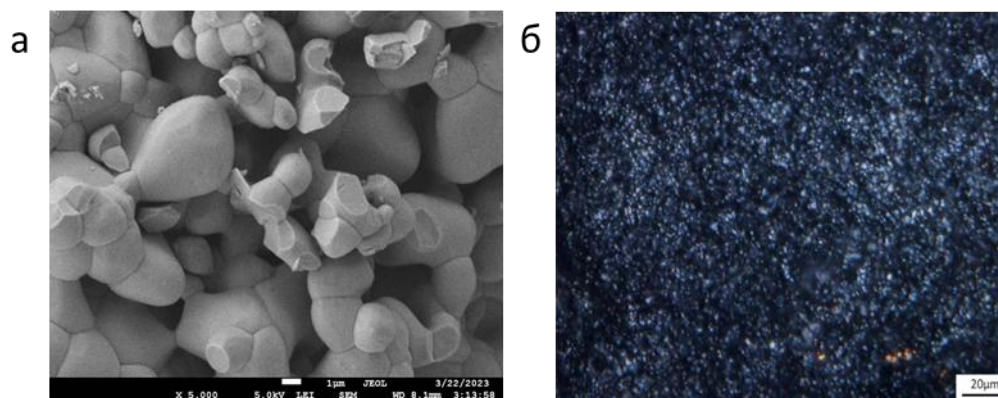


Рисунок 2. Изображения материала анода, полученные при помощи сканирующей электронной (а) и оптической (б) микроскопии.

Данный материал был применен для окисления гидрохинона в водном растворе (ХПК = 600 мг/л) в присутствии 0.1М сульфата натрия, используемого в качестве фонового электролита (рис. 3). Из приведенных зависимостей видно, что скорость окисления гидрохинона достаточно высокая в широком диапазоне плотностей тока. С увеличением плотности тока выход по току снижается и в среднем за эксперимент составляет 22%.

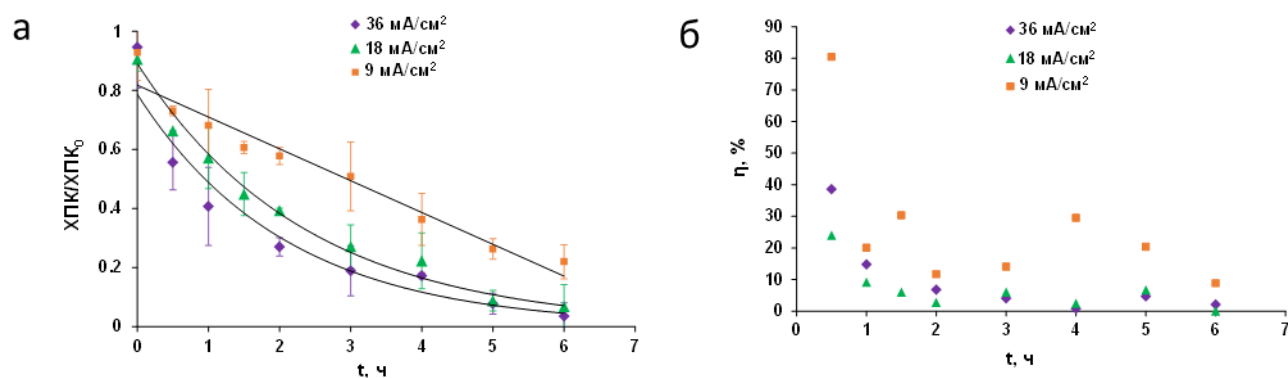


Рисунок 3. Зависимость XPK/XPK^0 раствора гидрохинона (а) и η (б) от времени эксперимента при различных плотностях тока, указанных на графиках.

Показатели эффективности исследуемого гранулированного анода сопоставимы с показателями лучших электродных материалов, применяемых в области анодного окисления, таких как допированный бором алмаз. По результатам проделанной работы можно сделать вывод о высоком потенциале гранулированного субстехиометрического титана в области анодного окисления органических веществ в водных растворах.

Литература

1. Zhongzheng Hu, Jingju Cai, Ge Song, Yusi Tian, Minghua Zhou. Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications // Curr. Opin. Electrochem. 2021. Vol. 26. P. 100659.

PARADOX OF THE NON-CONSTANCY OF THE BULK RESISTANCE OF IONOPHORE-BASED ION-SELECTIVE ELECTRODE MEMBRANES WITHIN THE NERNSTIAN RESPONSE RANGE

V.M. Keresten, A.Yu. Vlasov, K.N. Mikhelson

Chemistry Institute c/o St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia

Konstantin_Mikhelson@outlook.com, k.mikhelson@spbu.ru

According to the contemporary theory of ion-selective electrode (ISEs) the Nernstian response to I^{z_i} ions implies a constant value of the ion activity in the membrane phase. In practice this is achieved by adding mobile ion-exchanger sites to the membrane composition, to ensure the Donnan exclusion of co-ions. To its' turn, a constant activity of the ion in the membrane phase implies a constant composition of the membrane. Therefore, according to the contemporary theory of the ISEs, over the Nernstian response range one should expect a constant value of the membrane bulk resistance. However, a systematic study of the membranes of K^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} and NO_3^- ISEs performed by the impedance and chronopotentiometric measurements revealed a strong dependence of the membrane bulk resistance within the Nernstian response range [1-4]. This paradox: why an otherwise highly successful theory fails regarding the membrane resistance has been addressed by further material studies as well as by model calculations.

The main idea explaining the paradox is as follows. It is a well-known fact that ionophore-based ISE membranes sorb water from solutions, and water forms tiny droplets in membranes [5-11]. Membranes therefore are actually heterogeneous, containing a continuous organic sub-phase (plasticizer with ionophore and ion-exchanger) and a dispersed aqueous sub-phase. The potentiometric response of an ISE is governed by the electrochemical equilibrium at the interface between the aqueous (bathing) solution and the organic sub-phase of the membrane. However, the bulk resistance is the property of the membrane as a material, and the presence of water droplets affects its value. Ions in ISE membranes are present as lipophilic complexes with ionophores. Therefore, water droplets hinder ion transport in membranes in two ways [12]. Firstly, a part of the membrane volume is excluded from ion transportation because lipophilic species (ion-ionophore complexes and ion-exchanger sites) avoid water droplets. This is equivalent to decrease of the membrane cross-section area along with water uptake. Secondly, once a lipophilic ion encounters a water droplet, it has to circumvent it, so the average path length of the ion across the membrane increases. This is equivalent to increase of the membrane thickness.

A simple theoretical model based on these considerations allows for a semi-quantitative description of the dependence of the membrane bulk resistance on the solution composition [13]. Furthermore, an unexpected strong dependence of water uptake on the ionic strength of diluted solutions is explained as a result of a peculiar trade between osmotic coefficient of the solution, surface tension at the interface between droplet and the organic medium, and the elasticity of the membrane.

References

1. Kondratyeva Ye.O., Solovyeva E.V., Khripoun G.A., Mikhelson K.N. Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based ion-selective electrode: A result of electrolyte co-extraction or of something else? // *Electrochim. Acta* 2018. vol. 259, p. 458.

2. Ivanova A., K. Mikhelson K. Electrochemical Properties of Nitrate-Selective Electrodes: The dependence of Resistance on the Solution Concentration // *Sensors* 2018. vol. 18, #2062.
3. Kondratyeva Ye.O., Solovyeva E.V., Khripoun G.A., Mikhelson K.N. Paradox of the variation of the bulk resistance of potassium ion-selective electrode membranes within Nernstian potentiometric response range // *Russ. J. Electrochem.* 2019. vol. 55, p. 1118.
4. Kalinichev A.V., Solovyeva E.V., Ivanova A.R., Khripoun G.A., Mikhelson K.N. Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based Cd^{2+} -selective electrode: A correlation with the water uptake by the electrode membrane // *Electrochim. Acta.* 2020. vol. 334, #135541.
5. Solovyeva E.V., Lu H., Khripoun G.A., Mikhelson K.N., Kazarian S.G. In situ ATR-FTIR spectroscopic imaging of PVC, plasticizer and water in solvent-polymeric ion-selective membrane containing Cd^{2+} -selective neutral ionophore // *J. Membr. Sci.* 2020. vol. 619, #118798.
6. Li X., Petrovic S., Harrison D.J. A novel spectroscopic method to image H₂O distribution in ion-selective membranes // *Sens. Actuat. B Chem.* 1990. vol.1, p. 275.
7. Chan A.D.C., Li X., Harrison J.D. Evidence for a water-rich surface region in poly(vinyl chloride)-based ion-selective electrode membranes // *Anal. Chem.* 1992. vol. 64, p. 2512.
8. Chan A.D.C., Harrison J.D. NMR study of the water in ion-selective electrode membrane // *Anal. Chem.* 1993. vol. 65, p. 32.
9. Li Z., Li X., Petrovic S., Harrison J.D. Dual-sorption model of water uptake in poly(vinyl chloride)-based ion-selective membranes: experimental water concentration and transport parameters // *Anal. Chem.* 1996. vol. 68, p. 1717.
10. Lindfors T., Sundfors F., Höfler L., Gyurcsányi R.E. FTIR-ATR study of water uptake and diffusion through ion-selective membranes based on plasticized poly(vinyl chloride) // *Electroanalysis.* 2009. vol. 21, p. 1914.
11. Lindfors T., Sundfors F., Höfler L., Gyurcsányi R.E. The water uptake of plasticized poly(vinyl chloride) solid-contact calcium-selective electrodes // *Electroanalysis.* 2011. vol. 23, p. 2156.
12. Keresten V., Solovyeva E., Mikhelson K. The Origin of the Non-Constancy of the Bulk Resistance of Ion-Selective Electrode Membranes within the Nernstian Response Range // *Membranes.* 2021. vol. 11, #1050344.
13. Keresten V.M., Bykov A.G., Gofman I.V., Solovyeva E.V., Vlasov A.Yu., Mikhelson K.N. Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based ion-selective membranes within the Nernstian response range: a semi-quantitative explanation // *J. Membr. Sci.* 2023. vol.683, #121830.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ю.В. Назаркина¹, П.П. Щербаков¹, Е.М. Еганова²

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

² *Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Россия*

engvel@mail.ru

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) получил широкое применение в нанотехнологиях в качестве матриц и шаблонов для синтеза различных функциональных наноструктур для опто-, микро- электроники, например, сенсоров газов, биосенсоров и т.д. Для каждого конкретного применения существуют определенные требования к оксидной структуре (геометрические, оптические, механические и т.д.). В результате, для каждого частного применения разрабатывается электролит, в котором возможно получать оксидную структуру с заданными свойствами. При этом на данный момент, ряд электролитов, в которых возможно получение упорядоченных пористых структур, невелик. Одним из таких электролитов, выявленным относительно недавно, являются растворы селеновой кислоты.

В данной работе, для установления того, как технологические параметры анодирования и постобработки влияют на геометрические параметры образцов, был проведен комплексный эксперимент. Алюминиевые фольги чистоты 99,99% анодировали в растворах селеновой кислоты (0,1–2 М) при плотности токов 1-20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

РЭМ-изображения полученных образцов были проанализированы с помощью программного пакета Fiji. Были установлены значения среднего диаметра пор и ячеек, пористости, толщины слоев пористого оксида алюминия. Также гравиметрическим методом была рассчитана эффективность образования ПАОА при различной длительности анодирования (12-300 мин), произведена оценка формы пористой ячейки в результате длительного анодирования, исследовано влияние длительности и операции двойного анодирования на упорядоченность пористой структуры. Для оценки возможности варьирования диаметра пор ПАОА, полученного в растворах селеновой кислоты, было проведено травление стенок пористой структуры и выявлена зависимость диаметра пор от времени травления.

Литература

1. Baron-Wiechec, A., Ekundayo, O., Garcia-Vergara, S.J., Habazaki, H., Liu, H., Skeldon, P., Thompson, G. E. Ion Migration and Film Morphologies in Anodic Alumina Films Formed in Selenate Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2012. vol. 159, p. C312-C317.
2. Nazarkina, Y., Gavrilov, S., Terryn, H., Petrova, M., Ustaroz, J. Investigation of the ordering of porous anodic alumina formed by anodization of aluminum in selenic acid // J. Electrochem. Soc. 2015. vol. 162, p. E166-E172.

CHARGE TRANSFER IN NANOPORES: THEORY AND MICROSCOPIC MODELING

**R.R. Nazmutdinov, S.A. Shermukhamedov, D.V. Glukhov,
M.D. Bronshtein, E.M. Zueva, T.T. Zinkicheva**

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

nazmutdi@mail.ru

Confinement effects on the kinetics of charge transfer processes in nanopores and nanoslits are an interesting and challenging issue. Despite of a number of recent attempts to describe electron transfer reactions in such systems at molecular level [1-5], their mechanism is still poorly understood. In this work a $\text{Fe}^{3+/2+}$ redox couple in conducting single wall carbon nanotubes (SWCNT) filled with water molecules (see Fig.1a) is investigated in the framework of Marcus theory and classical molecular dynamics simulations (using a unit cell with 1D periodical conditions). The diameter of nanotubes (d) ranges from 0.8 nm to 3.5 nm. It is concluded that the ET rate increases significantly with decreasing nanotube diameter. This effect is explained basically in terms of the solvent reorganization energy (λ).

Other factors which can affect the reaction rate are discussed as well. We found that temperature increasing in the range from 300K to 388K leads to a decrease in λ , however this effect weakens with decreasing the radius of nanotubes. An increase in temperature doesn't result in noticeable changes in the solvation sheath of Fe^{3+} and Fe^{2+} but leads to decreasing the force constant of an effective solvent oscillator. We also observe that the presence of chloride ions does not lead to the appearance of chloride complexes with Fe^{3+} (Fe^{2+}) but contributes to the formation of two different ionic associates.

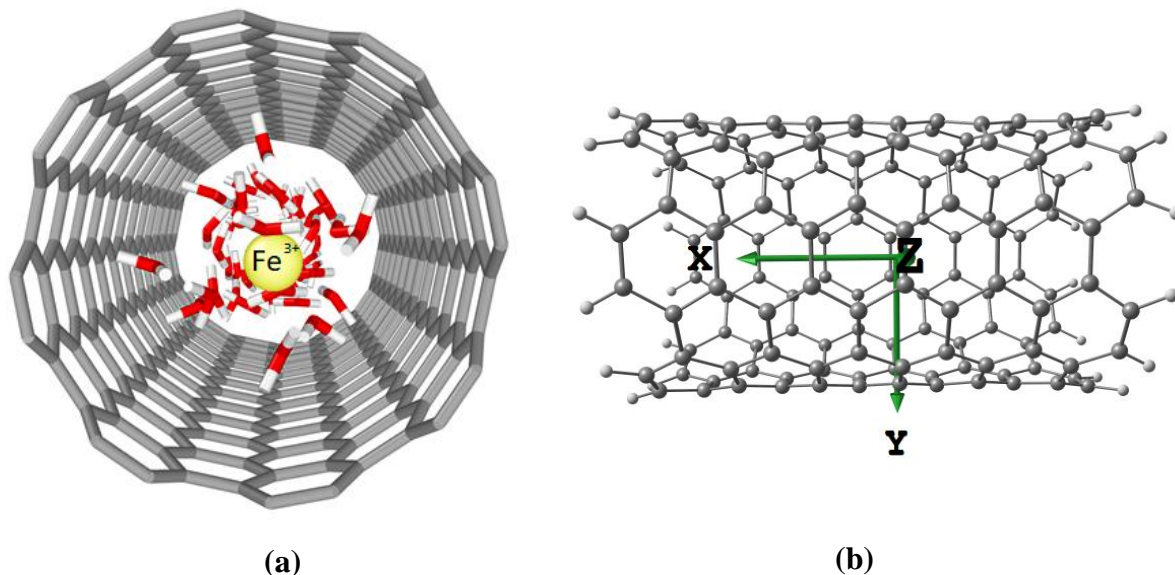


Figure 1. (a) – sketch of a SWCNT($d=1.9$ nm) filled with water molecules and Fe^{3+} ; (b) – molecular cluster model of a SWCNT (6, 6).

Solvent correlation functions are calculated on the basis of molecular dynamics simulations at room temperature and describe the relaxation of nonequilibrium hydration shells of Fe^{3+} and Fe^{2+} . The functions decay rapidly in the interval of nearly one picosecond and are characterized by two three relaxation times. These times and contributions to the reorganization energy from the corresponding solvent modes depend on the width of

nanotubes. Such information makes it possible to address solvent dynamics effects on adiabatic electron transfer in ultrathin pores.

The effect of electric double layer inside charged cylindrical pores ($3 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$) on the reduction rate of a model reactant (hexacyanoferrate anion) is explored in a wide range of overvoltages and electrolyte concentrations. The potential distribution inside the tube is constructed using a numerical solution of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation, and the heterogeneous rate constant is calculated in the framework of quantum-mechanical theory of non-adiabatic electron transfer. A planar electrode/electrolyte solution interface is considered as a reference system. It is concluded that the rate of the anion reduction in cylindrical pores increases as compared with the reference system; this effect becomes more noticeable with a decrease in the pore width and the supporting electrolyte concentration.

Finally we present some results of DFT modelling ion-ion ($\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$, $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) interactions inside a SWCNT. As such systems are charged, the cluster model was used to describe the carbon nanotube (Fig.1b). Although the partial charge transfer is small, screening effects which decrease Coulomb interactions were found to be significant. The influence of dielectric anisotropy in ultrathin nanotubes on Coulomb interactions is also addressed in the framework of a simple electrostatic approach. The results obtained can be useful to describe kinetics of homogeneous redox processes in nanopores.

This work was supported in part by the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00398).

References

1. Remsing, R.C., McKendry, L.G., Srogin, D.R., Klein, M.L., Zdila, M.J., Frustrated solvation structures can enhance electron transfer rates, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, vol.6, p.4804.
2. Li Z.J., Jeanmairet, G., Méndez-Morales, T., Burbano, M., Haefele, M., Salanne, M., Confinement effects on an electron transfer reaction in nanoporous carbon electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol.8, p.1925.
3. Seo, M., Chung, T.D., Nanoconfinement effects in electrochemical reactions, *Current Opin. in Electrochem.*, 2019, vol.13, p.47.
4. Shermukhamedov, S.A., Nazmutdinov, R.R., Bronstein, M.D., Probst, M., Electron Transfer in Aqueous Solutions inside Conducting Nanotubes, *ChemElectroChem.*, 2021, vol.8, p.563.
5. Olivieri, J.-F., Laage, D., Hynes, J.T., A Model Electron Transfer Reaction in Confined Aqueous Solution, *ChemPhysChem.*, 2021, vol.22, p. 2247.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ПОМОЩЬЮ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ И НЕОМЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

М.И. Назыров, Я.Р. Абдуллин, С.Д. Рустамов, Ю.А. Яркаяева

Уфимский университет науки и технологий, г.Уфа, Россия

mnazyrov@list.ru

В настоящее время проблема определения и распознавания энантиомеров является весьма актуальной и вызывает повышенный интерес в фармацевтике. Последние годы толчок в развитии получили электрохимические методы хирального распознавания, в частности, с использованием энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров [1,2], которые позволяют проводить подобные анализы с минимальным количеством затрачиваемых ресурсов. В данной работе представлен вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного мезопористой графитированной сажей Carborack X (СрХ) и производным фульвена неоментилциклопентадиеном (NMCP) для распознавания и определения энантиомеров биологически активных веществ, входящих в состав лекарственных препаратов, таких как триптофан (Трп) и клопидогрел (Клп).

Благодаря уникальным свойствам СрХ, таким как большая площадь поверхности и высокая проводимость, удалось достичь механически устойчивый и чувствительный к аналиту сенсорный слой из комбинации СрХ и NMCP. На Рис. 1 представлены дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) растворов энантиомеров Трп и Клп. Видно, что из-за низкой электропроводности NMCP, нанесение его на электрод значительно снижает токи пиков, тогда как сенсор на основе СрХ даёт прирост в значениях высот, но не демонстрирует энантиоселективность. Использование СУЭ/СрХ/NMCP позволяет получить отличные друг от друга ДИВ энантиомеров веществ, как по токам пиков, так и потенциалам (для Трп: $I_{pR}/I_{pS}=1.37$, $\Delta E_p=40$ мВ; для Клп: $I_{pR}/I_{pS}=1.29$, $\Delta E_p=35$ мВ), при этом сохраняя высокую чувствительность и низкие значения RSD (не более 4.5% в обоих случаях).

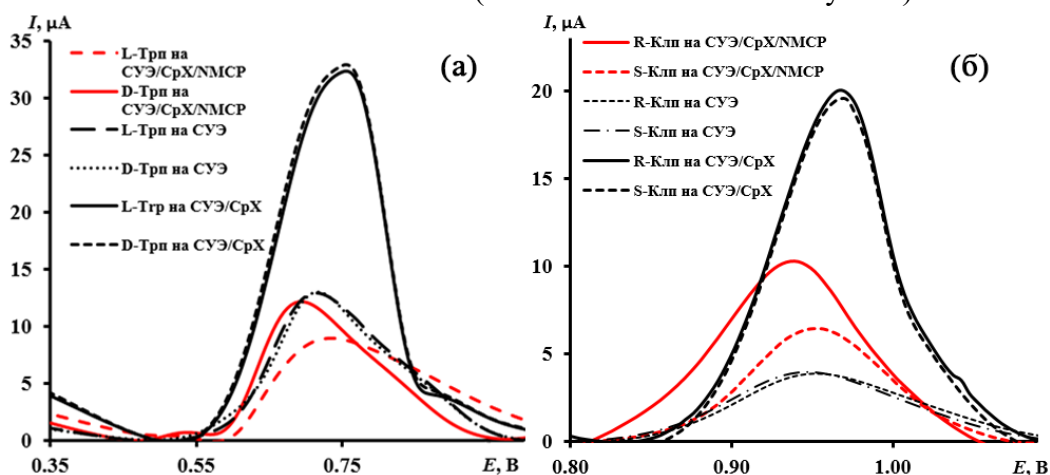


Рис. 1. ДИВ L- и D-Трп (а), R- и S-Клп (б) на СУЭ, СУЭ/СрХ, СУЭ/СрХ/NMCP

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169.

Литература

1. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Zagitova L. R., Nazyrov M. I., Berestova T. V. Voltammetric sensor system based on Cu(II) and Zn(II) amino acid complexes for recognition and determination of atenolol enantiomers // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839.
2. Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu. A., Zagitov V.V., Zilberg R.A., Kovyazin P.V., Parfenova L.V. Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА И УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**К.С. Напольский¹, И.В. Росляков¹, Е.О. Гордеева¹, А.П. Леонтьев¹,
С.В. Сотничук¹, С.Е. Кушнир¹, М.Е. Кузнецов¹, Н.В. Лысков²**

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

² ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

kirill@inorg.chem.msu.ru

Пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА), получаемые электрохимическим окислением металла в электролитах на основе различных кислот, широко используются в нанотехнологиях благодаря узкому распределению пор по размерам, возможности контролируемо варьировать диаметр пор в диапазоне от 10 до 500 нм, а также высокой термической и химической стабильности данного материала. Важной отличительной особенностью анодного оксида алюминия от анодных оксидов других вентильных металлов является возможность получения структур с высокоупорядоченным расположением пор. В докладе будут обобщены результаты исследований нашей научной группы про особенности роста и упорядочения структуры пористых плёнок анодного оксида алюминия.

Возможность получения плёнок АОА с высокоупорядоченной структурой в щавелевой кислоте была показана в далёком 1995 году [1]. Это послужило толчком к активному поиску режимов самоупорядочения структуры АОА. Однако на протяжении нескольких десятилетий поиск вёлся исключительно эмпирическим путём.

В настоящей работе предложены и успешно применены количественные методы анализа степени упорядочения структуры АОА. Для этой цели использован метод малоугловой дифракции рентгеновского излучения [2,3], а также статистический анализ данных растровой электронной микроскопии [4,5]. Полученные данные позволили обнаружить взаимосвязь между природой лимитирующей стадии и степенью упорядочения структуры АОА [6,7]. Показано, что плёнки с высокоупорядоченной структурой могут быть получены в кинетическом и диффузионном режимах роста.

Экспериментально продемонстрирована взаимосвязь между кристаллографической ориентацией зёрен алюминия и целым рядом параметров, включая скорость роста АОА, степень упорядочения пористой структуры, азимутальное направление рядов пор, направление роста пор [8-12]. Выявлено влияние состава электролита и его температуры на вышеперечисленные параметры [6,13].

Результаты работы открывают путь к целенаправленному поиску новых режимов самоупорядочения структуры АОА в произвольных электролитах, а также к контролируемому синтезу АОА с высокоупорядоченной структурой.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и РНФ.

Литература

1. Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*, 1995, vol. 268, p. 1466–1468.
2. Napolskii, K.S.; Roslyakov, I.V.; Eliseev, A.A.; Petukhov, A.V.; Byelov, D.V.; Grigoryeva, N.A.; Bouwman, W.G.; Lukashin, A.V.; Kvashnina, K.O.; Chumakov, A.P.;

- Grigoriev, S.V. Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study // *Journal of Applied Crystallography*, 2010, vol. 43, p. 531–538.
3. Roslyakov, I.V.; Eliseev, A.A.; Yakovenko, E.V.; Zabelin, A.V.; Napolskii, K.S. Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline metal substrates // *Journal of Applied Crystallography*, 2013, vol. 46, p. 1705–1710.
 4. Napolskii, K.S.; Roslyakov, I.V.; Romanchuk, A.Y.; Kapitanova, O.O.; Mankevich, A.S.; Lebedev, V.A.; Eliseev, A.A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium // *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, p. 11922–11926.
 5. Roslyakov, I.V.; Koshkodaev, D.S.; Eliseev, A.A.; Hermida-Merino, D.; Petukhov, A.V.; Napolskii, K.S. Crystallography-Induced Correlations in Pore Ordering of Anodic Alumina Films // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, p. 19698–19704.
 6. Roslyakov, I.V.; Gordeeva, E.O.; Napolskii, K.S. Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina // *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 241, p. 362–369.
 7. Gordeeva, E.O.; Roslyakov, I.V.; Napolskii, K.S. Aluminium anodizing in selenic acid: Electrochemical behaviour, porous structure, and ordering regimes // *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 307, p. 13–19.
 8. Napolskii, K.S.; Roslyakov, I.V.; Eliseev, A.A.; Byelov, D.V.; Petukhov, A.V.; Grigoryeva, N.A.; Bouwman, W.G.; Lukashin, A.V.; Chumakov, A.P.; Grigoriev, S.V. The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, p. 23726–23731.
 9. Roslyakov, I.V.; Koshkodaev, D.S.; Eliseev, A.A.; Hermida-Merino, D.; Ivanov, V.K.; Petukhov, A.V.; Napolskii, K.S. Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, p. 27511–27520.
 10. Roslyakov, I.V.; Chumakov, A.P.; Eliseev, A.A.; Leontiev, A.P.; Konovalov, O.V.; Napolskii, K.S. Evolution of Pore Ordering during Anodizing of Aluminum Single Crystals: In Situ Small-Angle X-ray Scattering Study // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, p. 9287–9295.
 11. Roslyakov, I.V.; Sotnichuk, S.V.; Kushnir, S.E.; Trusov, L.A.; Bozhev, I.V.; Napolskii, K.S. Pore Ordering in Anodic Aluminum Oxide: Interplay between the Pattern of Pore Nuclei and the Crystallographic Orientation of Aluminum // *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, 1417.
 12. Kushnir, S.E.; Kuznetsov, M.E.; Roslyakov, I.V.; Lyskov, N.V.; Napolskii, K.S. Mosaic of Anodic Alumina Inherited from Anodizing of Polycrystalline Substrate in Oxalic Acid // *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, 4406.
 13. Leontiev, A.P.; Roslyakov, I.V.; Napolskii, K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium // *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 319, pp. 88–94.

КРЕМНИЕВЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С УВЕЛИЧЕННОЙ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГОЁМКОСТЬЮ

А.И. Недолужко, Е.Н. Абрамова, Д.М. Вахрушева, А.М. Абакумов

Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Москва, Россия

a.nedoluzhko@skoltech.ru

Развитие аккумуляторных технологий подразумевает неуклонное повышение удельной энергоёмкости аккумуляторов. В настоящее время максимальной удельной энергоёмкостью (до 270 Втч/кг) среди коммерческих аккумуляторов обладают литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые продолжают совершенствоваться. Заметный прогресс в увеличении удельной энергоёмкости ЛИА в последнее десятилетие связан с разработкой и коммерциализацией новых электродных материалов и, в частности, материалов отрицательного электрода (анода) на основе кремния.

Анализ кремниевых анодных материалов, как доступных на рынке, так и применяющихся в современных коммерческих ЛИА, показывает, что их можно разделить на две группы:

- (1) материалы на основе нестехиометрического оксида кремния SiO_x ($x \sim 1$), синтезируются конденсацией смеси Si и SiO_2 из газовой фазы;
- (2) материалы на основе кремний-углеродных композитов Si-C, представляют собой наночастицы кремния, распределённые в углеродной матрице.

В ячейках против металлического лития на низких скоростях заряда-разряда (0.1С) материалы каждой из этих групп демонстрируют удельные ёмкости до 1800 мАч/г, кулоновскую эффективность первого цикла до 0.85-0.90 и ресурс до нескольких сотен циклов заряда-разряда. Однако, достаточно стабильных электродов необходимой толщины на основе коммерческих анодных кремниевых материалов получить не удаётся, поэтому в серийных аккумуляторах эти материалы используются не в чистом виде, а в качестве добавки в графитовые аноды, причём доля кремниевого материала в аноде невелика, примерно 5% по массе, что соответствует ~15% ёмкости анода.

Также продемонстрированы и ограниченно выпускаются ЛИА с анодами из чистого кремния, такие аккумуляторы обладают удельной энергоёмкостью до 450 Втч/кг. Для минимизации изменений объёма анода при обратимом литировании, кремний в таких электродах сформирован в виде волокон, ориентированных перпендикулярно поверхности электрода. Производство аккумуляторов с анодами из чистого кремния использует весьма дорогостоящие технологии, поэтому такие ЛИА не получили широкого распространения.

В нашей лаборатории методом магниотермического восстановления частиц SiO_2 получены композиты, представляющие собой смесь Si, SiO_2 и силикатов магния. В ячейках против металлического лития данные материалы демонстрируют удельную ёмкость 1150 мАч/г и кулоновскую эффективность первого цикла 0.85. Эти работы продолжаются.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 23-73-30003).

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА СПЕКТРОЛЕКТРОХИМИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОТРАЖАЮЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.А. Некрасов¹, О.Л. Грибкова¹, О.Д. Якобсон²

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

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

secp@elchem.ac.ru

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) является мощным инструментом для мониторинга структурных превращений в процессе электросинтеза и допирования/дедопирования электроактивных полимеров (ЭП). Однако лазерный луч, возбуждающий КР, проходит несколько границ раздела, где могут происходить процессы поглощения, преломления и отражения. Это: воздух/стекло (стенка спектроскопической ячейки); стекло/электролит; электролит/пленка ЭП; пленка ЭП/электрод (Рис. 1а).

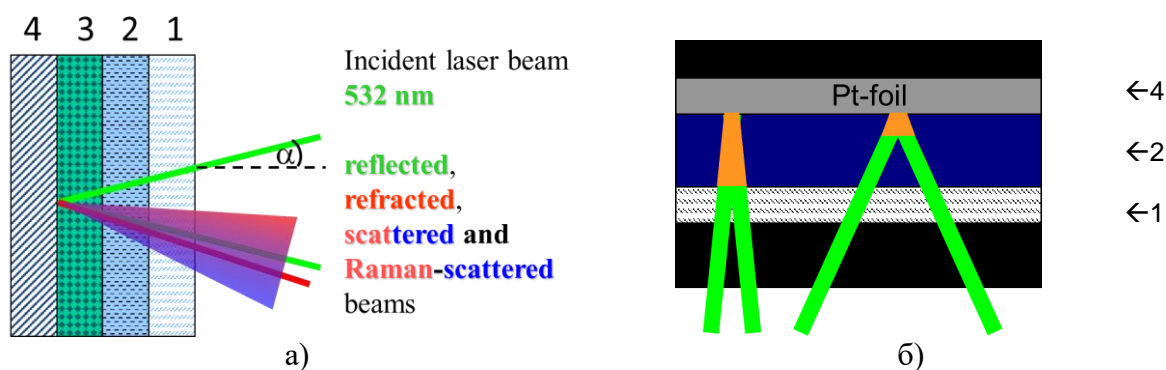


Рис.1. Схема прохождения луча лазера, возбуждающего КР, в спектроскопической ячейке (а) и удвоение экспозиции приэлектродного пространства лазерным лучом в зависимости от угла падения: 1 – стекло (стенка спектроскопической ячейки); 2 – электролит; 3 – пленка ЭП; 4 – отражающий электрод.

Примечательно, что пленка проводящего полимера изменяет свою толщину, поглощение и преломление в процессе электросинтеза и допирования/дедопирования. Кроме того, пленки проводящего полимера неоднородны и состоят из проводящих доменов, распределенных в непроводящей матрице, причем эти домены меняют свои размеры в процессе допирования/дедопирования. Все эти явления, а также материал электрода, длина волны лазерного возбуждения и явления резонанса КР, обусловленные специфическим поглощением полимера на длине волны лазера, влияют на форму *in situ* спектров комбинационного рассеяния света, а также зависят от угла падения лазерного луча на электрод. Кроме того, пленка ЭП и приэлектродное пространство электролита подвергаются возбуждению как падающим так отраженным лазерным лучом, причем степень суммирования интенсивности возбуждения увеличивается при уменьшении угла падения лазерного луча на электрод (Рис. 1б).

Эти явления исследованы на примере электросинтеза и окислительно-восстановительных превращений тонких (<200 нм) пленок полианилина (ПАНИ) и полипиррола (ППи) в водных электролитах. Использован оптоволоконный КР-

спектрометр в геометрии обратного рассеяния (180°), которая в последнее время используется в рамановских микроскопах. Эксперименты проводили при возбуждении полупроводниковым лазером 532 нм и использовании Pt-листа в качестве рабочего электрода в стандартной кварцевой спектрофотометрической кювете толщиной 2 см.

При исследовании электросинтеза ЭП начальный спектр Pt-электрода в растворе мономера обычно записывают в память спектрометра в качестве сигнала сравнения. Это приводит к тому, что по мере роста пленки полимера, поглощающего лазерное излучение наряду с появлением характеристических КР-полос ЭП в области $400\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдается рост отрицательного КР-сигнала в области $\sim 3440\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания О-Н в воде), как показано на Рис. 2.

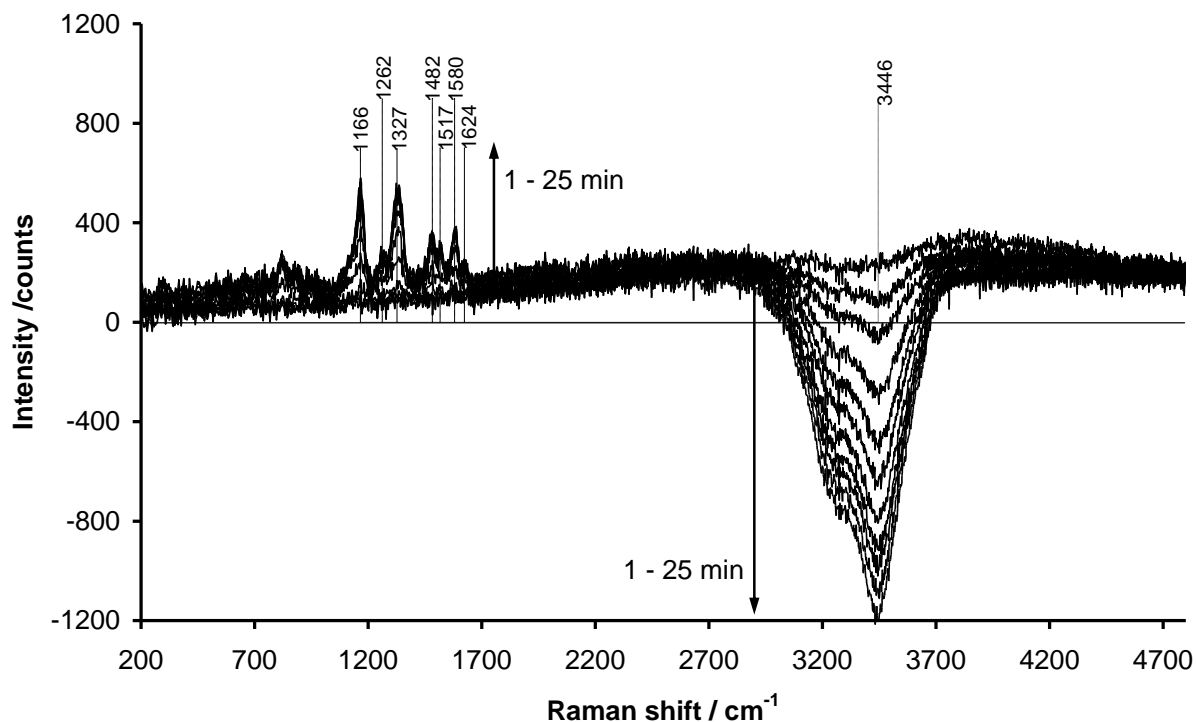


Рис. 2. Изменение КР-спектров Pt-электрода в ходе гальваностатического электросинтеза ПАНИ в водном растворе 0.1 М Ани 0.5М H_2SO_4 .

Рост отрицательного сигнала в области $\sim 3440\text{ см}^{-1}$ связан со снижением степени суммирования («удвоения») интенсивностей возбуждения за счет падающего и отраженного (ослабленного поглощением в пленке ЭП) лучей. Соответственно, аналогичные процессы влияют и на характеристические полосы ЭП в области $400\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, что приводит к искажению их интенсивностей и не позволяет адекватно проследить рост пленки в процессе электросинтеза. В каждый момент синтеза это искажение можно скомпенсировать, используя коэффициент, равный отношению амплитуды отрицательного КР-сигнала в области $\sim 3440\text{ см}^{-1}$, записанного в каждый момент синтеза, к амплитуде соответствующего ему положительного КР-сигнала, записанного до начала синтеза. На этот коэффициент необходимо поделить амплитуды каждой точки спектра, записанного в конкретный момент синтеза.

Аналогичное явление происходит при допировании/дедопировании ЭП, которое, в большинстве случаев, сопровождается электрохромным эффектом – изменением поглощения пленки ЭП на длине волны возбуждающего лазера. Адекватно проследить за изменением вкладов характеристических полос ЭП в этом случае можно также используя вышеописанную процедуру коррекции.

РАЗРАБОТКА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

nemudry@solid.nsc.ru

Нестехиометрические оксиды со структурой перовскита, имеющие смешанную кислородную и электронную проводимость (СКЭП) являются перспективными материалами для создания электродных материалов для твердооксидных топливных элементов ТОТЭ. [1]. Возможность использования СКЭП перовскитов в ТОТЭ накладывает серьезные требования к их функциональным свойствам: повышенная устойчивости в атмосфере, содержащей углекислый газ, отсутствие фазовых переходов, которые разрушают материалы в условиях эксплуатации и снижают подвижность кислорода, высокая кислородная и электронная проводимость. В качестве базовых составов для разработки новых катодных элементов в работе были выбраны СКЭП перовскиты $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), которые проявляют рекордные значения кислородной проводимости, однако в рабочих интервалах температур ТОТЭ имеют фазовые переходы «перовскит-браунмиллерит» (SCF) и «кубический-гексагональный перовскит» (BSCF), а также низкую стабильность в присутствии CO_2 .

Для целенаправленной модификации функциональных свойств СКЭП перовскитов необходимо учитывать их принадлежность к классу сегнетоэластиков. Отличительной особенностью сегнетоэластиков является потеря элементов точечной симметрии при фазовом переходе из высокотемпературной высокосимметричной фазы в низкотемпературную низкосимметричную фазу, что, согласно принципу Кюри, приводит к доменизации их кристаллической решетки (Рис.1), при этом домены могут менять ориентацию под действием внешней нагрузки. Доменная структура сегнетоэластиков во многом определяет их уникальные свойства.

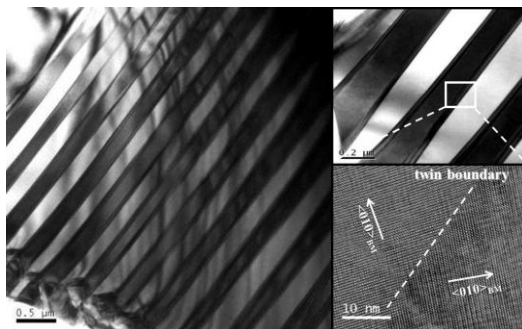


Рис. 1. Данные электронной микроскопии высокого разрешения, демонстрирующие регулярную доменную текстуру браунмиллерита (BM) $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$.

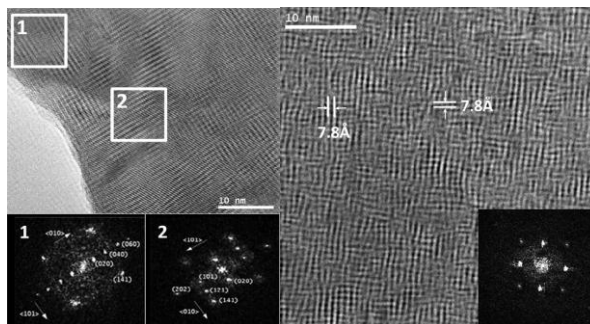


Рис. 2. Данные электронной микроскопии высокого разрешения и дифракционные картины, полученные БПФ, отмеченных областей для $\text{SrCo}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_{2.58}$ (слева) и $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{2.6}$ (справа), демонстрирующие образование наноразмерных 90-градусных двойников со структурой BM.

На рис. 1 показано образование 90° доменов при фазовом переходе «перовскит-браунмиллерит» для SCF и влияние допирования высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) на размер доменов (рис. 2). Замещение кобальта в B-

позиции на несколько процентов высокочарядными катионами приводит к уменьшению 90° двойников до наноразмеров, что сопровождается размытием фазового перехода и ростом кислородной проводимости (рис. 3) [2].

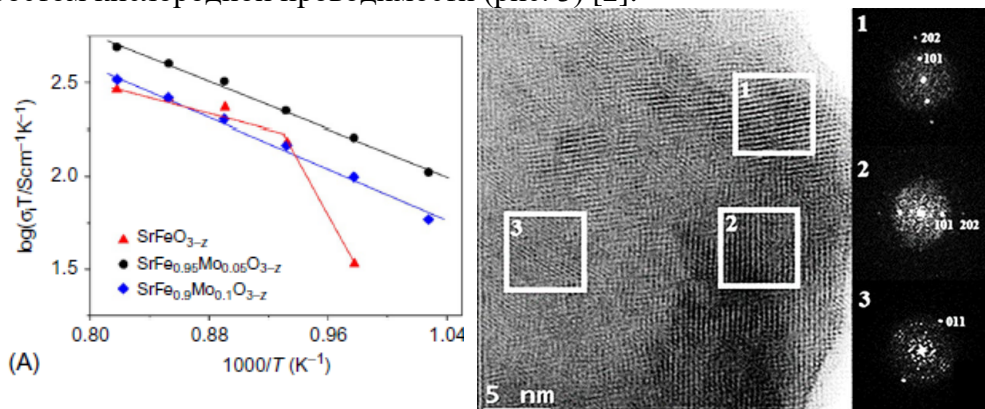


Рис. 3. Аррениусовская зависимость ионной (кислородной) проводимости в перовскитах $\text{SrFe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$.

Рис. 4. Данные электронной микроскопии для перовскита BSCFM5 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, ($x=0.05$), демонстрирующие наличие нано-размерных доменов со структурой двойного перовскита (1, 2) в матрице кубического перовскита (3).

Другим механизмом наноструктурирования СКЭП перовскитов при допировании является когерентное прорастание доменов со структурой двойного перовскита в матрице кубического перовскита (endotactic growth) (Рис. 4) за счет локального упорядочения в В-подрешетке. В обоих случаях формируется высокая плотность доменных границ, которые как было показано ранее [3], являются каналами облегченной диффузии оксид ионов.

В работе с помощью метода релаксации парциального давления кислорода [4] показано, что использование наноструктурированных СКЭП перовскитов с высокой плотностью доменных границ в качестве катодных материалов существенно повышает как равновесную скорость кислородного обмена на поверхности СКЭП перовскита R_0 , так и коэффициент объемной диффузии оксид ионов D_{chem} . Введение в В-позиции высокочарядных катионов Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) увеличивает их стабильность при низких $p\text{O}_2$ и в присутствии CO_2 из-за кислотных свойств допантов. Сравнительное исследование кинетики кислородного обмена наноструктурированных СКЭП перовскитов свидетельствует о более высоких скоростях поверхностного обмена R_0 относительно традиционных материалов, используемых в качестве катодных материалов для ТОТЭ. Микротрубчатые ТОТЭ, изготовленные с новыми катодными материалами, демонстрируют более высокую пиковую мощность.

Литература

1. G. Chen, A. Feldhoff, A. Weidenkaff et al., Roadmap for sustainable mixed ionic-electronic conducting membranes // Adv. Funct. Mater. 2022. 32. 2105702.
2. A.A. Markov, O.A. Savinskaya, M.V. Patrakeev, A.P. Nemudry et al. Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chemistry, 2009, v.182, p. 799.
3. A. Nemudry, E.L. Goldberg, M. Aguirre, M.Á. Alario-Franco. Electrochemical topotactic oxidation of nonstoichiometric perovskites at ambient temperature // Solid State Sciences, 2002, v. 4. p. 677.
4. Chizhik, S.A., Popov, M.P., Kovalev, I.V., Bychkov, S.F., Nemudry, A.P. Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite Chemical Engineering Journal. V.450, 137970. 2022.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ

С.И. Нефедкин, В.Д. Михневич, Я.В. Исаев, М.А. Климова

*Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250 г. Москва,
Красноказарменная, 14, Москва, Россия*

nefedkinsi@mpei.ru

Развитие энергетики в мире сегодня подчиняется требованиям повышения ее экологичности и сопровождается существенным изменением структуры генерации. Только установленная мощность ветровой генерации сегодня в мире уже в 4 раза превосходит всю генерацию РФ. Россия также развивает свою энергетику в русле повышения ее экологичности, но основной упор сделан на повышение доли использования природного газа, как наиболее дешевого и доступного и энергоносителя. Ветровая генерация также развивается путем создания сетевых ветропарков и ведущую роль здесь играет ГК «Росатом» (АО «НоваВинд»), который локализовал в РФ производство ВЭУ 2,5 МВт L 100 2.5MW по лицензии Lagerwey) [1, 2]. Вместе с тем, для РФ более актуально на наш взгляд использование ветрогенерации для децентрализованного энергоснабжения территорий, которые не охвачены централизованным энергоснабжением и на которой сегодня проживает около 20 млн. человек. Сегодня энергоснабжение здесь обеспечивается в основном за счет дизель-энергостанций и котельных, и привозного органического топлива.

Нами предложена схема автономного снабжения электрической и тепловой энергией потребителей в точках с высоким потенциалом ветровой энергии, которая экологична и не требует использования привозного органического топлива (рис 1) [3].

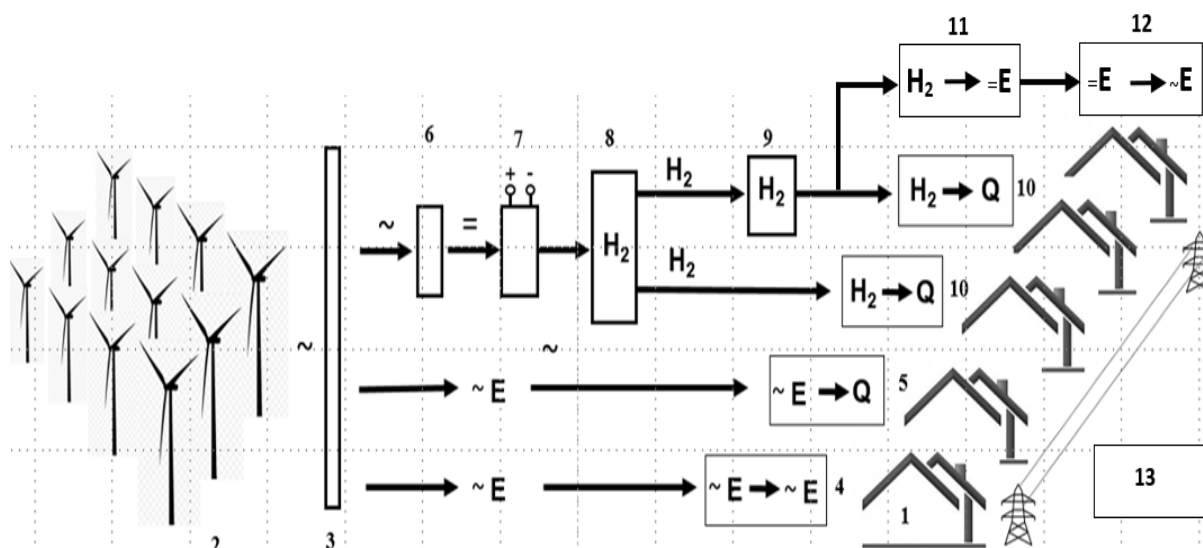


Рис. 1. Альтернативная схема энергоснабжения автономного объекта
 1 – потребитель; 2 – ветроэнергетический комплекс; 3 – система управления комплекса;
 4 – трансформатор; 5 – электрический бойлер; 6 – AC/DC преобразователь;
 7 – электролизер; 8 – газгольдер с водородом; 9 – система хранения водорода;
 10 – энергоустановка на топливных элементах; 11 – вода; 12 – инвертор;
 13 – система управления локальной сетью

Альтернативная схема содержит парк ветрогенераторов, размещенных локально в точках с высоким потенциалом ветра, которые обеспечивают электроснабжение даже в периоды слабого ветра. Для теплоснабжения потребителя весь избыток электроэнергии от ВЭУ идет на термоэлектрический нагрев воды в электробойлерах, а также на получение водорода методом электролиза воды, когда нет текущей потребности в тепловой энергии. Таким образом теплоснабжение в период дефицита тепловой энергии осуществляется за счет сжигания запасенного водорода в конденсационных водородных котлах. Для компенсации провалов в генерации ветроэнергетической установки предлагается использовать основное и резервное электроснабжение от энергоустановки на водородно-воздушных топливных элементах, которая потребляет электролизный водород за счет избытка электроэнергии от ВЭУ.

Как видно в данной схеме используются электрохимические преобразователи энергии – электролизеры и топливные элементы, а также система хранения водорода,

В работе приведены результаты расчетов альтернативной схемы для ряда автономных потребителей на Дальнем Востоке РФ с реальными графиками электрической и тепловой нагрузки, частности балансные расчеты генерации и потребления водорода в течение года, определены параметры электрохимических преобразователей энергии. На рис. 2 приведен вариант балансного расчета генерации (E^+) и потребления (E^-) энергии для схемы энергоснабжение села Новиково (Сахалин), которое обеспечивается парком из 18 ВЭУ Komai KWT 300.

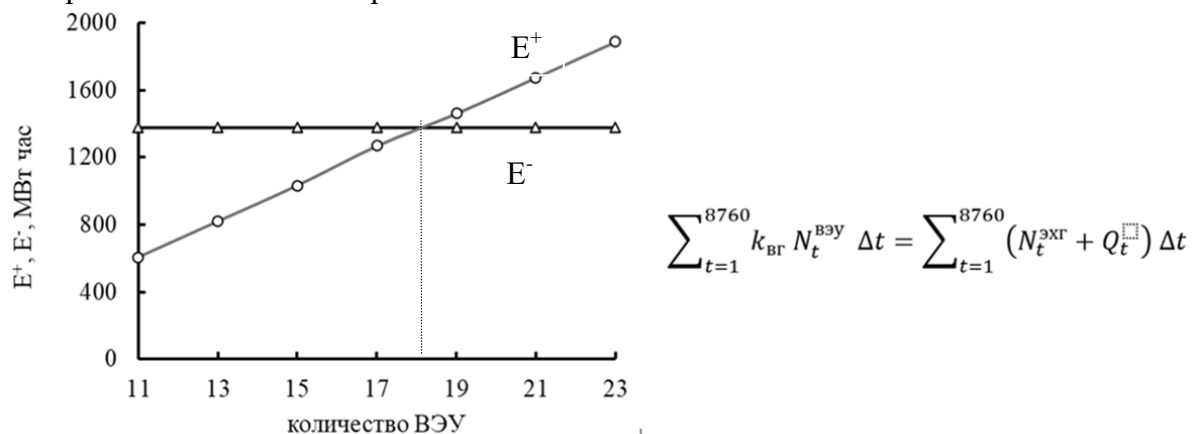


Рис. 2. Расчет количества ВЭУ из баланса генерируемой и потребляемой энергии

Для реализации данной схемы важны не только показатели энергоэффективности самих электрохимических преобразователей энергии. Также ветропотенциал в данной точке должен быть высоким, его внутригодовое распределение должно максимально совпадать с графиком тепловой нагрузки потребителя, а периоды слабого ветра в структуре ветропотенциала должны быть минимальны.

Литература

1. Нефедкин С.И. Автономные энергетические установки и системы. - Издательство МЭИ. 2018 г. – 218 с.
2. <https://novawind.ru/>
3. Нефедкин С.И., Барсуков А.О., Мозгова, М.И., Шичков М.С., Климова М.А. Автономное энергоснабжение с использованием ветроэнергетического комплекса и водородного аккумулирования энергии. Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2019;(16-18):12-26. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.16-18.12-26>

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ В РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова,
А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

neeketina@mail.ru

Высокотемпературные расплавы фторидных и хлоридных солей щелочных металлов перспективны для применения в жидкосолевых ядерных реакторах (ЖСР), но расплавы вызывают коррозию металлических конструкционных материалов, которая при длительной эксплуатации реакторной установки приведет к повреждениям, напрямую влияющим на срок службы материалов и безопасность работы оборудования.

Разработка эффективных методов предотвращения коррозии представляет большой интерес при выборе конструкционных материалов, используемых в ЖСР. Контроль значения окислительно-восстановительного потенциала в расплаве соли позволяет мониторить момент возникновения условий, благоприятствующих коррозии.

Для измерения окислительно-восстановительного потенциала в расплавах высокотемпературных галогенидных солей используют динамические электроды сравнения (ДЭС), в которых электрод формируют из наиболее электроположительного щелочного металла расплава этих солей путем подачи катодного импульса на проводящую подложку. Для фторидных расплавов таким химическим элементом является – калий, для хлоридных – литий.

Основным преимуществом ДЭС является простота конструкции, химическая и структурная устойчивость компонентов электродной сборки, что обеспечивает надежность работы измерительного устройства. Кроме того, данные электроды сравнения бездиафрагменные, что обуславливает перспективность их применения в высокоагрессивных галогенидных расплавах различного состава.

Для измерения окислительно-восстановительного потенциала в расплавленной соли LiF-NaF-KF разработан и запатентован [1] формируемый непосредственно в расплаве калиевый динамический электрод сравнения.

Если в хлоридных расплавах существует ряд электродов сравнения, применение которых возможно при электрохимических исследованиях, то использование динамических электродов сравнения, основанных на принципе выделения щелочного металла на устойчивой металлической подложке посредством кратковременных импульсов тока, является зачастую единственным возможным способом проведения электрохимических измерений во фторидных смесях типа LiF-NaF-KF.

Литература

1. Зайков Ю.П., Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Мушников П.Н., Борисов Г.В., Кузнецова А.В., Селиверстов К.Е., Дедюхин А.Е. Динамический электрод сравнения для измерения окислительно-восстановительного потенциала в расплаве соли LiF-NaF-KF, Пат. 216389 (Россия). 2022. [Zaikov Yu.P., Nikitina E.V., Karfidov E.A., Mushnikov P.N., Borisov G.V., Kuznetsova A.V., Seliverstov K.E., Dedyukhin A.E. Dynamic reference electrode for measuring the redox potential in a salt melt LiF-NaF-KF, Patent 216389 (Russia), 2022.]

ПЕРЕНОС ИОНОВ И ВОДЫ В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ, ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА НА РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ПОЛЯ ДАВЛЕНИЯ

В.В. Никоненко¹, Д.Ю. Бутыльский¹, С.А. Мареев¹, А.Г. Кислый¹, П.Ю. Апель², К.Г. Саббатовский³

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

² Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6, Россия

³ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, Россия

v_nikonenko@mail.ru

Трековые мембраны широко используются как фильтрационные мембраны в различных технологических процессах. Недавние исследования показали их перспективность для электробаромембранного разделения различных ионов одного знака заряда [1-3]. В таких процессах разделение происходит при одновременном наложении на мембрану электрического поля и поля давления (рис. 1). Потoki конкурирующих ионов хорошо описываются уравнением конвективной электродиффузии, учитывающим вклады электромиграции, диффузии и конвекции (обозначаются индексами *el*, *dif* и *conv*, соответственно):

$$j_k = j_k^{el} + j_k^{dif} + j_k^{conv} = \frac{i \vartheta_k^0}{z_k F} + c_k v^{conv} \gamma \quad (1)$$

где i – плотность тока (A/m^2), ϑ_k^0 , c_k и z_k – эффективное число переноса в мембране, концентрация и зарядовое число k -го иона, v^{conv} – средняя скорость конвекции (м/с), γ – пористость поверхности.

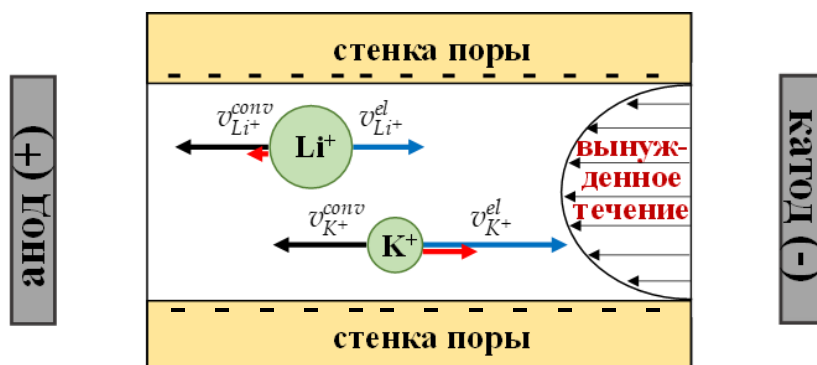


Рисунок 1. Схематичное представление составляющих потоков при электробаромембранном разделении ионов K^+ и Li^+

Эксперименты показывают, что сумма эффективных чисел переноса катионов в трековой мембране существенно больше суммы их чисел переноса в равновесном с мембраной растворе. Так, при разделении ионов K^+ и Li^+ потоки этих ионов, рассчитанные по уравнению (1) удовлетворительно согласуются с их экспериментальными значениями (рис. 2), если значения ϑ_k^0 взяты равными 0.65, 0.10 и

0.25 для ионов K^+ , Li^+ и Cl^- , соответственно. В то же время в разделяемом растворе (0.13 М KCl и 0.07 М $LiCl$) соответствующие числа переноса равны 0.43, 0.07 и 0.50.

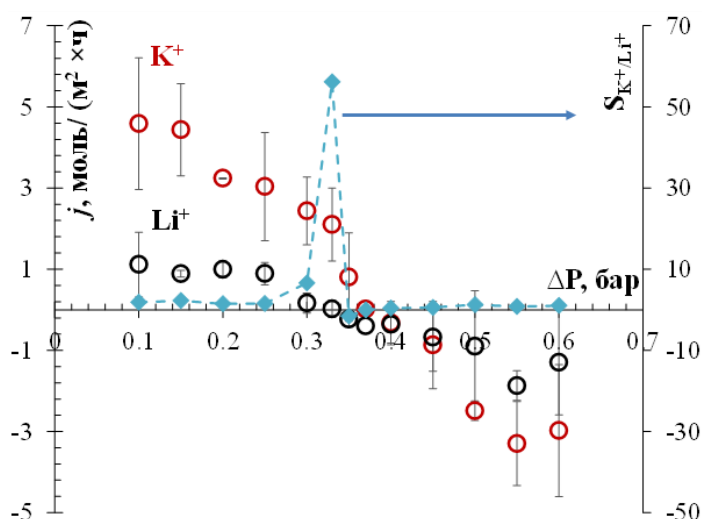


Рисунок 2. Плотности потоков ионов K^+ и Li^+ (круги) в зависимости от приложенного перепада давлений на трековой мембране #811 при постоянной разности потенциалов 0.5 В. Пунктирная линия - коэффициент селективной проницаемости, $S_{K^+/Li^+} = (j_{K^+} c_{Li^+}) / (c_{K^+} j_{Li^+})$. Раствор, прокачиваемый через камеры, примыкающие к трековой мембране, одинаков: 0.07М $LiCl$ + 0.13М KCl [3].

Высокие числа переноса катионов объясняются двумя причинами. Первое - наличием катионообменного рыхлого слоя толщиной несколько нанометров, который окружает пору в мембране. Эта особенность строения трековых мембран приводит к селективному переносу катионов под действием внешнего электрического поля. Второй причиной является электроосмотический поток объема раствора через поры. Он вызван электромиграционным переносом катионов, компенсирующим отрицательный заряд стенок пор. Поскольку этот поток усиливает электромиграционный перенос катионов, это приводит к росту $\beta_{K^+}^0$ и $\beta_{Li^+}^0$, а также к снижению $\beta_{Cl^-}^0$ по сравнению с внешним раствором.

Эффект усиления электромиграции за счет электроосмоса позволяет эффективно разделять ионы одного знака заряда с помощью трековых мембран при низких энергозатратах.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-19-00381, <https://rscf.ru/project/19-19-00381/>.

Литература

1. Tang, C.; Bondarenko, M.P.; Yaroshchuk, A.; Bruening, M.L. // J. Memb. Sci. 2021. vol. 638. p. 119684
2. Butylskii, D.Y.; Pismenskaya, N.D.; Apel, P.Y.; Sabbatovskiy, K.G.; Nikonenko, V.V. // J. Memb. Sci. 2021. vol. 635. p. 119449.
3. Butylskii, D.Y.; Dammak, L.; Larchet, C.; Pismenskaya, N.D.; Nikonenko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2023. vol. 92. p. RCR5074.

CHARGE CARRIER RECOMBINATION IN AMORPHOUS ORGANIC SEMICONDUCTORS

S.V. Novikov^{1,2}

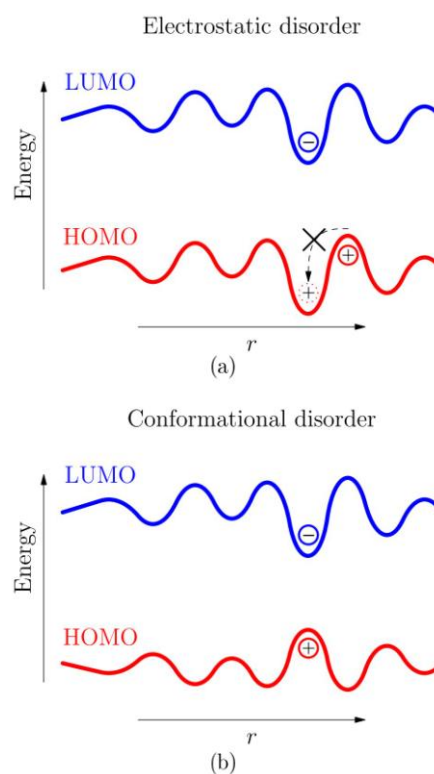
¹ *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Leninsky prosp. 31, Moscow 119071, Russia*

² *National Research University Higher School of Economics,
Myasnitskaya Ulitsa 20, Moscow 101000, Russia*

novikov@elchem.ac.ru

Electrochemical processes involving conducting organic materials (e.g., electrochemical synthesis of conducting polymers) are frequently accompanied by the bulk transport and recombination of electrons and holes. Properties of the recombination process are important for the proper understanding of the overall electrochemical behavior. Recombination of charge carriers in amorphous organic materials is still not fully understood. For example, it is unclear to what extent the recombination rate constant γ differs from the corresponding Langevin rate constant $\gamma_L = 4\pi e(\mu_p + \mu_n)/\varepsilon$, here $\mu_{n,p}$ are mobilities of electrons and holes and ε is the dielectric constant.

Recently we demonstrated that the most important reason for the deviation of γ from γ_L is the spatial correlation in the random energy landscape which is ubiquitous in organic materials [1, 2]. Energy landscape is arranged as a set of hills and valleys. If the energetic relaxation is over, then carriers are trapped at the bottom of valleys. When the carrier of the opposite sign is approaching, it interacts with other carrier by the Coulomb attraction and, additionally, is under the action of the random energy landscape, surrounding the trapped carrier. There is the principal difference between materials where the dominant part of the energetic disorder comes from electrostatic sources (dipoles and quadrupoles) [1] and materials where the disorder comes from the conformation fluctuations [2] (typical spatial profiles of HOMO and LUMO are shown in Figs. a, b). For materials with electrostatic disorder energy profiles of electrons and holes move in the opposite directions, a hill for the electron is a valley for the hole (Fig. a), while for the conformational disorder they quite frequently move in the same direction (Fig. b). First case leads to the additional effective repulsion between carriers (and in that case $\gamma < \gamma_L$), while the second one gives the additional attraction (and, hence, $\gamma > \gamma_L$). Calculation shows that the decrease of γ could be up to several orders of magnitude, while the increase of γ is typically rather moderate, about 50-100%. Such effects significantly influence the performance of electronic organic devices.



References

1. S.V. Novikov, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 22856.
2. S.V. Novikov, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 18854.

БЕНЗОТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИЕЙ САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8

А.С. Гнеденков, А.Д. Номеровский, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

*ФГУБН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г.
Владивосток, Россия*

nomerovskii.ad@outlook.com

Магний и его сплавы являются перспективными материалами для применения в различных областях промышленности (в т.ч. автомобильной, аэрокосмической, биомедицинской отрасли, электронике) [1]. Это вызвано тем, что магний и сплавы на его основе обладают низким удельным весом в сочетании с высокой удельной прочностью. Более того, продукты коррозии магниевых сплавов не наносят ущерба окружающей среде [2]. Тем не менее, поскольку магний является электрохимически активным металлом, то Mg-содержащие материалы подвержены интенсивной коррозии, что вызывает их быстрое разрушение.

В связи с этим возникает необходимость защищать магниевые сплавы от быстрого коррозионного разрушения [3] с целью увеличения срока эксплуатации. В случае биомедицинского применения данного материала важной задачей является возможность управления скоростью коррозионной деградации для создания биорезорбируемых имплантатов из магния. В настоящий момент существуют различные способы защиты магниевых сплавов от коррозии, включая легирование металла различными элементами и формирование функциональных защитных покрытий. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [4-6] позволяет создавать защитные керамикоподобные структуры на поверхности вентильных металлов, к которым относится магний. С помощью метода ПЭО происходит формирование пористого, развитого защитного слоя, который можно использовать для последующей модификации.

В данной работе предложен способ формирования функциональных защитных покрытий, содержащих слоистые двойные гидроксиды (СДГ) на поверхности базового ПЭО-слоя. Для обеспечения функции активной защиты материала от коррозионного воздействия полученные покрытия были обработаны ингибитором коррозии (бензотриазолом, БТА). Установлен состав, морфология и электрохимическое поведение в коррозионно-активной среде (рисунок 1) материала с защитными композиционными покрытиями.

Анализ полученных результатов позволил установить высокую антикоррозионную стойкость покрытия, полученного при формировании слоя СДГ с БТА на поверхности базового ПЭО-слоя (ПЭО-СДГ(БТА)). С использованием локальных сканирующих электрохимических методов показана функция самозалечивания ингибиторсодержащих покрытий.

Электрохимические измерения проведены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10148. Формирование покрытий и анализ состава поверхности выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130.

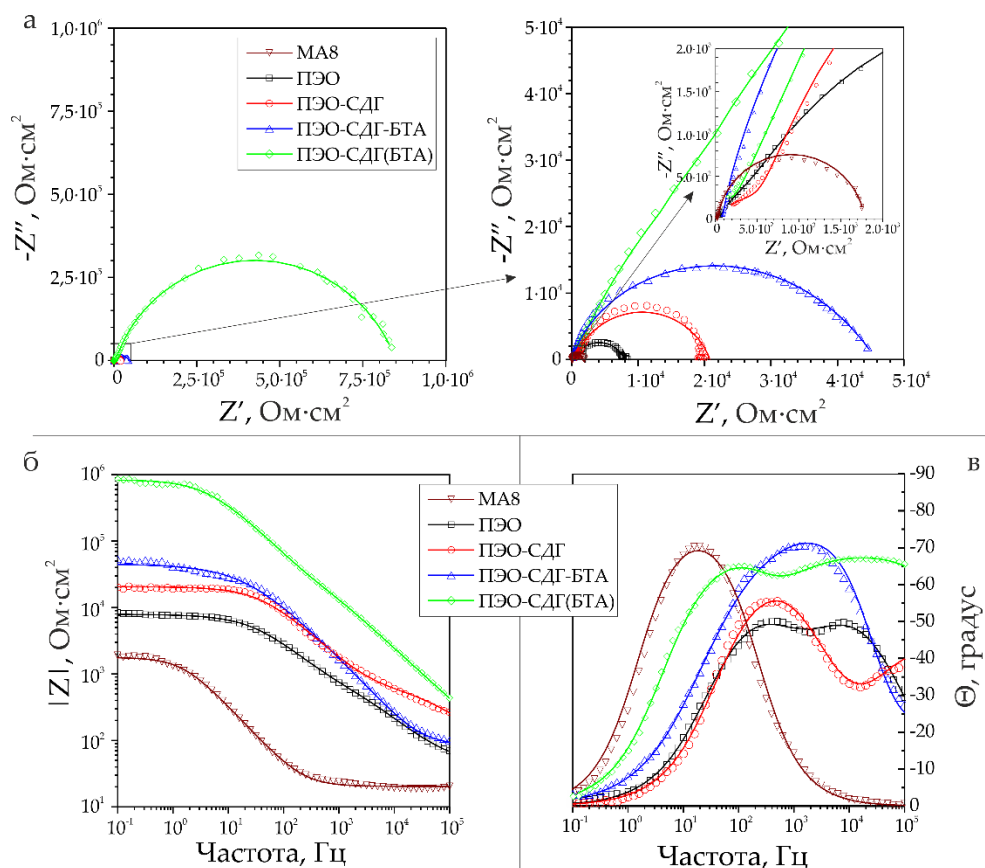


Рисунок 1. Импедансные спектры (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в)) образцов из сплава магния без покрытия (МА8) и с различными защитными слоями (ПЭО – образец с базовым ПЭО-покрытием; ПЭО-СДГ – образец ПЭО с дополнительным слоем из СДГ; ПЭО-СДГ-БТА – образец ПЭО-СДГ, обработанный БТА; ПЭО-СДГ(БТА) – образец ПЭО с дополнительным слоем из СДГ с добавкой БТА во время синтеза) после 1 ч выдержки в 3,5 масс. % NaCl

Литература

1. Yang, Y.; Xiong, X.; Chen, J.; Peng, X.; Chen, D.; Pan, F. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020 // *J. Magnes. Alloy*. 2021. Vol. 9, № 3. P. 705–747.
2. Wang, X.J.; Xu, D.K.; Wu, R.Z.; Chen, X.B.; Peng, Q.M.; Jin, L.; Xin, Y.C.; Zhang, Z.Q.; Liu, Y.; Chen, X.H.; Chen, G.; Deng, K.K.; Wang, H.Y. What is going on in magnesium alloys? // *J. Mater. Sci. Technol*. 2018. Vol. 34, № 2. P. 245–247.
3. Gnedenkova, A.S.; Filonina, V.S.; Sinebryukhov, S.L.; Gnedenkova, S.V. A Superior Corrosion Protection of Mg Alloy via Smart Nontoxic Hybrid Inhibitor-Containing Coatings // *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 6. P. 2538.
4. Gnedenkova, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Filonina, V.S.; Gnedenkova, S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // *J. Magnes. Alloy*. 2022. In press.
5. Gnedenkova, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Filonina, V.S.; Plekhova, N.G.; Gnedenkova, S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 10, № 12. P. 3589–3611.
6. Гнеденков, С.В., Синебрюхов, С.Л., Хрисанфова, О.А., Егоркин, В.С., Машталяр, Д.В., Сидорова, М.В., Гнеденков, А.С., Волкова, Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестник ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 35–46.

УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ДЕГРАДАЦИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

К.О. Паперж, В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация

kraperzh@yandex.ru

Электрокатализаторы являются одними из основных компонентов водородо-воздушных топливных элементов. Именно они значительно ускоряют токообразующие реакции – окисление водорода и восстановление кислорода (РВК) [1]. Катализаторы – наночастицы (НЧ) металлов, в основном платины и ее сплавов, которые закреплены и распределены по поверхности углеродного носителя. Функциональными параметрами катализаторов являются площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и устойчивость к деградации. Данные характеристики непосредственно зависят от структурно-морфологических особенностей катализатора, а именно размера, размерной и пространственной дисперсий наночастиц Pt по поверхности подложки [1, 2]. Поэтому разработка способов синтеза платиноуглеродных материалов с возможностью управления их морфологией и способов ее исследования в процессе зародышеобразования и роста НЧ, а также создание тестирования получаемых катализаторов являются актуальными задачами. В ходе синтеза на процессы нуклеации/роста НЧ платины влияют температура, pH, облучение и атмосфера реакционной среды, а также продолжительность их воздействия. Ультрафиолетовое излучение несет в себе энергию, способную увеличивать центры сорбции и нуклеации наночастиц платины на поверхности частиц носителя, а молекулы CO могут выступать в качестве ПАВ в процессе роста наночастиц [2]. Оба дополнительных воздействия оказывают существенное влияние на средний размер НЧ Pt платины и их размерное и пространственное распределения.

Жидкофазными методами синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без (F), под УФ облучением (F-UV) и в атмосфере CO (F-CO) были получены материалы с массовой долей платины около 20 % и средним размером наночастиц от 1.8 до 2.4 нм. Коммерческий аналог HiSPEC 3000 использовали в качестве образца сравнения. Разработанными *in situ* методами были исследованы процессы нуклеации/роста частиц, а также их размер и массовая доля. Оказалось, что при пропускании через реакционную смесь монооксид углерода нуклеация является гомогенной, а при облучении УФ – гетерогенная. Оценка пространственного распределения НЧ по поверхности носителя показала, что наибольшим числом агломератов и, следовательно, наименее равномерным распределением частиц характеризуются материалы F и HiSPEC3000.

Дополнительные воздействия ведут к уменьшению среднего размера НЧ и, как следствие, к повышению функциональных параметров по сравнению с катализаторами сравнения F и HiSPEC3000. ЭХАП полученных материалов на 30 % больше таковых коммерческого аналога. А их активность в РВК в 1.5 раза выше по сравнению с катализаторами F и HiSPEC3000.

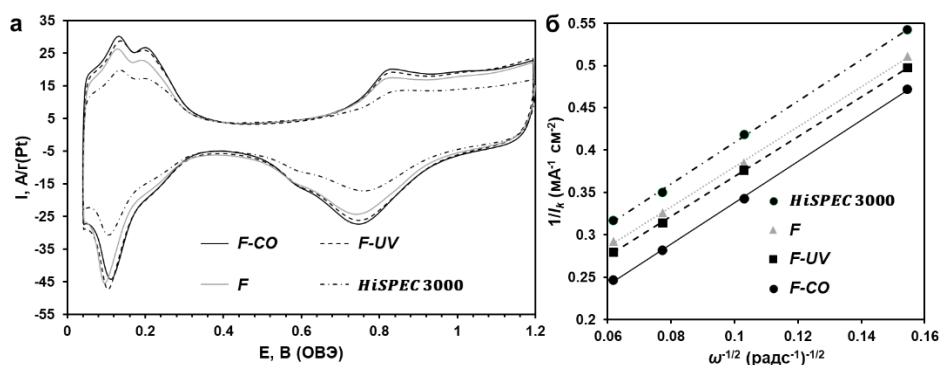


Рисунок 1. (а) Циклические вольтамперограммы катализаторов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М HClO₄, насыщенный Ag. (б) Зависимость Коутетского–Левича при E = 0.9 В относительно обратимого водородного электрода.

Стресс-тестирование в течение 20000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В вызвало двухкратную деградацию материалов F и HiSPEC3000. Остаточные характеристики синтезированных при «включении» дополнительных воздействий образцов F-UV и F-CO на 40 % больше таковых катализаторов сравнения.

Дополнительно в атмосфере монооксида углерода была получена серия Pt/C материалов, состоящая из 5 образцов с близким средним размером НЧ (2–2.6 нм), но разной массовой долей (20–40%). Пространственное распределение частиц по поверхности углеродного носителя также оказалось более равномерным, чем у коммерческого аналога. А с увеличением массовой доли в образцах, увеличивалась их устойчивость к деградации.

Таким образом, полученные платиноуглеродные катализаторы с равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя с массовой долей Pt от 20 до 40% являются перспективными для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной. А равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя компенсирует малый размер частиц и даже повышает стабильность катализатора.

Исследование выполнено в ЮФУ при финансовой поддержке РФФ (№ 23-79-00058).

Литература

1. Katsounaros, I.; Cherevko, S.; Zeradjanin, A.R.; Mayrhofer, K.J.J. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. vol. 53. p. 102-121.
2. Paperzh, K.; Alekseenko, A.; Danilenko, M.; Pankov, I.; Guterman, V. Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2022. vol. 5. p. 9530-9541.

АНОДЫ LI –ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ТИТАНА

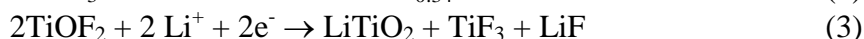
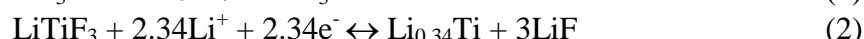
**А.В. Парфеньева, Е.В. Астрова, Г.В. Ли, В.П. Улин, М.А. Яговкина,
А.В. Нащекин, А.М. Румянцев**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

cheal@mail.ioffe.ru

Работа посвящена сравнительному исследованию электрохимического поведения электродов TiF_3 и TiOF_2 . Оба фторида демонстрируют реакцию конверсии при первом литировании и большие необратимые потери первого цикла.

На основе анализа зарядно-разрядных зависимостей предложены модели окислительно-восстановительных реакций с необратимой и обратимой частями. Они основаны на изменении окислительного состояния Ti и образовании промежуточных продуктов LiTiF_3 и LiTiO_2 в TiF_3 и TiOF_2 , соответственно.



Согласно нашим моделям, трифторид титана имеет обратимую емкость 600 mAh/g, TiOF_2 – 395 mAh/g. Среди преимуществ электродов – высокая скорость заряда. Показано, что оксифторид титана характеризуется длительным циклическим ресурсом, тогда как трифторид быстро деградирует.

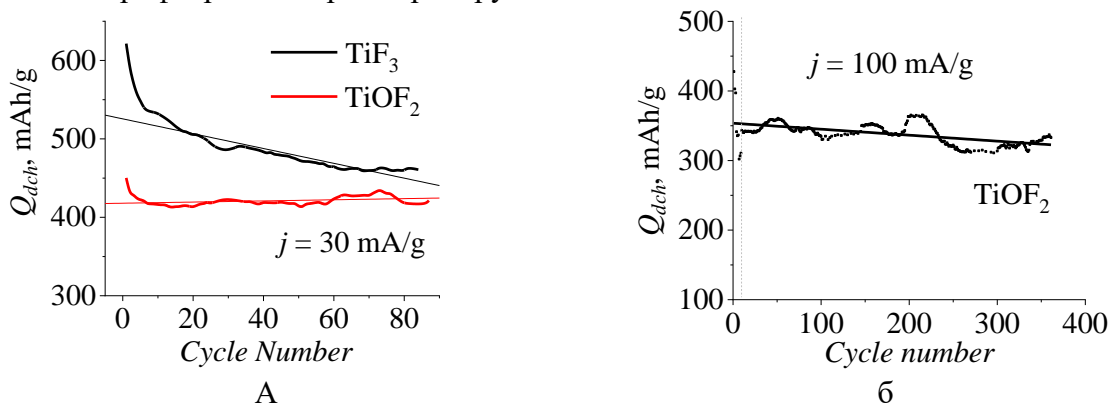


Рис. 1 Зависимость разрядной емкости электродов из трифторида и оксифторида титана от числа циклов в режиме $j = 30 \text{ mA/g}$ (а) и оксифторида титана в режиме $j=100 \text{ mA/g}$ (б).

Деградация TiF_3 связана с уменьшением активности фторидов титана и лития, образующихся при обратимом введении лития. Это происходит в результате постепенного увеличения размера наночастиц. Увеличение кристаллитов LiF было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями.

Коэффициент химической диффузии Li D определяли по данным ГИТТ. Показано, что D зависит от содержания Li (степени литирования) в электродах со средним значением $\sim 6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ для TiOF_2 и $\sim 4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ для TiF_3 .

Более высокая устойчивость к деградации электродов из TiOF_2 , по сравнению с TiF_3 , делает его более перспективным для практического применения.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ВАНАДИЯ В ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЯХ

Э.А. Петухова¹, О.И. Истакова¹, Е.А. Рубан^{1,2}, Д.В. Конев¹, А.А. Усенко¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

² *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

ea.petukhova@yandex.ru

Развитие технологий накопления энергии является неотъемлемой частью перехода к экологически чистой энергетике. В ближайшее десятилетие значительную долю рынка стационарных накопителей будут занимать вторичные электрохимические источники тока, в частности, ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ). ВПРБ обладают многими достоинствами в сравнении с перезаряжаемыми химическими источниками тока с твердым электроактивным компонентом. В число достоинств входят высокая эффективность заряда-разряда, длительный срок службы, гибкая конструкция модулей и относительно низкое воздействие на окружающую среду [1]. Однако, доля электролита в себестоимости батареи может достигать 50%. Хотя некоторые из ионов различных примесей в ванадиевом сырье не оказывают существенного влияния на характеристики ВПРБ, другие могут серьезно повлиять на стабильность электролита, производительность батареи, диапазон рабочих температур, электрохимическую кинетику [2]. Однако примесный состав сырья у разных производителей различен, а применяемые методы очистки ориентированы в основном на требования металлургии. Небольшое количество доступных в научной периодике данных о влиянии примесей указывают на то, что разработчики ВПРБ могут завышать необходимые требования по чистоте электролита, чтобы точно предотвратить возможное негативное влияние примесей на работу батареи. Таким образом, понимание природы влияния примесей, присутствующих в электролите, на характеристики ВПРБ очень важно для разработки и внедрения целевых методов очистки ванадиевого сырья от конкретных сопутствующих соединений, что существенно поспособствует снижению его стоимости и, следовательно, более широкой коммерциализации ВПРБ.

Для каждой примеси можно установить минимальную концентрацию, ниже которой ее негативное влияние на работу и эксплуатационные характеристики ВПРБ становится мало значимым. Эти пороговые концентрации для каждой примеси не были широко изучены в литературе и как мы полагаем, являются сильно заниженными по вышеуказанным причинам. Имеется несколько исследований по влиянию различных примесей на работу ВПРБ [3-5], но их данные ограничено применимы для решения практических задач по ряду причин. Большая часть имеющихся данных о воздействии примесей была получена только методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной модельной ячейке с неподвижным электродом, тогда как на практике ВПРБ функционируют в условиях принудительной конвекции. В основном в литературе исследовалась кинетика реакции VO^{2+}/VO_2^+ , а кинетика реакции V^{2+}/V^{3+} не изучена для многих примесей. Кроме того, в одном из самых подробных исследований влияния большого количества примесей [6] использовались хлоридные соли, но воздействие хлорид-ионов на электролит может быть значительным.

В настоящей работе использовался метод ВДЭ (вращающийся дисковый электрод) для изучения токов обмена как реакции VO^{2+}/VO_2^+ , так и реакции V^{2+}/V^{3+} в

присутствии примеси ионов железа (III) в виде сульфата в концентрации 10, 20 и 30 мМ, так как в неочищенном ванадиевом сырье крупных поставщиков по соединениям железа наблюдается наиболее существенное превышение.

Исследование влияния добавок железа на кинетику редокс-переходов ванадия модельных электролитах проводилось на поверхности стеклоуглеродного ВДЭ (предварительно подготовленного электрохимически) тремя методами: циклической вольтамперометрией в неподвижном растворе, стационарной вольтамперометрией для серии скоростей вращения электрода и методом спектроскопии электрохимического импеданса. Для обеих редокс пар (V^{2+}/V^{3+} и VO^{2+}/VO_2^+) все три метода реализованы в электролитах с высоким «рабочим» общим содержанием ванадия 1.6 М при эквивалентном соотношении окисленной и восстановленной форм.

Стационарные вольтамперограммы на стеклоуглеродном ВДЭ измерялись в диапазоне скоростей вращения электрода от 1000 до 6000 об/мин. Полученные стационарные вольтамперограммы обработаны с целью устранения вклада диффузионных ограничений для определения характеристик стадии переноса заряда. Величина поляризационного сопротивления при потенциале разомкнутой цепи определена также из годографов импеданса стеклоуглеродного электрода. Таким образом, усредняя полученные несколькими методами величины стандартной константы скорости электронного переноса для редокс-пар положительного (VO^{2+}/VO_2^+) и отрицательного (V^{2+}/V^{3+}) электрода, получили, что в отсутствие железа электронный перенос на отрицательном электроде в 2.2 раза медленнее такового на положительном ($1.8 \cdot 10^{-4}$ и $8.3 \cdot 10^{-5}$ см/с). Добавление сульфата железа (III) в количестве 30 мМ негативно сказывается на скорости обеих электродных реакций, замедляя электронный перенос VO^{2+}/VO_2^+ на 16, а V^{2+}/V^{3+} на 33% соответственно. Согласно этим данным, отрицательный электрод ВПРБ должен быть подвержен негативному влиянию примеси железа в два раза сильнее положительного.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием (Рег. № НИОКТР 122112100037-4).

Литература

1. Y. Chung, C. Noh, Y. Kwon, Role of borate functionalized carbon nanotube catalyst for the performance improvement of vanadium redox flow battery // J. Power Sources 2019. vol. 438, p. 227063
2. M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, A. Mousa, Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery-A review // Chem.Sus.Chem 2016. vol.9, p. 1521–1543
3. M. Ding, T. Liu, Y. Zhang, Z. Cai, Y. Yang, Y. Yuan, Effect of Fe (III) on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery // R. Soc. open sci. 2019 vol. 6, p. 181309
4. M. Pahlevaninezhad, M. Pahlevani, E.P.Roberts, Effects of aluminum, iron, and manganese sulfate impurities on the vanadium redox flow battery // J. of Power Sources 2022. vol. 529, p. 231271.
5. H. Fei, Z. Qiang, L.U.O. Chunhui, W. Guixin, Y.A.N. Kangping, L.U.O. Dongmei, Influence of Cr 3 + concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries // Chin. Sci. Bull. 2012, vol. 57, p. 4237-4243
6. J.H. Park, J.J. Park, H.J. Lee, B.S. Min, J.H. Yang, Influence of metal impurities or additives in the electrolyte of a vanadium redox flow battery // J. Electrochem. Soc. 2018. vol. 165, p. A1263–A1268

THEORETICAL INSIGHT INTO STABILIZATION OF THE PHASE BOUNDARY POTENTIAL OF POLYMERIC LIQUID JUNCTION-FREE REFERENCE ELECTRODES BASED ON LIPOPHILIC SALTS

Maria A. Peshkova, Andrey V. Kalinichev, Nadezhda V. Pokhvisheva

Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

m.peshkova@spbu.ru

In the field of electrochemical analysis, particular attention is paid to all-solid-state polymeric reference electrodes (SS-REs) [1]. The major requirement for SS-REs fabrication is solidification of the conventional liquid junction. For this purpose, various moderately and highly lipophilic organic electrolytes (*QB*) are introduced into the composition of the polymeric electrode membrane [1,2]. It is accepted, that the partition of the lipophilic ions between the aqueous and polymeric phases stabilizes the potential at the phase boundary [2]. However, this fact has never been theoretically confirmed. Moreover, the relationship between the interfacial potential at the electrode/solution interface and nature and concentration of *QB* has not been established thus far and their optimization is performed empirically.

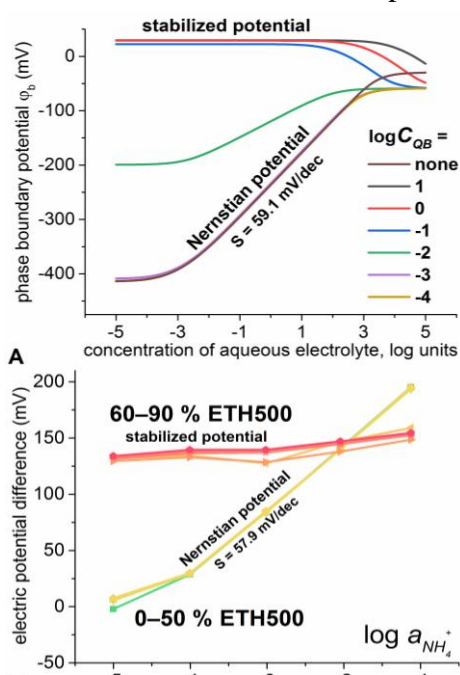


Fig. 1. Simulated (A) and experimental (B) response of the electrodes containing various amount of *QB* and fixed amount of *IR* (10^{-2} mol/kg) in the membrane, to the aqueous electrolyte concentration. A: phase boundary potential; B: potential difference vs. saturated Ag/AgCl electrode.

aqueous electrolyte concentrations (Fig. 1B).

In this work, we propose a theoretical model for explanation and quantification of the boundary potential stabilization phenomenon for the electrodes modified with organic electrolytes. The description is based on the equality of the electrochemical potentials of the charged species in the two phases and numerical solution of the system of mass balance and electroneutrality equations for all the species involved in the ion exchange and coextraction processes at the phase boundary. For the first time, it was theoretically proven that the partition of lipophilic ions of *QB* electrolyte stabilizes the interfacial potential (Fig. 1A). The efficiency of stabilization depends on the closeness of the partition coefficients of the *QB* ions. *QB* concentration of 0.1 mol/kg in the polymeric phase was found to be enough for providing stable electrode potential in a broad range of aqueous electrolyte concentrations. Surprisingly, the addition of low amount of a cation exchanger (*IR*) along with the *QB* is beneficial for creating polymeric REs based on lipophilic salts. The model results were verified experimentally with polyvinylchloride membranes containing both *IR* (potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate) and *QB* (tetradodecylammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borate), the latter varied from 0 to 90 mol.% of the overall organic salt concentration in the membrane. (Fig. 1B). A good agreement between the measured electrode response and the theoretical results was observed in a broad range of

References

1. A. Michalska. // *Electroanalysis*. 2012. 24. P. 1253.
2. E. Lindner, M. Guzinski, T.A. Khan, B.D. Pendley. // *ACS Sensors*. 2019. Vol. 4. P. 549.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ЙОДИД-ИОНОВ

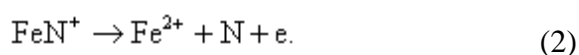
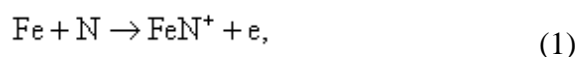
М.А. Плетнев

ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия

pletnev@list.ru

Большое число публикаций посвящено изучению анодного растворения железа в присутствии галогенид-ионов, однако изучение этого явления продолжается до сих пор. Для понимания механизма влияния компонентов электролита, в том числе и галогенид-ионов, необходимо прежде всего определить закономерности тех процессов, которые лежат в основе анодного растворения металлов в кислых средах [1].

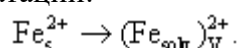
Принятый в литературе способ интерпретации данных по анодному растворению железа после первых работ А.Н. Фрумкина и сотр. [2] заключается в составлении схемы, предусматривающей адсорбцию нуклеофильных частиц N (воды, анионов фона, молекул или ионов ингибиторов) и их участие в стадиях последовательного отрыва одного электрона в каждой электрохимической стадии



Кинетическое уравнение, с учетом того, что стадии (1) и (2) относятся к атомам металлов на «активных центрах» поверхности и подчиняются закономерностям теории замедленного разряда. Однако детальные исследования реакций электровосстановления ионов металлов и растворения показали, что в акте восстановления (окисления) поверхностного атома металла переноса электронов на межфазной границе не происходит. Поэтому допущение об образовании однозарядных ионов металла по схеме типа (1) в процессе окисления-восстановления не имеет достаточного физико-химического обоснования [3].

Дело в том, что каждый из атомов в кристаллической решетке является ион-атомом, передавшим один или несколько электронов в кооперативную электронную подсистему, поэтому при анодной поляризации окисляется не отдельный атом, а анод в целом как кооперативная электронная система. С учетом того, что от металлической матрицы наиболее легко отрываются ионы, находящиеся на поверхности металла в полукристаллических положениях (кинках), а время жизни иона в кинке существенно меньше времени адсорбции нуклеофильной частицы (молекулы воды или аниона), Г.В. Халдеевым [4], Р.М. Лазоренко-Маневичем и сотр.[5] было допущено, что эти частицы не принимают участия в элементарных стадиях анодного процесса.

При этом переноса электронов между покидающим поверхность металла ион-атомом не происходит [3]. Собственно разрядом (актом деполяризации анода как кооперативной системы с принудительно заниженным потенциалом уровня Ферми) является вхождение в поверхностный слой электролита иона железа уже в состоянии сольватации:



(3) Поэтому, аналогично тому, как термин “замедленный разряд” для находящейся в объеме электролита частицы деполяризатора подразумевает интегральный процесс ее разряда-ионизации, наиболее

медленной стадией которого является реорганизация растворителя, деполяризация анодно поляризованного растворяющегося электрода имеет интегральный характер, включая собственно транспорт вещества (и заряда, в случае иона) с его сольватацией/десольватацией, деполяризация анодно поляризованного растворяющегося электрода имеет интегральный характер, включая собственно транспорт вещества (и заряда, в случае иона) с его сольватацией/десольватацией (следовательно, и реорганизацией растворителя) в приэлектродной области.

В обзоре [6] показано, что ингибиторы кислотной коррозии различной природы - галогенид-ионы, азотсодержащие и серосодержащие соединения, а также «зеленые» ингибиторы различного состава – десорбируются при анодной поляризации в одинаковом интервале потенциалов. Все перечисленные ингибиторы способны адсорбироваться на поверхности металла за счет химических сил, как иодид-ионы, СО и фенилтиомочевина.

Снижение плотности поверхностных электронных состояний с увеличением анодной поляризации может приводить при достаточно больших анодных перенапряжениях к полной делокализации атомов первых поверхностных слоев кристаллов, контактирующих с жидкой фазой. Возникает особое структурно неупорядоченное квазижидкое состояние этого слоя с ближним порядком, характерным для двумерного адсорбционного слоя в электролите. При электровосстановлении металлов на одной из стадий была обнаружена жидкая быстро кристаллизующаяся фаза металла. В условиях образования двумерной квазижидкой фазы с поверхности металла десорбция любых ингибиторов происходит независимо от их химической природы. С учетом изложенного можно считать, что использование в качестве ингибиторов электронодонорных частиц приводит к тому, что адсорбированные на металле нуклеофильные молекулы (ионы): повышают электронную плотность на уровне Ферми, тем самым снижая поляризацию анода; тормозят движение ступеней растворения; изменяют подвижность и концентрацию молекул воды в приэлектродном слое; способствуют реконструкции поверхностного слоя атомов металла, что приводит к изменению работы выхода и тока обмена. Таким образом, изучение механизма действия ингибиторов кислотной коррозии, в частности, йодид-ионов, позволяет глубже изучить физикохимию собственно электрохимических процессов анодного растворения металла.

Литература

1. Ткаленко, Д. А., Вишневская, Ю. П., Бык, М. В., Присяжный, В. Д. Влияние галогенидных ионов на электрохимические и коррозионные свойства железа в кислых электролитах // Доклады национальной академии наук Украины, 2010, № 2, С. 154-159.
2. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. Kinetics of electrode processes on the iron electrode// Disc. Faraday Soc. 1947. V.1. P.259.
3. Gileadi, E. Time-Resolved Kinetics of Electrode Reactions// ECS Transactions, 2006,1, no. 6, P. 3-15. Doi 10.1149/1.2214470.
4. Халдеев, Г.В. Структурная коррозия металлов. Пермь: Изд-во Пермского ун-та., 473 с.
5. Лазоренко-Маневич, Р.М., Соколова, Л.А. Роль адсорбции воды и кислорода в механизме активного растворения железа и формировании структуры поверхности.// Электрохимия. 1998. Т.34. № 9. С.933.
6. Pletnev, M.A. Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, 9, no. 3, 842– 866. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-4.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕНЕРАТИВНО-СОСТЯЗАТЕЛЬНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

А.Г. Попов¹, Н.А. Мозговой², С.А. Ульянов³

¹ *Московский Физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация*

² *Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики» имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация*

³ *Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики» имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация*

Popov.AG@phystech.edu

Последние успехи в машинном обучении ускорили развитие основанных на данных способов определения состояния литий-ионных аккумуляторов [1]. Так для улучшения существующего метода контроля состояния химических источников тока при помощи анализа флуктуаций их напряжения [2] стали применяться нейронные сети [3]. Как известно, эффективность применения машинного обучения напрямую зависит от количества доступных данных [1]. В случае метода контроля состояния источников тока по их электрохимическим шумам объем доступных данных ограничивают высокие требования к точности измерительного оборудования [4] и условиям постановки эксперимента. Поскольку значимая часть информации содержится в статистических и спектральных характеристиках флуктуаций сигнала, то обычные способы увеличения обучающего набора данных (аугментации) за счет добавления случайных помех и применения аффинных преобразований малоэффективны. Существующие модели электрохимических шумов не в полной мере учитывают широкий диапазон эксплуатационных характеристик и внутренних параметров элементов. Для увеличения числа доступной для обучения нейронных сетей информации без проведения дополнительных натуральных экспериментов необходимо создать новый алгоритм для генерации данных и моделирования поведения источников тока.

Мы предлагаем новый подход к моделированию поведения источников тока, основанный на применении генеративно-состязательной нейронной сети (так называемой GAN – generative adversarial network). Данный тип алгоритмов, впервые предложенных в работе [5], заключается в соревновании двух нейронных сетей – генератора и дискриминатора. Сеть-генератор обучается создавать синтетические данные, неотличимые от реальных, сеть-дискриминатор же – отличать сгенерированные данные от экспериментальных. Обучение созданной сети-генератора проводилось на наборе данных о напряжении и шумах литий-ионных аккумуляторов типа 18650 производства АО «Энергия» при их циклировании. Использовались экспериментально полученные в работе [3] данные о следующих типах аккумуляторов:

- АС1 - АО «Энергия» ЛИЦ 18650 3.0 Ач (INR 19/66);
- АС2 - АО «Энергия» ЛИЦ 18650 1.5 Ач (INR 19/66);
- АС3 - АО «Энергия» ЛИЦ 18650 2.2 Ач (ICR 19/66).

Применение методов глубокого обучения и слоёв с долгой краткосрочной памятью (так называемых LSTM, Long Short-term Memory слоёв, позволяющих избежать взрывного роста градиентов при обучении) позволило увеличить

стабильность тренировки нейронной сети. Общий вид архитектуры генератора и дискриминатора приведен на рис. 1.

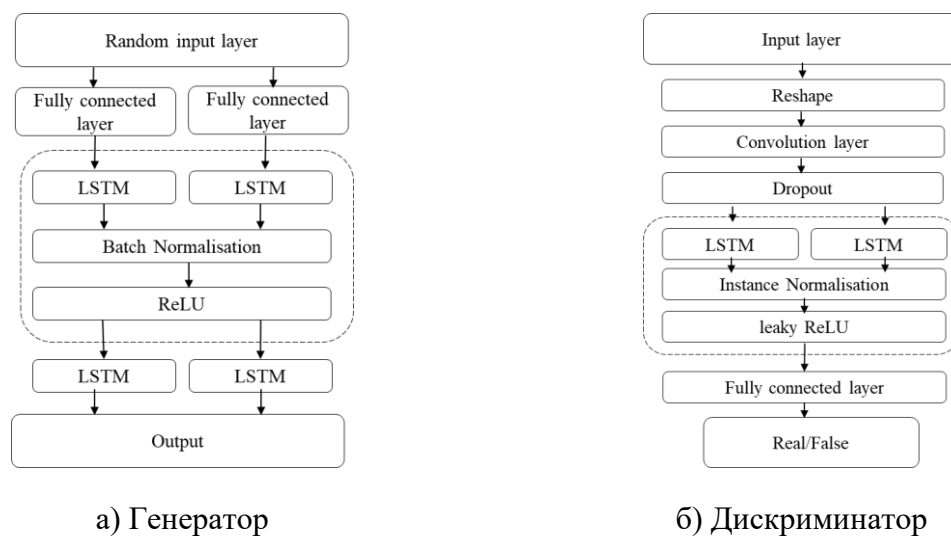


Рисунок 1. Архитектура GAN-сети

Как показали проведенные исследования, предложенный алгоритм позволяет создавать новые синтетические данные, сохраняющие характерные спектральные и статистические характеристики флуктуаций напряжения литий-ионных источников тока. Полученные данные о напряжении размечались и характеризовались по степени заряда при помощи третьего модуля – глубокой сверточной нейронной сети с LSTM-слоями.

Использование GAN-архитектуры позволилократно увеличить размеры наборов данных для обучения нейронных сетей для определения зарядового состояния и остаточной емкости источников тока, что позволило улучшить точность предложенного в [3] метода в среднем на 17% без проведения дополнительных экспериментов. Дальнейший анализ динамики весовых коэффициентов сети-генератора позволит глубже понять закономерности в поведении шумов химических источников тока и улучшить существующие методы контроля аккумуляторов, в том числе основанные на гибридных техниках и фильтрах Калмана.

Литература

1. Wong, K.L.; Chou, K.S.; Tse, R.; Tang, S.-K.; Pau, G. A Novel Fusion Approach Consisting of GAN and State-of-Charge Estimator for Synthetic Battery Operation Data Generation. *Electronics* 2023, 12, 657. <https://doi.org/10.3390/electronics12030657>
2. Астафьев, Е. А. Измерение и анализ электрохимических шумов литий-ионного аккумулятора / Е. А. Астафьев // *Электрохимия*. – 2019. – №. 55. – С. 654-662.
3. А. Г. Попов, Н. А. Мозговой, Г. Н. Сущеня, В. А. Пиджаков, С. А. Ульянов Применение методов глубокого обучения для анализа флуктуаций напряжения литиевых источников тока // *Труды МФТИ*. — 2023. — Т. 50, № 2.
4. Астафьев, Е. А. Малошумящий широкополосный прибор для измерения электрохимических шумов химических источников тока / Е. А. Астафьев // *Приборы и техника эксперимента*. – 2019. – №. 1. – С. 141-142.
5. Goodfellow, I.J.; Pouget-Abadie, J.; Mirza, M.; Xu, B.; Warde-Farley, D.; Ozair, S.; Courville, A.; Bengio, Y. Generative Adversarial Networks. *arXiv* 2014, arXiv:1406.2661.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА РЕГИСТРАЦИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДНК-АНТРАЦИКЛИН С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.В. Порфирьева, А.И. Гойда, Г.А. Евтюгин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Российская Федерация

porfireva-a@inbox.ru

Разработка и внедрение в широкую практику электрохимических биосенсорных устройств для медицинской диагностики, пищевой промышленности и эколого-аналитического мониторинга требует создания новых электроактивных модифицирующих покрытий для улучшения операционных и аналитических характеристик сенсоров. Электрополимеризация как один из перспективных методов модификации зачастую ограничена низкой растворимостью мономеров в водных средах. Для повышения растворимости мономеров и исключения органических растворителей в последнее время получили распространение глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – жидкие смеси доноров и акцепторов водородных связей. ГЭР нетоксичны, негорючи, нелетучи, биоразлагаемы и обладают низкой стоимостью.

Нами проведено сравнение электрохимических характеристик электрополимеризованных покрытий на основе фенотиозиновых, акридиновых, феназиновых и феноксазиновых красителей, синтезированных из водных сред и ГЭР на печатных углеродсодержащих электродах (ПУЭ) и охарактеризовано влияние реакционной среды на свойства получаемых полимеров. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, подтвердили различия в морфологических характеристиках полученных электрополимеризованных слоев. Получаемые путем многократного сканирования потенциала пленки несли положительный заряд и сохраняли способность к электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженной двухцепочечной спиралью ДНК как модельного биорецептора на антрациклиновые препараты - интеркаляторы.

Разработаны два электрохимических ДНК-сенсора: на основе полиитионина, полученного из ГЭР состава лимонная кислота : глюкоза : вода (1:1:6), и на основе поли(Азура С), синтезированного из релина. ДНК наносили капельным способом с 20 минутным инкубированием. В ДНК-сенсоре на основе полиитионина использовали ДНК молок лосося, на основе поли(Азура С) - ДНК тимуса теленка. Импедиметрический ДНК-сенсор на основе полиитионина был использован для определения эпирубицина по изменению сопротивления переноса заряда в поверхностном слое в диапазоне концентраций аналита от 1.0 до 100 мкМ с пределом обнаружения 300 нМ. Вольтамперометрический ДНК-сенсор на основе поли(Азура С) использовали для определения валрубицина в диапазоне концентраций 3 мкМ - 1 мМ (предел обнаружения 3 мкМ). При контакте с аналитом происходило согласованное снижение катодного тока пика, отнесенного к полимерной форме поли(Азура С), и увеличение катодного тока пика восстановления валрубицина, накапливаемого в поверхностном слое сенсора. Это позволило дополнительно повысить надежность определения препарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00163).

ХЛОРИРОВАНИЕ СПЛАВОВ U - Ru - Rh - Pd ХЛОРИДОМ СВИНЦА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

А.М. Потапов, К.Р. Каримов, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

A.Potapov_50@mail.ru

По данным монографии [1] в настоящее время в мире накоплено порядка 370 тыс. тонн облученного ядерного топлива. Из них в России около 25 тыс. т. Некоторые страны (США) на настоящем этапе не ставят себе цели перерабатывать отработавшее ядерное топливо (ОЯТ). В других странах (Россия, Франция) отработавшее топливо перерабатывают. В настоящее время переработка ОЯТ ведётся только методами гидрометаллургии, которые не лишены существенных недостатков [1]. В России ставятся цели минимизировать количество высокоактивных отходов, создать способ переработки с минимальным временем выдержки облучённого топлива [2]. Для этого разрабатывается пирохимический способ переработки ОЯТ, основанный на использовании расплавленных солей в качестве рабочей среды. Расплавленные соли, в отличие от водных и органических сред, не подвержены радиолизу и могут быть использованы для переработки высокоактивных отходов.

Целью настоящей работы является разработка способа извлечения урана и других актинидов из анодных остатков (сплавов актинидов с благородными металлами (БМ)), образующихся на одной из стадий пирохимической переработки ОЯТ.

Термодинамическое моделирование

При хлорировании реальных анодных остатков будут протекать реакции:

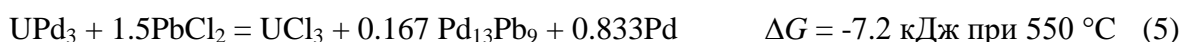


Экспериментальная проверка была выполнена только со сплавом урана, но равновесные потенциалы остальных актинидов отрицательнее урана, см. таблицу 1, поэтому они будут хлорироваться раньше урана. На это же указывают изменения энергии Гиббса при протекании реакций (1) – (3).

Таблица 1. Условные стандартные потенциалы некоторых актинидов в расплавленной эвтектике LiCl-KCl относительно хлорного электрода сравнения при 550 °С

	U^{3+}/U [3]	Np^{3+}/Np [3]	Pu^{3+}/Pu [3]	Am^{2+}/Am [4]	Cm^{3+}/Cm [5]
E^*, V	-2.422	-2.667	-2.672	-2.866	-2.834

Благородные металлы могут быть как растворены в уране, так и находиться в нём в составе интерметаллидов - URu₃, URh₃, UPd₃. Самый прочный из них UPd₃. Он растворяется за счёт образования сплавов палладия с образующимся свинцом:



Вывод. По данным термодинамического моделирования возможно полное хлорирование сплавов U-БМ хлоридом свинца.

Эксперимент

В расплавленную эвтектику LiCl-KCl был погружён сплав U(86.7 вес.%) - Ru, Rh, Pd. В этот расплав порциями по 1/10 от стехиометрически необходимого, добавляли PbCl₂. После каждой добавки потенциал резко сдвигался в положительную

сторону (в сторону потенциала Pb^{2+}/Pb) и медленно возвращался к равновесному значению, каждый раз более положительному. На рисунке 1 показаны равновесные потенциалы сплава и индифферентного электродов.

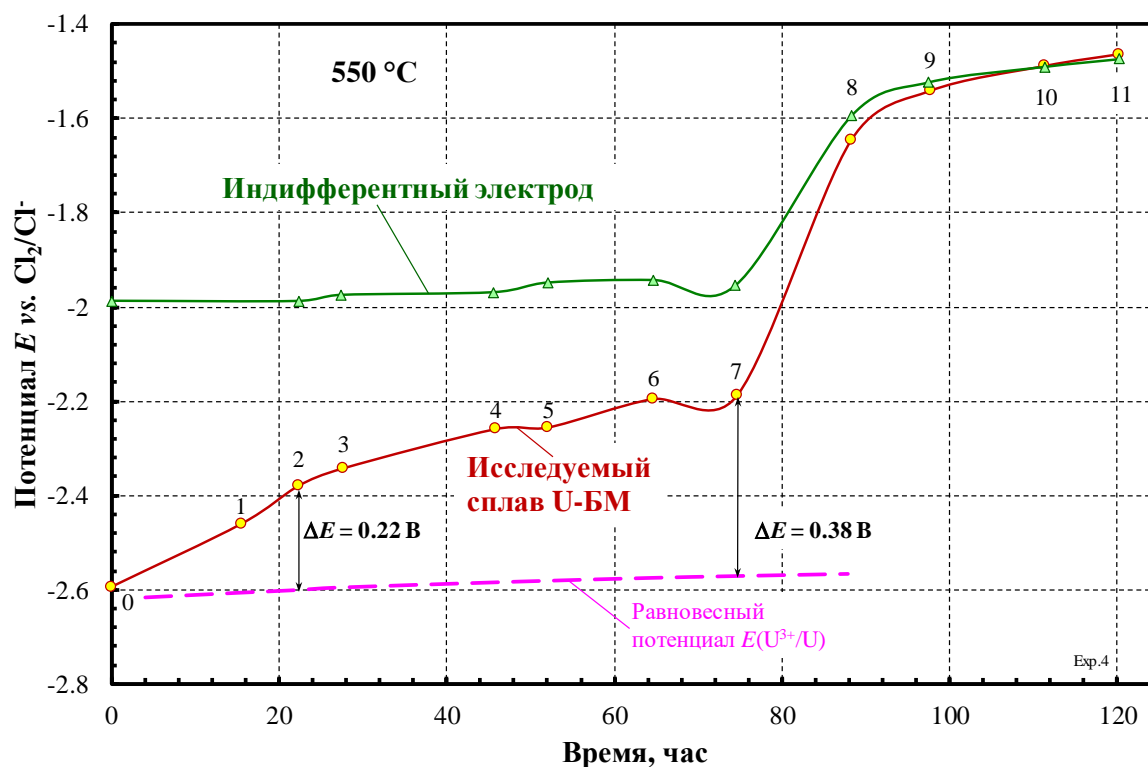


Рисунок 1. Потенциалы сплава и индифферентного электрода по мере добавления $PbCl_2$. Цифры на графике — это номер добавки $PbCl_2$.

Примерно через 100 часов потенциалы сплава и индифферентного электрода выравниваются. Это означает, что в сплаве не осталось урана и сплав сам становится индифферентным электродом, Ru-Rh-Pd. В нём не осталось урана.

Теоретически и экспериментально показана возможность практически полного извлечения актинидов из их сплавов с благородными металлами методом хлорирования этих сплавов в расплавленных солях.

Литература

1. Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами / под общ. ред. проф. Е.О. Адамова. – М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2020. – 502 с.
2. Адамов Е.О., Джалавян А.В., Лопаткин А.В., Молоканов Н.А., Муравьев Е.В., Орлов В.В., Калякин С.Г., Рачков В.И., Троянов В.М., Аврорин Е.Н., Иванов В.Б. и др. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 6. С. 319-331.
3. Shirai O., Yamana H., Arai Y. *Electrochemical behavior of actinides and actinide nitrides in LiCl-KCl eutectic melts*. J. Alloys Comp. 2006. Vol. 408–412, p.1267-1273.
4. Serp J., Chamelot P., Fourcaudot S., Konings R.J.M., Malmbeck R., Pernel C., Poinet J.C., Rebizant J., Glatz J.-P. *Electrochemical behaviour of americium ions in LiCl - KCl eutectic melt*. Electrochim Acta. 2006. Vol. 51. № 19, p. 4024-4032.
5. Osipenko A., Maershin A., Smolenski V., Novoselova A., Kormilitsyn M., Bychkov A. *Electrochemical behaviour of curium(III) ions in fused 3LiCl–2KCl eutectic*. J. Electroanal. Chem. 2011. Vol 651, p.67-71.

РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ А.Н. ФРУМКИНА И Н.А. БАХ В СОЗДАНИИ НОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ В НАУКЕ – РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ И ПРОБЛЕМЫ ЕЁ РАЗВИТИЯ В НАШИ ДНИ

А.А. Ревина, О.П. Данилкина

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

Alex_revina@mail.ru

Александр Наумович Фрумкин вошел в историю мировой науки как выдающийся ученый, человек с высоким интеллектом, широтой научных интересов, способностью развивать новые плодотворные направления исследований в фундаментальных и прикладных областях. Выдающийся советский физико-химик академик А.Н. Фрумкин посвятил свою научную жизнь в основном электрохимии - созданию школы электрохимиков, разработке новых экспериментальных методов, поиску новых приложений электрохимии, выявлению ее связей со смежными науками – химией поверхностных явлений, коллоидной, органической и радиационной химией.

Новое научное направление по радиационной химии возникло в 1946 г. по инициативе А.Н. Фрумкина в отделе электрохимии ИФХ РАН в связи с выполнением особых заданий по атомной энергетике – изучение механизма процессов при воздействии ионизирующих излучений. Но с этими проблемами А.Н. Фрумкин познакомился еще в 1936 г., когда *Алексей Николаевич Бах*, директор Центральной химической лаборатории (впоследствии Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова), в отделе поверхностных явлений, руководителем которого был А.Н. Фрумкин, принимал Фредерика и Ирэн Жолио-Кюри, приехавших в Москву на Вторую Всесоюзную конференцию по ядерной физике и космическим лучам. Французские ученые уже понимали, что работы с радиоактивными элементами требуют срочного привлечения химиков, биологов, медиков и разработки защитных средств от воздействия ионизирующего излучения.

В 1939 г. директором Коллоидно-электрохимического института (КЭИН, с 1945 г. Институт физической химии (ИФХ) АН СССР), созданного по инициативе А.Н. Баха, был утвержден А.Н. Фрумкин, а в 1941 г. в КЭИН перешла *Наталья Алексеевна Бах*. В 1946 г. по поручению Правительства в ИФХ была создана специальная радиационно-химическая лаборатория, руководить которой было поручено проф. Н.А. Бах. В этой лаборатории были начаты работы по изучению процессов радиолитиза в водных и водно-органических растворах. Вместе с группой *Петра Ивановича Долина* занимались изучением механизма образования гремучей смеси в водных контурах ядерных реакторов. Проведение этих работ в отделе *электрохимии* было вполне естественным, поскольку были применены электрохимические методы измерения продуктов радиолитиза в жидких системах, моделирующих живые системы. 1945-1949г. А.Н. Фрумкин – директор Института физической химии. В 1958 г. А.Н. Фрумкин был создан Институт электрохимии (ИЭЛ) АН СССР, руководить отделом радиационной химии - поручено Н.А. Бах., профессору кафедры электрохимии МГУ с 1950 г. (Зав. кафедрой А.Н. Фрумкин). С этого года в МГУ на химическом факультете была введена специализация по *радиационной химии*. Н.А. Бах стала читать лекции по радиационной химии для студентов. В 1954 г. на кафедре электрохимии МГУ была организована новая лаборатория «А», впоследствии - лаборатория радиационной химии под руководством Н.А. Бах. В ней работали *Валентина Викторовна Сараева, Ленар*

Тимофеевич Бугаенко и ученики Н.А. Бах. МГУ был единственным учебным заведением в СССР, в котором проводилась подготовка молодых специалистов по этой тематике. Лабораторию в МГУ проф. Н.А. Бах возглавляла до 1974 г. и многие работающие в этой области были её учениками. Н.А. Бах внесла достойный вклад в развитие радиационной химии не только в нашей стране, но и за её пределами.

В 50-е и начале 60-х сотрудничество СССР и КНР было особенно плодотворным и успешным. В 1960 г. Н.А. Бах была командирована в Китай для организации работ и подготовке кадров в области радиационной химии в ряде научных центров и организаций КНР. Работа Н.А. Бах по радиационной химии в Китае была отмечена правительственной наградой КНР: медалью «Китайско-советской дружбы» и вручена «в знак благодарности за бескорыстную и преисполненную энтузиазма помощь делу социалистического строительства КНР». В ИЭЛАН и МГУ приезжало много китайских студентов за получением знаний в области радиационной химии и технологии.

Для проведения радиационно-химических исследований было необходимо в институте иметь *специально* оборудованное помещение и экспериментальную базу. В самом начале исследований в ИЭЛАН были созданы комплекс мощных (до 12 кВт электрической мощности каждая) рентгеновских установок и в том же помещении лабораторный источник радиоактивного кобальта ГУРХ-4000 - 4 кг экв. радия. Позднее, в другом, специально оборудованном помещении, размещены: источник радиоактивного кобальта ГУРХ-100 000 - 100 кг.экв. радия с водной защитой в колодцах хранения, ремонтном и транспортном; импульсный линейный ускоритель электронов У-12 – энергия электронов 5 МэВ, ток в импульсе 0.1 А; импульсный линейный ускоритель электронов ЭЛУ – 10 – энергия электронов 10 МэВ, ток в импульсе до 1А. В последствии заменен ускорителем «Электроника 003» энергией 5 МэВ, ток в импульсе до 2 А. Ускорители были укомплектованы усовершенствованными или разработанными сотрудниками Сектора оборудованием для импульсного радиолитиза и исследования *быстропротекающих* радиационно-химических процессов (Заведующий сектором *В.И. Затуловский*, а позднее *Дмитрий Михайлович Зорин* и *Виктор Иосифович Золотаревский*). Кроме постоянного внимания к состоянию и совершенствованию экспериментального оборудования А.Н. Фрумкина характеризует одна очень важная черта, как научного работника: высокая требовательность к себе и сотрудникам к тщательности проведения экспериментов и достоверности полученных результатов. При поддержке А.Н. Фрумкина у нас с *Антониной Дмитриевной Гришиной* появилась установка ЭПР, которая сначала была связана с рентгеновскими установками, а позднее с ускорителем. При обсуждении полученных результатов с А.Н. Фрумкиным и Н.А. Бах часто присутствовал *Лев Александрович Блюменфельд*. Работы по созданию стекол, не дающих сигнала ЭПР после облучения, получили высокую оценку академика *Владислава Владиславовича Воеводского* и др. ученых. Каждый год в кабинете А.Н. Фрумкина обсуждались годовые отчеты сотрудников лаборатории и планы на будущий год. На годовых отчетах Института А.Н. Фрумкин требовал от *ведущих* ученых достойно участвовать в обсуждении представляемых сотрудниками докладов.

По инициативе А.Н. Фрумкина и поддержке чл.-корр. АН СССР *Валерия Алексеевича Легасова* была предоставлена уникальная возможность провести исследования преобразования энергии ионизирующего излучения ядерного реактора в г. Улугбек, Узбекская ССР (с участием *Марины Дмитриевны Кротовой*) в ячейках с электродами из полупроводниковых материалов.

В докладе будут представлены некоторые проблемы развития научного наследия наших учителей в области радиационной химии и радиационной технологии.

МЕТИЛИРОВАНИЕ АРИЛЬНЫХ ГРУПП ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ ИЛИДОВ УВЕЛИЧИВАЕТ ИНДУЦИРОВАННЫЙ ИМИ ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ ЧЕРЕЗ ПЛОСКИЕ БИСЛОЙНЫЕ ЛИПИДНЫЕ МЕМБРАНЫ И МЕМБРАНЫ МИТОХОНДРИЙ

**Т.И. Рокицкая, Р.С. Кирсанов, Л.С. Хайлова, Е.А. Котова,
Ю.Н. Антоненко**

*НИИ физико-химической биологии имени А.Н.Белозерского, Москва, Россия
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

rokitskaya@genebee.msu.ru

Недавно нами было показано, что предшественники стабилизированных фосфониевых илидов такие, как (децилоксикарбонилметил)трифенилфосфоний бромид (СМТРР-С10) и его аналоги с разной длиной алкила, переносят ионы водорода через искусственные липидные мембраны, а также мембраны митохондрий и хлоропластов [1]. Протонный транспорт осуществляется в результате циклического движения катионной и нейтральной (фосфорного илида) форм фосфониевого производного в липидных мембранах.

Известно, что константа скорости флип-флопа через липидные мембраны алкилтрифенилфосфония, являющегося катионом, значительно увеличивается при введении метильных групп в фенильные кольца [2]. Механизм действия протонофоров, являющихся слабыми кислотами, предполагает, что протонный транспорт линейно растёт с увеличением их коэффициента адсорбции [3]. Мы предположили, что введение метильных групп в фенильные кольца трифенилфосфония увеличит скорость проникновения катионной формы соединений, а уменьшение длины алкила на такое же количество метиленовых групп позволит сохранить липофильность соединений и коэффициент их адсорбции на поверхности мембраны. Нами были синтезированы и изучены на искусственных и биологических липидных мембранах предшественники стабилизированных илидов трифенилфосфония с одной или двумя метильными группами в фенильных кольцах: (гептилоксикарбонилметил)три(п-толил)фосфоний бромид (СМТТР-С7) и (бутилоксикарбонилметил)три(3,5-диметилфенил)фосфоний бромид (СМТРР-diMe-С4).

При низком рН (рН=2.2) добавление фосфониевых солей к плоской бислойной липидной мембране (БЛМ), сформированной из дифитанилфосфатидилхолина, приводило к появлению релаксации тока через мембрану после скачкообразного прикладывания напряжения. Кинетика релаксации ускорялась с увеличением напряжения. Значения характерного времени релаксации при снятии напряжения были равны 2.3 ± 0.1 с, 8.2 ± 1.0 с и 31.4 ± 9.0 с для СМТТР-diMe-С4, СМТТР-С7 и СМТРР-С10, соответственно. При увеличении рН водного раствора кинетики релаксации тока ускорялись, стационарный ток через БЛМ увеличивался для всех соединений. Зависимость стационарного тока от рН имела колоколообразную форму с максимумом при рН=5.0 для СМТРР-С10, рН=7.0 для СМТТР-С7 и рН=8.0 для СМТРР-diMe-С4. Значения стационарного тока БЛМ при рН=8.0 значительно увеличивались с ростом числа метильных групп в фенильных кольцах. Для всех соединений ток через мембрану был обусловлен транспортом протонов, так как сдвиг вольт-амперной характеристики БЛМ при создании градиента концентрации протонов был близок к теоретическим

значениям. Для описания транспорта протона фосфониевыми солями и определения констант реакции мы использовали кинетическую модель, предложенную Бенцем и МакЛафлином [4] и модифицированную для катионных протонофоров.

При формировании БЛМ из липида со сложноэфирными связями (дифитаноилфосфатидилхолина) стационарная проводимость мембраны, вызванная добавлением производных карбоксиметилтриарилфосфония, уменьшалась в десятки раз по сравнению с БЛМ из липида с простыми эфирными связями. Это объясняется замедлением транслокации через БЛМ липофильных катионов вследствие увеличения скачка дипольного потенциала мембраны. Последующее добавление липофильного аниона тетрафенилбората к БЛМ из дифитаноилфосфатидилхолина в концентрациях на два порядка ниже концентрации фосфониевых катионов приводило к значительному возрастанию стационарного протонного тока.

На выделенных митохондриях печени крысы мы сравнили способность изучаемых соединений разобщать процессы переноса электронов по дыхательной цепи и синтеза АТФ. Оказалось, что СМТТР-С7 and СМТТР-diMe-С4 уменьшают потенциал внутренней мембраны митохондрий в субмикромольных концентрациях, а их действующие концентрации приблизительно в 20 раз меньше таковых для СМТТР-С10. Уже 10 нМ СМТТР-С7 и СМТТР-diMe-С4 повышают скорость дыхания выделенных митохондрий приблизительно в 1.5 раза. По эффективности эти фосфониевые соли приближаются к широко используемому анионному разобщителю карбонилцианид-*m*-хлорофенилгидразону.

Наши данные подтверждают предположение о том, что стадия транслокации катионной формы соединений является лимитирующей в транспорте протонов через бислойные липидные мембраны. Увеличение константы скорости транслокации заряженной формы протонофоров приводит к увеличению потока протонов через искусственные и биологические липидные мембраны.

Литература

1. Kirsanov, R.S.; Khailova, L.S.; Rokitskaya, T.I.; Iaubasarova, I.R.; Nazarov, P.A.; Panteleeva, A.A.; Lyamzaev, K.G.; Popova, L.B.; Korshunova, G.A.; Kotova, E.A.; Antonenko, Y.N. Ester-stabilized phosphorus ylides as protonophores on bilayer lipid membranes, mitochondria and chloroplasts // *Bioelectrochemistry*. 2023. vol. 150, p. 108369.
2. Rokitskaya, T.I.; Luzhkov, V.B.; Korshunova, G.A.; Tashlitsky, V.N.; Antonenko, Y.N. Effect of Methyl and Halogen Substituents on the Transmembrane Movement of Lipophilic Ions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. vol. 21, p. 23355-23363.
3. McLaughlin, S. The Mechanism of Action of DNP on Phospholipid Bilayer Membranes // *J. Membr. Biol.* 1972. vol. 9, p. 361-372.
4. Benz, R.; McLaughlin, S. The molecular mechanism of action of the proton ionophore FCCP (carbonylcyanide *p*-trifluoromethoxyphenylhydrazone) // *Biophys. J.* 1983. vol. 41, p. 381-398.

ОПОРНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ni/Co-P/W ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ W(C)

Е.А. Рубан^{1,2}, А.Б. Дровосеков¹, В.М. Крутских¹, В.В. Душик¹

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

² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

evgeny.ruban991@gmail.com

Самыми используемыми в промышленности конструкционными материалами являются сплавы на основе железа (стали, чугуны). Это обусловлено их высокими физико-механическими свойствами, доступностью, возможностью изменения эксплуатационных свойств в широких интервалах. Для придания конструкционным элементам специальных свойств применяют различные методы защиты их поверхностей, в частности, нанесение покрытий, обладающих лучшими свойствами по сравнению с основой. Одним из уникальных подходов, позволяющих наносить соединения тугоплавких элементов, является метод химического газофазного осаждения (ХГО) [1]. Одновременно его преимуществом и недостатком является отсутствие адгезии ХГО-покрытий к сплавам на основе железа.

В работе представлена методика нанесения многослойных покрытий методами химико-каталитической (ХКМ) и гальванической металлизации (ГМ) составов Ni-P, Co-P, Ni-Co-P, Ni-B, Co-B, Ni-Co-B и Ni, Co, соответственно, и последующего осаждения слоёв из газовой фазы состава W(C). За счёт применения промежуточного опорного слоя на основе сплавов никеля и кобальта, осаждённых из водных растворов их солей, возможно добиться удовлетворительной адгезии и когезии между слоями разнородных покрытий и покрытия с основой.

ХКМ-покрытия получали из водных растворов солей никеля (II) NiSO₄·7H₂O, кобальта CoSO₄, восстановителей NaH₂PO₂·H₂O, диметиламинборана (ДМАБ) и лигандов – яблочной кислоты, ацетата натрия, цитрата натрия [2]. Процесс осаждения проводили в термостатируемой ячейке при 90 °С. Гальванические покрытия получали в электрохимической ячейке при внешней поляризации от источника постоянного тока с использованием соответствующих солей металлов [3]. ХГО-покрытия получали в вакуумной установке на образцах с предварительно осаждённым ХКМ- и ГМ-покрытиями при температурах 550 и 600 °С. В качестве прекурсоров использовали WF₆, C₃H₈ и H₂ [1].

В работе исследовались фазовые переходы, произошедшие вследствие термообработки в процессе ХГО. Для этого покрытые образцы методами ХКМ и ГМ отжигались при температурах 500, 550 и 600 °С в атмосфере водорода в течение 4 часов. Изменение фазового состава опорного слоя отражено в изменении его микротвердости – с 200 до 600 кгс/мм², что соответствует твердости вольфрама, который использовался в качестве опорного слоя ранее. Сравнительные адгезионные тесты показали удовлетворительную силу сцепления финишного ХГО слоя с подслоями на основе ХКМ- и ГМ-покрытий, что говорит о возможности использования подслоев в качестве опорных для ХГО покрытий системы W(C).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 122011300078-1).

Литература

1. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes // *Materials Letters*, V. 228, 2018, P. 164-167.
2. Душик В.В., Рубан Е.А., Шапоренков А.А., Дровосеков А.Б., Рожанский Н.В., Гладких Н.А. Механические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение многослойных покрытий системы Ni-P и W-C, получаемых методами химико-каталитической металлизации и химического газофазного осаждения. Часть 1: Структура и механические свойства покрытий. *Коррозия: материалы, защита*, №12, 2021, с.15-21.
3. Душик В.В., Левдикова К.С., Шапоренков А.А., Крутских В.М., Рыбкина Т.В., Гладких Н.А. Механические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение многослойных покрытий системы Ni-P и W-C, получаемых методами химико-каталитической металлизации и химического газофазного осаждения. Часть 2: Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий. *Коррозия: материалы, защита*, №2, 2022, с.43-46.

ELECTRICALLY CONDUCTIVE MEMBRANES FOR BAROMEMBRANE PROCESSES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND MODELLING

I.I. Ryzhkov^{1,2}, **I.A. Kharchenko**¹, **N.P. Fadeeva**^{1,3}, **A.A. Kapitonov**¹,
G.V. Akimochkina^{1,3}, **E.V. Fomenko**^{1,3}

¹ *Institute of Computational Modelling SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

² *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

³ *Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia*

rii@icm.krasn.ru

Membrane processes for separation of liquid and gas mixtures are widely used in the chemical, fuel and energy, medical and food industries. The most common technologies for separation, purification and concentration of solutions are baromembrane processes: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. The main directions in the development of filtration membranes are increasing rejection, selectivity and permeability, reducing fouling, and improving chemical stability and service life [1]. In particular, high selectivity of ultra- and nanofiltration membranes can be achieved due to the sieving separation mechanism. Reducing the pore size leads to an increase in the membrane selectivity, but reduces its permeability.

To separate electrolyte solutions, along with the sieving effect, the Donnan exclusion mechanism plays an important role. The presence of a fixed charge in the selective membrane layer causes a decrease in the concentration of co-ions inside the pores and leads to an increase in selectivity. This makes it possible to use membranes with a pore size of up to 10 nm for the separation of electrolyte solutions. The use of charged membranes offers a significant permeability advantage due to larger pore size while maintaining high selectivity. A promising solution for the development of such membranes is the use of an electronic charge applied to a selective layer. To do this, the membrane surface must be electrically conductive making it possible to control the selectivity by varying the surface potential [2].

In recent years, polymeric membranes with electronic conductivity based on conductive polymers and carbon nanotubes have been developed and applied to nanofiltration [3]. At the same time, a promising direction is the development of ceramic electrically conductive membranes, which, compared to the polymeric membranes, have greater mechanical strength, chemical and thermal stability, the ability to regenerate and a longer service life [4, 5].

This work is devoted to the development of a technique for obtaining new types of composite ceramic membranes with an electrically conductive coating. A narrow fraction of dispersed microspheres (~10 µm) obtained by the method of aerodynamic separation from fly ash was used as a raw material for obtaining ceramic substrates. Substrates with a diameter of 25 mm and a height of 3 mm were prepared by cold pressing at a pressure of 40 MPa followed by annealing in a muffle furnace at 1100 C. Then, a selective layer about 20 µm thick was formed on the substrates by vacuum filtration using aluminum oxide nanofibers 10–15 nm in diameter (Fig. 1). The electrical conductivity of the selective layer was achieved by depositing carbon layers on nanofibers by chemical vapor deposition (CVD) in a flow tube reactor at a temperature of 900 C using ethanol as a precursor. The average pore size of the selective layer was about 33 nm and 26 nm before and after carbon coating, respectively.

In this work, the electrochemical properties of the obtained membranes in aqueous electrolytes were studied. To estimate the window of electrochemical stability, the cycling

voltammetry using a three-electrode scheme (the working electrode is a membrane, the auxiliary electrode is a titanium plate, and the reference electrode is 4.2 M Ag/AgCl).

It has been shown that the membrane is stable in the potential range from +600 mV to -600 mV. Recording the charge current of the electric double layer at various applied potentials made it possible to determine the dependence of the surface charge of the membrane on the applied potential. This linear dependence is characterized by the capacitance of the Stern layer, the measured value of which was $8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ in an aqueous solution of KCl with a concentration of 0.1 M.

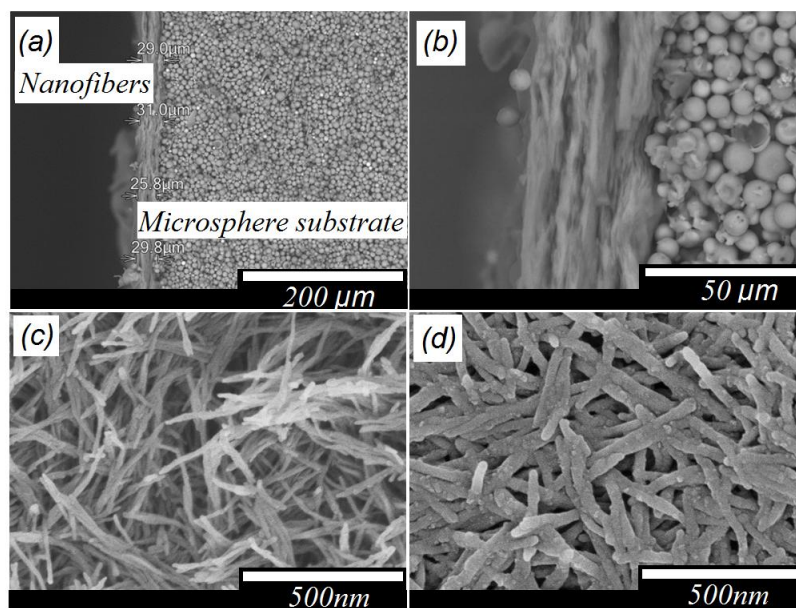


Figure 1. SEM images of two-layer membrane (substrate of microspheres with a layer of Aluminan nanofibers) – a, b; Aluminan layer surface before (c) and after (d) deposition of the carbon layer.

The possibility of using the obtained ceramic membranes for ultrafiltration of colloidal solutions of aluminum oxide nanoparticles (~50 nm), PMMA spheres (130 nm), and dyes (500 kDa dextran) is shown. Filtration experiments have shown that the retention factor for the above substances is close to 100% at a transmembrane flow of about $30 \text{ l}/\text{m}^2 \text{ h bar}$.

To better understand the separation mechanisms of electrically conductive membranes, we have developed a mathematical model of nanofiltration process on the basis of Navier-Stokes, Nernst-Planck, and Poisson equations [6]. The model takes into account chemical and electrical surface charge density of the membrane. The fitting of model parameters allows to qualitatively and quantitatively describe the experimental literature data [3] on rejection of salts and dyes in aqueous solutions as a function of applied surface potential.

The work is supported by the Russian Science Foundation, project 23-19-00269.

References

1. Zhang H., He Q., Luo J., Wan Y., Darling S.B. Sharpening Nanofiltration: Strategies for Enhanced Membrane Selectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 39948–39966.
2. Barbhuiya N.H., Misra U., Singh S.P. Synthesis, fabrication, and mechanism of action of electrically conductive membranes: a review. *Environ. Sci. Tech.*, 2021, V. 7, 671.
3. H. Zhang, X. Quan, X. Fan, C. Yi, S. Chen, H. Yu, Y. Chen. Improving ion rejection of conductive nanofiltration membrane through electrically enhanced surface charge density *Environ. Sci. Technol.*, 2019. V. 53, 868–877.
4. Fadeeva N.P., Pavlov M.V., Kharchenko I.A., Simunin M.M., Shabanova K.A., Pavlov V.F., Ryzhkov I.I. High strength ceramic substrates based on perlite and foam silicates for filtration membranes. *Membranes and Membrane Technologies*, 2022, V. 4, No. 3, 170–176.
5. Ryzhkov I.I., Shchurkina M.A., Mikhлина E.V., Simunin M.M., Nemtsev I.V. Switchable ionic selectivity of membranes with electrically conductive surface: Theory and experiment. *Electrochimica Acta*, 2021, V. 375, 137970.
6. Kapitonov A.A., Ryzhkov I.I. Modelling the performance of electrically conductive nanofiltration membranes. *Membranes*, 2023, V. 13, 596.

СОЛЬВАТНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЛАНА. СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ.

А.А. Саввина, Е.В. Карасева, С.Э. Мочалов, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

asavvina@gmail.com

Сольватные комплексы литиевых солей, находящиеся в жидкофазном состоянии при температурах близких к комнатной и обладающие ионной электропроводностью, представляют большой интерес в качестве перспективных электролитных систем для энергоёмких накопителей электрической энергии. Такие электролитные системы получили название «сольватные ионные жидкости» (СИЖ). В системе растворитель – соль возможно существование сольватных комплексов различного состава. Удобным методом оценки состава сольватных комплексов может быть метод вакуумной гравиметрии. Состав сольватных комплексов в системе сульфолан – литиевая соль определяется как температурой системы, так и природой аниона фоновой соли (рисунок 1, таблица 1). С увеличением температуры сольватное число катиона лития в комплексе уменьшается.

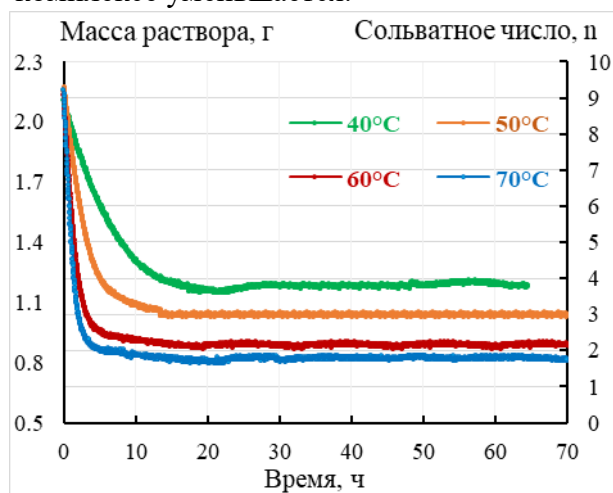


Рисунок 1 – Кривые потери массы и изменения мольного отношения растворитель : соль (сольватное число, n) 1M растворов LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане, полученные при вакуумном изотермическом испарении растворителя при различных температурах.

Таблица 1 – Состав сольватов литиевых солей с сульфоланом

Система	Температура, °C	Сольватное число
1M LiCF ₃ SO ₃ в сульфолане	40	4; 1
	50	4; 1
	60	4; 2; 1
	70	4; 3; 1
1M LiClO ₄ в сульфолане	40	4; 3
	50, 60 и 70	2
1M LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ в сульфолане	40	4
	50	3
	60 и 70	2
1M LiBF ₄ в сульфолане	40	2
	50, 60 и 70	1

основе сульфолана обладают высокой термической стабильностью (температура начала потери массы >320 °C), которая определяется температурой испарения сульфолана. Несмотря на высокую температуру плавления сульфолана, сольватные ионные жидкости на его основе обладают низкими температурами плавления и способны находиться в метастабильном низкотемпературном состоянии длительное время (рисунок 2).

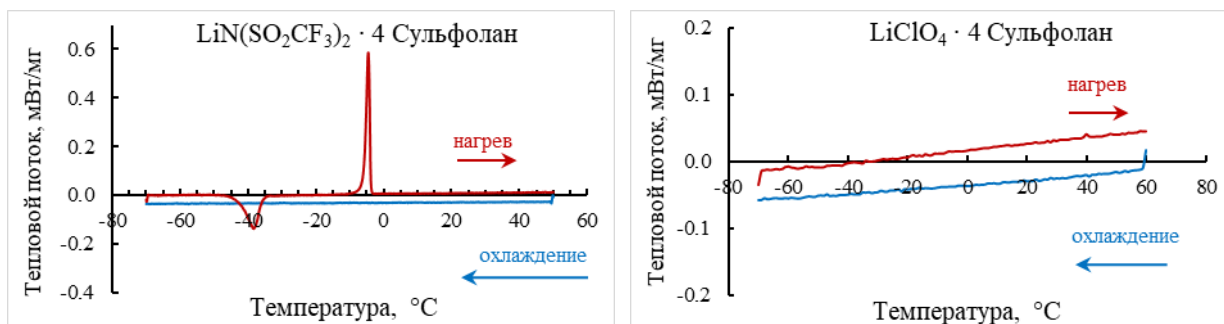


Рисунок 2 – Термограммы ДСК сольватных ионных жидкостей на основе сульфолана в диапазоне температур от -70° до +50°С. Скорость – 1 К/мин, Ar (40 мл/мин).

Электропроводность СИЖ на основе сульфолана близка к электропроводности 1М растворов и определяется как их составом, так и природой аниона литиевой соли. Температурные зависимости электропроводности в Аррениусовских координатах линейны до температуры 20 °С и не линейны в низкотемпературной области (рисунок 3). Энергии активации электропроводности, определенные на линейных участках Аррениусовских зависимостей, лежат в диапазоне 20-40 кДж/моль. Из нелинейных участков температурных зависимостей электропроводности по уравнению VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) были рассчитаны температуры стеклования и кажущиеся энергии активации (таблица 2). Числа переноса катиона лития в сольватных ионных жидкостях составляют ~0.45-0.5 и близки к значениям чисел переноса в высококонцентрированных растворах литиевых солей в сульфолане.

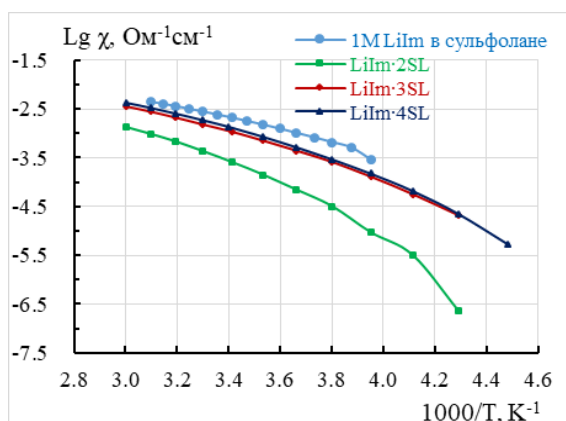


Рисунок 3 – Температурные зависимости удельной электропроводности 1М раствора $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в сульфолане и сольватных комплексов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ с сульфоланом. LiIm – $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, SL – сульфолан.

Сольватные ионные жидкости на основе сульфонов являются эффективными электролитами для литий-серных аккумуляторов (ЛСА). Они обеспечивают ЛСА высокую кулоновскую эффективность и длительное циклирование (рисунок 4).

Таблица 2 – Энергия активации электропроводности, температура стеклования и кажущаяся энергия активации электропроводности (параметр В) сольватных ионных жидкостей на основе сульфолана. LiIm - $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, SL - Сульфолан

Система	Энергия активации, $E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Темп. стекл. (T_0), °С	Параметр В, кДж/моль
LiIm · 4SL	23.7	-117	6.0
LiIm · 3SL	25.2	-124	6.6
LiIm · 2SL	32.0	-110	7.7
$\text{LiBF}_4 \cdot 2\text{SL}$	27.7	-116	6.2
$\text{LiBF}_4 \cdot \text{SL}$	40.3	-57	3.7

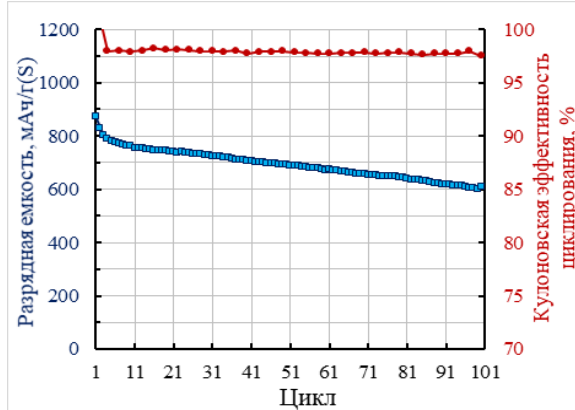


Рисунок 4 – Изменение удельной разрядной емкости и кулоновской эффективности литий-серных ячеек с СИЖ на основе сульфолана в процессе циклирования.

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ДЛЯ ПОВТОРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В ЭНЕРГОЗАПАСАЮЩИХ УСТРОЙСТВАХ

Е.П. Савельев, Е.В. Белецкий, О.В. Левин

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия*

st088071@student.spbu.ru

Увеличение производства литий-ионных аккумуляторов приводит к образованию множества токсичных отходов. Сегодня утилизация использованных литий-ионных аккумуляторов становится чрезвычайно важной задачей, при этом большое внимание уделяется переработке катодных материалов [1,2]. Извлечению графита уделяется значительно меньше внимания из-за низких экономических выгод, высоких затрат на очистку материала и низкой циклической стабильности продукта. Однако в действительности переработка графита с помощью недорогого и относительно простого технологического процесса имеет большое значение в рамках решения проблемы утилизации отработанного графита и загрязнения окружающей среды [3].

Для решения вышеупомянутых проблем нами был предложен вариант переработки графита с использованием дешевой обработки раствора анодной плазмой (менее 28 кВтч·кг графита⁻¹), что приводит к получению материала с высокими емкостными и мощностными характеристиками. Результаты подтверждены циклированием ячеек на основе отработанного графита в течение 500 циклов при 0,3 А·г⁻¹ с отличной стабильностью и высокой емкостью (392 мА·ч·г⁻¹), которая превышает теоретическую емкость графита за счет образования оксида графена из поверхностных слоев графита. Также наблюдается высокая скорость заряда-разряда. Продолжительность обработки не влияет на межплоскостное расстояние полученного графита. Длительное циклирование показывает изменение формы кривых заряда с увеличением доли графена. Для всех образцов также оценивались кинетические характеристики: зависимость коэффициента диффузии, сопротивления SEI (solid electrolyte interphase) и сопротивления переносу заряда от потенциала и константы скорости интеркаляции.

Таким образом, медная фольга и графитовое покрытие из использованного аккумулятора были успешно отделены промывкой дистиллированной водой. Реакция интеркалированного лития с водой приводит к обильному газовыделению и отделению покрытия от меди. Плазменно-электрохимическая обработка в растворе перекиси водорода позволила очистить и модифицировать полученный графитовый порошок от продуктов разложения электролита.

Проанализировав полученные в ходе исследования результаты, можно сделать вывод, что предложенный вариант регенерации графита с помощью простой и малозатратной плазменной обработки растворов перспективен как для дальнейшей проработки, так и для потенциальной реализации.

Работа была выполнена при финансовой поддержке стипендии президента Российской Федерации № СП-1045.2022.1.

Литература

1. D.L. Thompson, J.M. Hartley, S.M. Lambert, M. Shiref, G.D.J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K.S. Ryder, L. Gaines, A.P. Abbott, The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review // *Green Chem.* 22 (2020) 7585–7603.
2. Y. Bai, N. Muralidharan, Y.-K. Sun, S. Passerini, M. Stanley Whittingham, I. Belharouak, Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport // *Mater. Today.* 41 (2020) 304–315.
3. Q. Chen, L. Huang, J. Liu, Y. Luo, Y. Chen, A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries // *Carbon N. Y.* 189 (2022) 293–304.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ АТОМОВ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ НА ИХ ГРАНИЦЕ С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В.А. Сафонов, М.А. Чоба

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: safon@elch.chem.msu.ru

Строение заряженных межфазных границ раздела электродов из твердых сплавов с растворами электролитов разной природы, особенности кинетики и механизма процессов, реализующихся при их формировании и в ходе протекания на них электрохимических реакций – одно из ключевых направлений фундаментальной электрохимии и электрохимического материаловедения. К настоящему времени хорошо известно, что состав и структура поверхности бинарных и многокомпонентных сплавов обычно существенно отличаются от аналогичных их объемных характеристик. Это связано с процессами преимущественного выхода одного или нескольких компонентов на поверхность (поверхностная сегрегация), механизмы реализации которых представляют очевидный научный интерес. При этом следует отметить, что именно поверхностные характеристики металлических сплавов играют определяющую роль в катализе и электрокатализе, а также в процессах разрушения сплавов в агрессивных средах, при разработке специальных методов обработки их поверхности, при фазовых переходах в многокомпонентных системах, при решении ряда технологических задач в микроэлектронике и нанотехнологии.

К настоящему времени наиболее активно явление самопроизвольной поверхностной сегрегации изучалось с применением современных физических методов анализа структуры и состава поверхности сплавов на их границах с вакуумом (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, спектроскопия пороговых потенциалов, Оже-электронная спектроскопия). Вместе с тем, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, вопросы кинетики и механизма процессов, протекающих на поверхности сплавов, изучены далеко не полно. Кроме того, данные, полученные в условиях ультравысокого вакуума, безусловно представляющие большой интерес для фундаментальной науки, редко могут найти конкретное применение на практике. В реальных условиях процессы сегрегации реализуются на поверхности сплавов, контактирующих либо с газовой фазой (содержащей кислород и/или другие химически активные газы), либо с растворами электролитов разной природы. Последние системы представляет очевидный научный и практический интерес с точки зрения электрохимии.

Отметим, что значительное число работ, посвященных исследованиям преимущественного обогащения поверхностного слоя сплавов отдельными компонентами на границе с растворами электролитов, относится к коррозионной тематике и связано с вопросами селективного растворения сплавов. В то же время, эффекты обогащения поверхности поверхностно-активными компонентами сплава могут наблюдаться и в условиях отсутствия фарадеевских процессов. Так, весьма подробно строение электрохимических границ исследовано на электродах из жидких бинарных сплавов на основе галлия (Ga-Tl, Ga-In, Ga-Cd, Ga-Bi и др.) в работах Н.А. Багоцкой, Б.Б. Дамаскина и В.В. Емеца (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия). В указанных системах вторые компоненты,

вводимые в галлий в небольшом количестве в виде растворимых добавок, являются поверхностно активными и вытесняются в поверхностный слой металла, моделируя, таким образом, свойства вторых компонентов сплавов. Этот вывод следует из экспериментальных данных электрохимических исследований, получаемых на таких сплавах при использовании метода капаящего электрода. Отметим, что реализуемое с помощью этого метода обновление поверхности позволяет снять проблему накопления неконтролируемых примесей в поверхностном слое электрода и заметно повысить точность измерений.

Существенного прогресса в исследованиях поверхностной сегрегации на границе твердых сплавов с растворами электролитов удалось достигнуть с развитием методики электрохимических измерений на электродах, поверхность которых обновляется непосредственно в растворе электролита срезанием тонкого поверхностного слоя сплава без разрыва цепи поляризации (Р.Ю. Бек, А.Г. Зелинский, ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия). Механическое обновление позволяет уравнивать поверхностный и объемный составы, создавая, таким образом, стандартное исходное состояние для изучения временных эффектов, характеризующих кинетику и механизм поверхностной сегрегации, протекающей в неравновесном по отношению к объему поверхностном слое сплава. В определенном смысле этот метод является аналогом измерений на капельных электродах из жидких сплавов. В то же время, по сравнению с последним, выход отдельных компонентов в поверхностный слой обновляемых электродов из твердых сплавов протекает со значительно меньшими скоростями; и, следовательно, становится возможным экспериментально наблюдать кинетику формирования равновесной границы раздела электрод/раствор. В определенном смысле данный подход аналогичен использованию ионного травления при изучении поверхностной сегрегации на границе раздела твердых сплавов с вакуумом.

В представленном докладе дается краткий обзор исследований кинетики и механизма процессов поверхностной сегрегации, реализующихся *in situ* на границе механически обновляемых электродов из бинарных сплавов с растворами электролитов, которые были выполнены с использованием традиционных электрохимических методов и методом индуцированного лазерным разогревом температурного скачка потенциала. Рассматриваются результаты, полученные на электродах из сплавов разного фазового состава: двухфазные сплавы эвтектического типа (Sn-Pb, Ag-Bi); сплавы, в которых реализуется образование интерметаллических соединений (Ag-Sn, Ag-Cd); твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов (Au-Ag). В данных системах после механического среза тонкого (~10 мкм) слоя металла, контактирующего с электролитом, протекают «аномально» быстрые для твердых металлов процессы (с временами релаксации порядка минут и десятков минут) обогащения поверхности электродов атомами поверхностно-активных компонентов сплавов. Рассмотрено модельное описание экспериментально наблюдаемых эффектов. Показано, что скорость процессов поверхностной сегрегации существенно зависит от электрохимических параметров исследуемых систем. Результаты электрохимических исследований сопоставляются с данными *ex situ* исследований поверхностного состава тех же сплавов, выполненных методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии на границе с вакуумом.

Настоящее исследование поддержано Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590088-4.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ (DRT) ДЛЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

О.А. Семенихин

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

o.semenikhin@gmail.com

Спектроскопия электрохимического импеданса является одним из наиболее широко используемых экспериментальных методов в электрохимии. Однако, зачастую возможности метода используются не в полной мере из-за затруднений с анализом получаемых экспериментальных данных. Хорошо известен и широко применяется для этой цели метод эквивалентных схем. Однако, составление подходящей эквивалентной схемы требует а-приорного знания о системе, которое не всегда имеется. Кроме того, метод электрохимического импеданса является интегральным методом, то есть, получаемый в его рамках отклик системы представляет собой сумму откликов ее индивидуальных компонентов по всему частотному спектру. В то же время, целью анализа, как правило, является именно нахождение откликов отдельных компонентов системы на внешнее воздействие, то есть, необходимо решать задачу реконструкции составляющих сигнала из интегральной кривой. Такие задачи называются некорректно поставленными (ill-posed problem) поскольку получаемые интегральные частотные спектры, как правило, недостаточно чувствительны к варьированию вкладов ее составляющих. В результате, один и тот же интегральный отклик может удовлетворительно описываться несколькими значительно различающимися эквивалентными схемами. Соответственно, однозначно судить о системе на основании импедансных измерений не удастся.

Второе ограничение связано с природой изучаемых систем, которые в большом числе случаев представляют собой системы с распределенными параметрами. Соответственно, зачастую наилучшей эквивалентной схемой будет являться схема, включающая один или несколько так называемых элементов постоянной фазы. Однако физический смысл таких элементов, которые сами являются интегральными по своей сути, а также их параметров, как правило, остаются недоступными для удовлетворительной интерпретации с точки зрения их соответствия протекающим в системе конкретным процессам. В результате, импедансные измерения в значительной степени обесцениваются, поскольку физический смысл определяемых из них параметров остается не раскрытым.

Таким образом, для значительного числа практических систем желательно иметь альтернативную процедуру анализа импедансных данных, которая позволила бы однозначно и независимо, без подключения а-приорной информации, определять, как минимум, количество (и тип, если возможно) имеющихся в системе элементов, дающих наблюдаемый интегральный отклик. Такая проблема является некорректно поставленной, но она, тем не менее, может быть решена с помощью так называемой регуляризации, в частности, регуляризации Тихонова [1]. Таким образом можно однозначно определять число компонентов определенного типа, дающих данный интегральный отклик. Частный случай такого подхода, когда рассматриваемые компоненты являются последовательно соединенными RC элементами, называется методом распределения времен релаксации (distribution of relaxation times, DRT) [2-8].

В настоящем докладе будет подробно рассмотрен метод распределения времен релаксации и описаны примеры его применения для анализа экспериментальных данных, полученных с помощью метода электрохимического импеданса. Будут обсуждены достоинства и недостатки метода, а также его перспективы для решения разнообразных электрохимических задач.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-73-30006-П.

Литература

1. Тихонов, А. Н., О регуляризации некорректно поставленных задач // Докл. АН СССР, 1963, Т. 153, С. 49.
2. Schichlein, H., Mueller, A.C., Voigts, M., Kruegel, A., and Ivers-Tiffée, E. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells // J. Appl. Electrochem., 2002, Vol. 32, P. 875.
3. Tuncer, E. and Macdonald, J.R. Comparison of methods for estimating continuous distributions of relaxation times // J. Appl. Phys., 2006, Vol. 99, Art. no. 074106.
4. Ciucci, F., Chen, C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: a Bayesian and hierarchical Bayesian approach // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 167. P. 439.
5. Гаврилюк, А.Л., Осинкин, Д.А., Бронин, Д.И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии // Электрохимия, 2017, Vol. 53, P. 651.
6. Boukamp, B.A. Derivation of a Distribution Function of Relaxation Times for the (fractal) Finite Length Warburg // Electrochim. Acta, 2017, Vol. 252, P. 154.
7. Hahn, M., Schindler, S., Triebs, L.-C., Danzer, M.A. Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems // Batteries, 2019, Vol. 5, P. 43.
8. Zhao, Y., Kuecher, S., Jossen, A. Investigation of the diffusion phenomena in lithium-ion batteries with distribution of relaxation times // Electrochim. Acta, 2022, Vol. 432, P. 141174.

ТРАНСПОРТ ИОНОВ В ГИДРОФОБНЫХ НАНОТРУБКАХ

Е.Ф. Силкина, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова

ИФХЭ им. Фрумкина РАН, Москва, Россия

e-mail elsilkina@gmail.com

Работа посвящена теории переноса ионов в цилиндрических каналах с фиксированной поверхностной плотностью заряда. Отдельно изучалось влияние гидрофобного скольжения и подвижности адсорбированных поверхностных зарядов на электрокинетические эффекты в нанотрубках. Мы сформулировали аналог соотношений Онзагера для цилиндра произвольного радиуса, а затем выводим точные выражения для средней электроосмотической подвижности и проводимости. Чтобы использовать эти выражения, выполнены дополнительные расчеты величин с учетом нелинейных электростатических эффектов. Таким образом, ключевой особенностью работы является применимость в области больших потенциалов.

Полученные аналитические выражения позволяют дать простое объяснение наблюдаемому в многочисленных экспериментах значительному увеличению электрокинетической подвижности и проводимости гидрофобных нанотрубок, подчеркивая роль соответствующих электростатических и гидродинамических масштабов длин и их отношений. В работе также предлагается новая интерпретация дзета-потенциалов цилиндрических каналов.

Результаты открывают возможности для настройки переноса ионов в нанотрубках при помощи модификации их стенок и, наоборот, для исследования поверхностных свойств путем измерения электрического тока. Теория позволяет качественно и количественно описать проводимости в углеродных нанотрубках и нанотрубках из нитрида бора, которые в настоящее время являются областью очень активных исследований, а также в обычных нанопористых мембранах и других заряженных коллоидных системах.

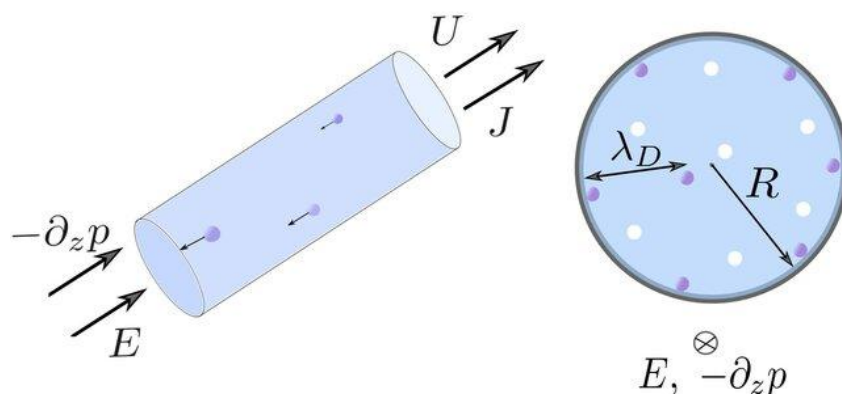


Рис. 1. Эскиз заряженной нанотрубки радиуса R , которая находится в контакте с объемным раствором электролита, характеризующимся Дебаевской длиной λ_D . Приложенный градиент давления $-\partial_z p$ вызывает гидродинамическое течение жидкости и ток течения. Приложенное электрическое поле E индуцирует электроосмотическое течение жидкости ток проводимости. Средняя скорость течения жидкости внутри трубки - U , а средняя плотность тока - J .

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРО-, ФОТО- И ФОТОЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.В. Смирнова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

smirnova_nv@mail.ru

В настоящее время материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности, в том числе в технологиях водородной энергетики. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используются в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах и электролизерах. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных на оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Наноструктурированные олово и оксиды олова, оксиды железа известны как эффективные катализаторы окисления и элементы сенсоров. Оксиды титана, железа и цинка проявляют отличные фото- и фотоэлектрокаталитические свойства.

Для получения материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», так и многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т.д.). Электрохимические подходы, в том числе нестационарный электролиз, также используются для синтеза наноструктурированных материалов.

Разработанный в ЮРГПУ(НПИ) метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных или нейтральных растворах под действием переменного импульсного тока. В этих условиях многие переходные металлы разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла, благородные металлы диспергируются с образованием наночастиц металла. Такой подход к синтезу наноструктур характеризуется простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимости использования поверхностно-активных веществ с целью предотвращения агломерации активных частиц.

В докладе будут рассмотрены основные принципы и механизмы формирования наночастиц металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, их сплавы), наночастиц оксидов металлов (на примере оксидов Sn, Ni, Zn, Cu, Fe, Ti, In) в условиях нестационарного электролиза. На основе полученных данных о механизмах формирования частиц и данных о влиянии основных параметров процесса на их структурные и функциональные характеристики предложены методики синтеза соответствующих материалов и показаны перспективы их использования в технологиях водородной энергетики [1-7].

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического

университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

Литература

1. Ulyankina, A., Leontyev, I., Maslova, O., Allix, M., Rakhmatullin, A., Nevzorova, N., Valeev, R., Yalovega, G., Smirnova, N. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018. vol. 73. N. 111.
2. Ulyankina, A., Molodtsova, T., Gorshenkov, M., et. all. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. vol. 40, p. 101809
3. Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kolesnikov, E., Leontyev, I., Kaichev, V., Zhigunov, D., Faddeev, N., Kuriganova, A., Smirnova, N. Fabrication of nano-In₂O₃ phase junction by pulse alternating current synthesis for enhanced photoelectrochemical performance: Unravelling the role of synthetic conditions // *Ceramics International*. 2023. vol. 49, p. 10986.
4. Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kubrin, S., ...Ulyankina, A., Smirnova, N. One-step access to bifunctional γ -Fe₂O₃/ δ -FeOOH electrocatalyst for oxygen reduction reaction and acetaminophen sensing // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2022.v. 140, p. 104569.
5. Faddeev, N.A., Kuriganova, A.B., Leont'ev, I.N., Smirnova, N.V. Palladium-Based Electroactive Materials for Environmental Catalysis // *Doklady Physical Chemistry*. 2022. vol. 507, p. 139.
6. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Ulyankina, A.A., Smirnova, N.V. Electrochemical dispersion technique for the preparation of Sn-doped Pt particles and their use as electrocatalysts // *Mendeleev Communications*, 2020. Vol. 30, p. 663.
7. Kuriganova, A., Kubanova, M., Leontyev, I., Molodtsova, T., Smirnova, N. Pulse Electrolysis Technique for Preparation of Bimetal Tin-Containing Electrocatalytic Materials // *Catalysts*. 2022. vol. 12, p.1444.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ БЫСТРОМ ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ ВЫДЕЛЕНИИ ПРОТОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ

**В.С. Соколов¹, В.Ю. Ташкин¹, Д.Д. Зыкова^{1,2},
Ю.В. Харитонов¹, А.Н. Константинова¹**

¹ *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

² *Московский физико-технический институт (НИУ), Москва, Россия*

sokolovvs@mail.ru

На функционирование мембранных белков, осуществляющих транспорт протонов через мембрану, значительное влияние оказывает потенциальный барьер, образованный ориентированными молекулами воды. Он влияет на обмен ионов между мембраной и раствором, благодаря которому перемещение протонов в мембране между донором и акцептором может происходить вдоль ее поверхности, а не через водный раствор. Для оценки потенциального барьера исследуют кинетику обмена протонов между мембраной и водой, для чего используют соединения, молекулы которых адсорбируются на поверхности мембраны и выбрасывают протоны при возбуждении светом. Одно из таких соединений - 2-метокси-5-нитрофенилсульфат натрия (MNPS) - изучалось нами ранее. Оно относится к классу Caged-H⁺: при возбуждении его молекулы происходит необратимая реакция гидролиза с освобождением сульфата и протона. Было показано, что при возбуждении светом молекул MNPS, адсорбированных на бислойной липидной мембране (БЛМ) происходит изменение электростатического потенциала на границе мембраны и ее емкости [1,2]. В настоящей работе проведено сравнительное исследование адсорбции и кинетики обмена протонов между поверхностью БЛМ и раствором при функционировании MNPS, а также пиридина, в котором освобождение протона при возбуждении молекулы происходит из-за изменения ее рК. Изменения $\Delta\phi_b$ измеряли методом компенсации внутримембранного поля [2]. Освещение БЛМ осуществляли светодиодом с длиной волны 375 нм и электрической мощностью от 0.1 до 0.8 Вт

Показано, что молекулы пиридина, как и изученного ранее MNPS, адсорбируются на БЛМ в виде анионов, из-за чего возникает скачок потенциала $\Delta\phi_b$. При освещении БЛМ с MNPS происходило изменение $\Delta\phi_b$, вызванное как исчезновением на мембране анионов MNPS, так и связыванием на ней протонов. Увеличение концентрации протонов, высвободившихся при фотолизе MNPS на границе мембраны, оказалось пропорциональным изменению их концентрации в перемешиваемом слое воды около мембраны, которое определяли с помощью независимых измерений потенциала на БЛМ с пентахлорфенолом, селективно проницаемой по протонам. Это указывает, что освобождаемые в результате фотолиза MNPS протоны на границе мембраны и в прилегающем к ней слое воды остаются в равновесии, а кинетика протонирования липидной мембраны определяется самой медленной стадией – изменением pH в перемешиваемом слое. В отличие от MNPS, при освещении БЛМ с адсорбированными на ней анионами пиридина изменений $\Delta\phi_b$ не наблюдалось.

Кинетику выделения протонов на поверхности БЛМ можно регистрировать, измеряя потенциал, вызванный на БЛМ молекулами стироловых красителей di-4-

ANEPPS или RH-421. Известно, что молекулы красителей способны адсорбироваться на БЛМ только в виде электронейтральных молекул, а их протонированная форма на БЛМ не адсорбируется. Поэтому адсорбция молекул красителей на мембране зависит от pH [3]. При освещении БЛМ с адсорбированными на ней молекулами MNPS или пиранина происходило уменьшение потенциала, вызванного адсорбцией di-4-ANEPPS или RH-421 на поверхности бислойной липидной мембраны (БЛМ). Возможным механизмом этого является присоединение протонов, высвободившихся из молекул пиранина или MNPS, к молекулам красителей и десорбция протонированных молекул стироловых красителей с поверхности мембраны

Работа поддержана фондом РФФ (грант № 23-24-00571)

Литература

1. Ташкин, В.Ю., Вишнякова, В.Е., Щербаков, А.А., Финогенова, О.А., Ермаков, Ю.А., Соколов, В.С. Изменение емкости и граничного потенциала бислойной липидной мембраны при быстром освобождении протонов на ее поверхности. Биологические мембраны 2019. Т. 36. С.101-108
2. Sokolov, V.S., Tashkin, V.Yu., Zykova, D.D., Kharitonova, Yu.V., Galimzyanov, T.R., Batishchev, O.V. Electrostatic Potentials Caused by the Release of Protons from Photoactivated Compound Sodium 2-Methoxy-5-nitrophenyl Sulfate at the Surface of Bilayer Lipid Membrane // Membranes 2023. vol. 13, p.722.
3. Константинова, А.Н., Харитонова, Ю.В., Ташкин, В.Ю., Соколов, В.С. Стироловые красители di-4-ANEPPS и RH-421 как датчики протонов на поверхности липидных мембран. Биологические мембраны 2021. Т. 38. С.123-128.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

С.В. Стаханова¹, И.С. Кречетов², Р.Р. Галимзянов², И.А. Маслоченко²

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

² ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

stakhanova.s.v@mustr.ru

Особенностью двойнослойных суперконденсаторов (СК) как накопителей энергии является отсутствие фарадеевских процессов при его заряде и разряде, что делает СК незаменимыми в тех случаях, когда требуется высокая мощность и импульсный характер отдачи энергии, например, при запуске двигателей автомобилей, тепловозов, турбин, рекуперации энергии торможения транспорта и т.п. Кроме того, отсутствие фарадеевских процессов, скорость которых резко снижается при понижении температуры, делает СК практически единственными устройствами, в которых мощностные и энергетические характеристики теоретически могут сохраняться на высоком уровне при экстремально низких температурах, вплоть до минус 70-80 °С.

Температурный интервал эксплуатации СК, особенно в области низких температур, определяется в первую очередь такими характеристиками электролита, как температура плавления и электропроводность. Требуемые характеристики достигаются путем использования двух- или трехкомпонентной системы апротонных органических соразтворителей и тетрафторборатов тетраалкиламмония в качестве ионогенов. Показано, что для создания систем соразтворителей необходимо выбирать компоненты с высокой электрохимической стабильностью, умеренной полярностью и низкой вязкостью, которыми могут быть ацетонитрил, сложные эфиры с низкими температурами плавления, а также некоторые простые эфиры, в молекулах которых отсутствуют вторичные атомы углерода в α -положении по отношению к атому кислорода.

Использование в качестве ионогенов наиболее электрохимически стабильных солей с циклическими катионами, например, тетрафторбората 1,1-диметилпирролидиния, позволило разработать электролиты для эксплуатации СК с рабочим напряжением 3 В в интервале температур от -68 °С до $+65$ °С. Испытания разработанных электролитов в составе полноразмерных промышленно выпускаемых элементов СК подтвердили их высокую ресурсную стабильность в течение 10000 циклов непрерывного заряда-разряда при плотности тока 1,5 А/г.

Литература

1. Tabarov, F. S., Galimzyanov, R. R., Krechetov, I. S., Kalashnik, A. T., Galimzyanov, T. R., Boboev, I. R., Lisitsin, A. V., and Stakhanova, S. V. Vinylene carbonate, toluene and diethyl ether as electrolyte additives for a wide-temperature range operating of EDLCs // Journal of Power Sources. 2023. vol. 560, p. 232658.
2. Galimzyanov, R. R., Stakhanova, S. V., Krechetov, I. S., Kalashnik, A. T., Astakhov, M. V., Lisitsin, A. V., Rychagov, A. Y., Galimzyanov, T. R., and Tabarov, F. S. Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors. // Journal of Power Sources. 2021. vol. 495, p. 229442.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДНК: ОТ КОРОТКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ ДО МАССИВНЫХ ДВУНИТЕВЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

**Е.В. Супрун^{1,2}, С.А. Хмелева², К.Г. Птицын², Л.К. Курбатов²,
С.П. Радько²**

¹ ФГБОУВО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова»,
Химический факультет, Москва, Россия

² ФГБНУ «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н.
Ореховича», Москва, Россия

lenasuprun@mail.ru

Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), несущие генетическую информацию, являются неотъемлемой частью всех живых организмов и вирусов. Молекулы ДНК служат надежными маркерами инфекционных заболеваний и микробного заражения человека и окружающей среды. Прямое электрохимическое обнаружение продуктов амплификации нуклеиновых кислот (ампликонов) перспективно для разработки способов анализа биологических образцов *in situ*. Однако электрохимическое поведение ДНК, в частности, двунитевых ДНК ампликонов, до конца не изучено.

Целью данного исследования стало выявить влияние структуры молекул на способность ДНК к электрохимическому окислению на поверхности печатных графитовых электродов за счет остатков гуанина и аденина [1–3]. Было изучено электрохимическое поведение нескольких групп синтетических олигонуклеотидов, а также препаратов ДНК из сельди, лосося и *E. coli*. Было обнаружено, что пики окисления остатков гуанина и аденина исчезают в результате объединения комплементарных одонитевых олигонуклеотидов в двойную спираль. Более того, анализ фракций ДНК сельди показал, что образец с самой низкой молекулярной массой (< 3 кДа) дает наибольшие пики окисления. Таким образом, образование двойной спирали затрудняет окисление ДНК за счет остатков азотистых оснований, которые становятся недоступными для реакций на поверхности электрода, если только не происходит денатурации или дегградации биополимера. Можно предположить, что низкомолекулярные одонитевые фрагменты вносят основной вклад в регистрируемый сигнал электроокисления ДНК, особенно в случае гетерогенных препаратов из природных источников.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-14-00247, <https://rscf.ru/project/19-14-00247/>.

Литература

1. Suprun, E.V.; Kutdusova, G.R.; Khmeleva, S.A.; Radko, S.P. Towards deeper understanding of DNA electrochemical oxidation on carbon electrodes // *Electrochem. Commun.* 2021. vol. 124, № 106947.
2. Suprun, E.V. Direct electrochemistry of proteins and nucleic acids: the focus on 3D structure // *Electrochem. Commun.* 2021. vol. 125, № 106983.
3. Suprun, E.V.; Kutdusova, G.R.; Khmeleva, S.A.; Ptityn, K.G.; Kurbatov, L.K.; Radko, S.P. Voltammetric oxidation behavior of single-stranded DNA on carbon screen printed electrodes: From short oligonucleotides to ultralong amplification products // *Microchem. J.* 2023. vol. 191, № 108800.

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н.Ф. Уваров

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

uvarov@solid.nsc.ru

Композиционные твердые электролиты - широкий класс материалов, ионная проводимость которых определяется существенным влиянием границ раздела фаз (интерфейсов) на транспортные свойства материала. В этой связи информация о характеристиках границ раздела фаз в таких материалах представляет собой большую ценность. В общем случае в область межфазного контакта входят приповерхностные области контактирующих фаз, которые являются заряженными и образуют двойной электрический слой. Поэтому, для описания свойств интерфейса можно применять электрохимические подходы. В докладе рассмотрены основные эффекты, наблюдаемые в композиционных твердых электролитах различного типа, которые можно описать в рамках электрохимического подхода, а также ряд новых эффектов, требующих объяснения.

Структура межфазной границы определяется характером химической связи в отдельных компонентах, их атомарной структурой и взаимодействием между компонентами. В металлах и молекулярных соединениях структура границ раздела фаз может быть описана в рамках геометрического подхода, например, решетки совпадающих узлов. При этом, в отличие от обычных межзеренных границ, необходимо учитывать эффекты сегрегации, т.е. перераспределение атомов между компонентами вблизи контакта фаз. Граница раздела фаз между двумя ионными соединениями определяется не только геометрическими параметрами ионов, но и распределением зарядов. В связи с сильным влиянием кулоновского взаимодействия наблюдаются более сильные изменения локальной структуры компонентов в области контакта, сопровождающиеся существенными эффектами сегрегации.

Частным случаем эффекта сегрегации является накопление (химическая адсорбция) точечных дефектов в приповерхностной области ионного соединения, приводящее к росту его ионной проводимости [1-3]. В этом случае ионная проводимость должна возрастать пропорционально общей концентрации избыточных дефектов, локализованных вблизи интерфейсов. Это предположение качественно согласуется с экспериментальными данными по ионной проводимости композиционных твердых электролитов типа "соль-оксид". С другой стороны, сегрегация примесей может привести к снижению концентрации дефектов в области контакта фаз, что наблюдается в случае оксидных твердых электролитов с кислородной ионной проводимостью.

Для описания указанных выше эффектов, связанных с образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз может быть использована электрохимическая модель Штерна, учитывающая эффекты адсорбции (сегрегации) дефектов или примесей на границе раздела фаз [4,5]. В рамках модели можно описать равновесие дефектов и изменение потенциала как на свободной поверхности ионного кристалла, так и на границе раздела фаз между двумя ионными соединениями.

Таким образом, электрохимический подход дает возможность (по крайней мере на качественном уровне) адекватного описания электрических свойств границ раздела фаз в композиционных твердых электролитах. Тем не менее, ряд экспериментальных

фактов, полученных в различных системах, сложно объяснить исключительно образованием двойного электрического слоя. К таким эффектам можно отнести [2-3]:

- аномально высокую концентрацию носителей тока в композиционных твердых электролитах, особенно в нанокompозитах, значительно превышающую значение, полученное в рамках модели Штерна, которое определяется количеством поверхностных центров на границе раздела фаз;

- изменение термодинамических свойств ионных солей в нанокompозитах, в частности, уменьшение тепловых эффектов, связанных с полиморфными фазовыми переходами и плавлением соли;

- образование аморфной атомарной структуры ионного соединения вблизи межфазного контакта. В нанокompозитах при достаточно высокой концентрации дисперсной добавки или в случае, когда весь объем соли находится в нанопорах, соль полностью переходит в аморфное состояние. Оценочная толщина аморфного слоя в различных композитах составляет 2-4 нм;

- общий характер этих закономерностей, вне зависимости от типа гетерогенной добавки (оксиды [1-3, 6], металлоорганические соединения [7, 8], наноалмазы [9]) или соли (неорганические [1-3, 6] или органические [8, 10] соединения).

В докладе проанализированы возможности проявления указанных выше явлений как следствие межфазного поверхностного взаимодействия и размерных эффектов при одновременном образовании двойного электрического слоя на межфазном контакте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда, проект 20-13-00302

Литература

1. Maier, J. Ionic and electronic carriers in solids—physical and chemical views of the equilibrium situation // *Solid State Ionics*. 2001. vol. 143, p. 17-23,
2. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Изд. СО РАН: Новосибирск. 2008. 254 с.
3. Uvarov, N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies // *J. Solid State Electrochem*. 2011. vol.15, p. 367–389.
4. Уваров Н.Ф. Поверхностное разупорядочение классических и суперионных кристаллов: описание в рамках модели Штерна. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 388-397
5. Uvarov, N.F. Estimation of the surface potential in superionic oxide conductors using the Stern model // *Solid State Ionics*. 2008. vol. 179, P. 783-787.
6. Uvarov, N.; Ulihin, A.; Ponomareva, V.; Kovalenko, K.; Fedin, V. Effect of Pore Filling on Properties of Nanocomposites LiClO₄-MIL-101(Cr) with High Ionic Conductivity // *Nanomaterials*. 2022. vol. 12, 3263.
7. Uvarov N.F.; Ulihin A.S.; Mateyshina Y.G. Nanocomposite alkali-ion solid electrolytes. In: *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*. Ed. by V.A. Sadykov. Elsevier, 2019. Chapter 11. P. 393-434.
8. Ulihin A.S.; Uvarov N.F.; Kovalenko K.A.; Fedin V.P. Ionic conductivity of tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate in the MIL-101(Cr) metal-organic framework // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. V. 332, 111710.
9. Mateyshina, Yulia G. ; Alekseev, Dmitriy V. ; Uvarov, Nikolai F. / Ionic transport in CsNO₂-based nanocomposites with inclusions of surface functionalized nanodiamonds // *Nanomaterials*. 2021. vol. 11, P. 1-10.
10. Mateyshina, Y.; Stebnitskii, I.; Shviltsov, D.; Ilyina, E.; Ulihin, A.; Bukhtiyarov, A.; Uvarov, N. Hybrid Nanocomposite Solid Electrolytes (n-C₄H₉)₄NBF₄-MgO // *Intern. J. Mol. Sci*. 2023. vol. 24, 10949.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИПЕРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ $[N_{xy}pip]BF_4$ ДОПИРОВАННЫХ ТЕТРАФТОРБОРАТОМ ЛИТИЯ

А.С. Улихин¹, А.В. Измоденова^{1,2}, А.В. Ухина¹, Н.Ф. Уваров¹,
К.Ш. Рабаданов³, М.М. Гафуров³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Аналитический центр коллективного пользования ДФНЦ РАН, Махачкала, Россия

ulikhin@solid.nsc.ru

Пластические фазы органических солей представляют собой новый уникальный класс твердых материалов, сочетающих кристаллическую структуру, умеренную пластичность и относительно высокую ионную проводимость. В расплавленном состоянии органические соли представляют собой ионные жидкости с высокой ионной проводимостью. Существующие ниже точки плавления высокотемпературные пластические фазы этих солей можно рассматривать как промежуточное состояние между ионными жидкостями и твердыми телами с полностью упорядоченной структурой. Сильная локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают ионный транспорт в органических солях. Носителями заряда могут быть относительно крупные органические катионы или анионы. Введение солей лития в структуру пластических фаз органических солей приводит к резкому увеличению литий-ионной проводимости. В нашей недавней работе [1] мы сообщили о высокой литий-ионной проводимости твердых электролитов в бинарной системе $[N_{13}rug]BF_4-LiBF_4$. Установлено, что электролиты $[N_{13}rug]BF_4-LiBF_4$ обладают высокой ионной проводимостью $\sim 10^{-3}-10^{-2}$ См/см при 60°C и образуют новое соединение $3[N_{13}rug]BF_4 \cdot 2LiBF_4$.

Известно, что соли пиперидиния обладают высокой термической стабильностью. В частности, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-1-пропилпиперидиния стабилен до 300°C. Также известно, что ионные жидкости на основе солей пиперидиния электрохимически стабильны в широком диапазоне напряжений.

В настоящей работе изучен эффект введения литиевой соли $LiBF_4$ в органические соли замещенного пиперидиния $[N_{xy}pip]BF_4$. Исследованы тепловые свойства, кристаллическая структура и ионная проводимость фаз в бинарной системе $[N_{xy}pip]BF_4-LiBF_4$, а также проведены электрохимические и импедансные измерения для выяснения возможности использования исследуемых твердых электролитов в твердотельных литиевых батареях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-23-00556).

Литература

1. Ulihin, A., Novozhilov, D., Uvarov, N. Solid Electrolytes in the N-propyl-N-methyl-Pyrrolidinium Tetrafluoroborate - Lithium Tetrafluoroborate System// Batteries. 2023. V. 9(3), P.167.

ОБ ОСОБЕННОСТИ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ – ОТСУТСТВИИ СИММЕТРИИ ПЕРЕКРЕСТНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

А.Н. Филиппов

Губкинский университет, Москва, Россия

filippov.a@gubkin.ru

В рамках линейной термодинамики неравновесных процессов проведен расчет всех кинетических коэффициентов для ячеечной модели заряженной мембраны. Показано, что для этой модели нарушается принцип взаимности Онзагера – сопряженные кинетические коэффициенты L_{ij} и L_{ji} не равны между собой ($i \neq j$).

Заряженная мембрана моделируется периодической решеткой пористых заряженных сферических частиц одного и того же радиуса a , заключенных в жидкие сферические оболочки радиуса b , который выбирается так, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки равнялось объемной доле частиц в дисперсной системе, $(a/b)^3 = 1 - m_0$ (m_0 – макроскопическая пористость, зависящая от способа упаковки пористых частиц). Согласно ячеечному методу, задача определения кинетических коэффициентов сводится к решению краевой задачи для единичной ячейки. Движение вязкой несжимаемой жидкости (электролита) во внешней по отношению к частице области ($a < r < b$) описывается уравнением Стокса при малых числах Рейнольдса, дополненным пространственной электрической силой. Движение жидкости внутри пористой частицы ($0 \leq r < a$) подчиняется уравнению Бринкмана, осложненному аналогичной пространственной силой. Электрический потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона внутри и вне пористых частиц, а для векторов плотности потоков ионов используется представление Нернста–Планка. При этом в системе отсутствуют источники и стоки зарядов, а задача рассматривается в стационарной постановке. На межфазной границе $r = a$ ставятся условия непрерывности скорости, полного тензора напряжений и радиальных потоков ионов. На границе жидкой оболочки $r = b$ ставится условие Кувабары (отсутствие завихренности).

При расчете коэффициентов L_{ij} в качестве независимых термодинамических сил, задаваемых в процессе проведения эксперимента, выбирались градиенты давления, электрического и химического потенциалов, соответственно: ∇p , $\nabla \phi$, $\nabla \mu$. В качестве зависимых термодинамических параметров, определяемых в эксперименте, брались плотности потоков: U – растворителя, I – подвижных зарядов (плотность электрического тока), J – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения в случае изотермических процессов записываются в виде системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} U = -(L_{11}\nabla p + L_{12}\nabla\phi + L_{13}\nabla\mu), \\ I = -(L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\phi + L_{23}\nabla\mu), \\ J = -(L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla\phi + L_{33}\nabla\mu). \end{cases}$$

В работе [1] была поставлена и решена в общем виде задача определения коэффициентов L_{ij} , а также получена точная формула для гидродинамической проницаемости L_{11} заряженной мембраны. В [2] были определены электроосмотическая проницаемость L_{12} и удельная электропроводность L_{22} , а в работе [3] – диффузионная

проницаемость L_{33} и электродиффузионный коэффициент L_{23} катионообменной мембраны. В работах [4, 5] ячеечная модель была успешно верифицирована на экспериментальных данных, полученных для литой перфторированной мембраны МФ-4СК и ее модификаций нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами платины и железа в водных растворах HCl, а также экструзионной мембраны МФ-4СК на ряде 1:1 электролитов (HCl, NaCl, KCl, LiCl, CsCl). Для определения физико-химических и геометрических параметров модели был создан специальный алгоритм и программа в вычислительной среде Mathematica® с целью одновременной оптимизации по экспериментальным зависимостям удельной электропроводности и электроосмотической или диффузионной проницаемости [4, 5]. В работе [6] было обнаружено несовпадение капиллярно-осмотического L_{13} и обратноосмотического L_{31} коэффициентов, что противоречит принципу взаимности Онзагера. Эффект связан с тем, что принцип взаимности в рамках линейной термодинамики необратимых процессов справедлив для систем, для которых обобщенные потоки равны нулю при термодинамических силах, отличных от нуля [7]. Кроме L_{13} и L_{31} , мы сравнили пары коэффициентов L_{12} и L_{21} , а также электродиффузионные коэффициенты L_{23} и L_{32} , чтобы подтвердить их асимметрию. При этом оказалось, что наименьшее различие наблюдается для пары L_{12} и L_{21} , а наибольшее – для пары L_{13} и L_{31} . Сам Онзагер [8] не привел феноменологического доказательства справедливости своей гипотезы и ссылаясь на то, что экспериментальные данные могут быть мерилем состоятельности принципа взаимности. В то же время М.М. Мамедов такое доказательство опубликовал в 2003 году [7]. В этой связи следует аккуратно относиться к определению транспортных характеристик заряженных пористых слоев (ионообменных мембран), которые зависят от перекрестных кинетических коэффициентов, из-за несимметричности последних. Мамедов показал, что принцип Онзагера строго выполняется только для систем, находящихся фактически в состоянии равновесия, что существенно снижает его значимость. С другой стороны, можно предположить, что принцип взаимности будет выполняться и при малых значениях потоков, что и наблюдается в действительности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 23–19–00520).

Литература

1. Filippov, A.N.; A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Hydrodynamic Permeability // Colloid J. 2018. vol. 80, p. 716–727.
2. Filippov, A.N.; A Cell Model of the Ion-Exchange Membrane. Electrical Conductivity and Electroosmotic Permeability // Colloid J. 2018. vol. 80, p. 728–738.
3. Filippov, A.N.; A Cell Model of the Ion-Exchange Membrane. Electrodifusion Coefficient and Diffusion Permeability, // Colloid J. 2018. vol. 83, p. 387–398.
4. Filippov, A.N.; Shkirskaya, S.A. Verification of the Cell (Heterogeneous) Model of an Ion-Exchange Membrane and Its Comparison with the Homogeneous Model // Colloid J. 2019. vol. 81, p. 797–606.
5. Filippov, A.N.; Shkirskaya, S.A. Approbation of the Cell Model of a Cation-Exchange Membrane on 1:1 Electrolytes, // Membr. Membr. Technol. 2019, vol. 1, p. 278–285.
6. Filippov, A.N. A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Capillary-Osmosis and Reverse-Osmosis Coefficients // Colloid J. 2022. vol. 84, p. 332–343.
7. Мамедов, М.М. Феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. С. 39.
8. Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes I // Phys. Rev. 1931. vol. 37, p. 405–426.

ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ БИМЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

А.С. Гнеденков, В.С. Филонина, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
г. Владивосток, Россия

filonina.vs@gmail.com

Формирование на поверхности магния и его сплавов защитных биоактивных покрытий – один из наиболее доступных, технологичных и эффективных способов контроля процесса биодеградации материала [1–4]. В настоящее время широко распространено формирование ингибиторсодержащих смарт-покрытий, обладающих свойством самозалечивания (самовосстановления) [5]. Данный эффект активной антикоррозионной защиты позволяет существенно пролонгировать период эксплуатации материала в агрессивных средах. На сегодняшний день проводятся исследования по включению в состав защитных покрытий церийсодержащих соединений, применяемых в качестве ингибитора коррозии [6–9]. Представленная работа посвящена формированию на поверхности магниевых сплавов новых биосовместимых поверхностных слоёв на базе биорезорбируемого гидроксиапатитсодержащего покрытия, полученного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и модифицированного нитратом церия. В ходе проведения исследования на магниевом сплаве МА8 были сформированы: базовое ПЭО-покрытие; композиционные слои, полученные импрегнированием пористой части ПЭО-слоя нитратом церия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М (КП-НЦ005 и КП-НЦ01 соответственно); гибридные покрытия, полученные обработкой образцов с КП-НЦ005 и КП-НЦ01 раствором поликапротактона (6 масс.%) в дихлорметане (ГП-НЦ005 и ГП-НЦ01 соответственно).

В результате плазменного электролитического оксидирования на поверхности сплава МА8 было сформировано гетерооксидное покрытие с развитой морфологией поверхности. Фазовый состав ПЭО-слоя, согласно данным РФА, включал периклаз (MgO), форстерит (Mg_2SiO_3), стехиометрический гидроксиапатит ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), а также фосфат натрия-магния ($Na_2Mg(PO_3)_4$). На основании анализа данных электрохимических испытаний, проведённых в физиологическом растворе (0,9 масс. % $NaCl$), изотоническом плазме крови человека, было выявлено, что наилучшей коррозионной стойкостью характеризуются образцы с гибридным покрытием ГП-НЦ01. Методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации было установлено, что образцы с данным покрытием обладают наименьшим значением плотности тока коррозии, I_c , (после 24 ч выдержки $I_c = 1,7 \cdot 10^{-7}$ А/см²), наибольшим значением поляризационного сопротивления, R_p , (после 24 ч выдержки $R_p = 2,3 \cdot 10^5$ Ом·см²), а также наибольшим значением модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц, $|Z|_{f=0,1}$ Гц, (после 24 ч выдержки $|Z|_{f=0,1}$ Гц = 23228 Ом·см²). Эффективность действия ингибитора для данного типа покрытий, оцененная после 24 ч выдержки образцов в растворе хлорида натрия, составила 83 %.

На основании анализа данных, полученных в ходе проведения экспериментов, было установлено, что импрегнирование пор базового ПЭО-слоя нетоксичным

ингибитором коррозии, а также введение в состав покрытий биodeградируемого полимерного материала способствует значительному увеличению стойкости исследуемых образцов магниевого сплава МА8 к протеканию коррозионных процессов в физиологических растворах.

Формирование и анализ химического состава покрытий выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130. Анализ электрохимических свойств проведен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10148.

Литература

1. Gnedenkov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Filonina, V.S.; Ustinov, A.Y.; Sukhoverkhov, S.V.; Gnedenkov, S.V. New Polycaprolactone-Containing Self-Healing Coating Design for Enhance Corrosion Resistance of the Magnesium and Its Alloys // *Polymers*. 2022, vol. 15, p. 202.
2. Gnedenkov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Filonina, V.S.; Plekhova, N.G.; Gnedenkov, S. V Smart Composite Antibacterial Coatings with Active Corrosion Protection of Magnesium Alloys. // *J. Magnes. Alloy*. 2022. vol. 10, p. 3589.
3. Gnedenkov, A.S.; Filonina, V.S.; Sinebryukhov, S.L.; Gnedenkov, S.V. A Superior Corrosion Protection of Mg Alloy via Smart Nontoxic Hybrid Inhibitor-Containing Coatings. // *Molecules*. 2023. vol. 28, p. 2538.
4. Gnedenkov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Filonina, V.S.; Ustinov, A.Y.; Gnedenkov, S.V. Hybrid Coatings for Active Protection against Corrosion of Mg and Its Alloys. // *Polymers*. 2023. vol. 15, p. 3035.
5. Thiangpak, P.; Rodchanarowan, A. The Synthesis of Polycaprolactone (PCL) Microspheres Containing Cerium (III) Nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) Self-Healing Agent via Double Emulsion Evaporation Method. // *Mater. Today Commun*. 2020, vol. 25, 101668.
6. Matsuda, T.; Jadhav, N.; Kashi, K.B.; Jensen, M.; Suryawanshi, A.; Gelling, V.J. Self-Healing Ability and Particle Size Effect of Encapsulated Cerium Nitrate into PH Sensitive Microcapsules. // *Prog. Org. Coatings* 2016, vol. 90, p. 425.
7. An, K.; Sui, Y.; Wang, Y.; Qing, Y.; Long, C.; Liu, X.; Shang, Y.; Liu, C. Synergistic Control of Wetting Resistance and Corrosion Inhibition by Cerium to Enhance Corrosion Resistance of Superhydrophobic Coating. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*. 2022. vol. 653, 129874.
8. Guo, J.; Liu, X.; Du, K.; Guo, Q.; Wang, Y.; Liu, Y.; Feng, L. An Anti-Stripping and Self-Healing Micro-Arc Oxidation/Acrylamide Gel Composite Coating on Magnesium Alloy AZ31. // *Mater. Lett*. 2020. vol. 260, 126912.
9. Zahedi Asl, V.; Zhao, J.; Anjum, M.J.; Wei, S.; Wang, W.; Zhao, Z. The Effect of Cerium Cation on the Microstructure and Anti-Corrosion Performance of LDH Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloy. // *J. Alloys Compd*. 2020. vol. 821, 153248.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

**В.В. Кузнецов^{1,2}, Б.И. Подловченко³, Д.А. Ханин^{1,4}, М.А. Волков²,
К.В. Фролов¹**

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

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

³ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

⁴ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

vitkuzn1@mail.ru

Развитие водородной энергетики ставит задачу оптимизации технологии электрохимического получения водорода с целью снижения его стоимости. Известно, что наибольшую каталитическую активность в реакции выделения водорода проявляет платина. Дороговизна и дефицитность платины заставляют искать способы уменьшения ее количества в катализаторе. Для синтеза композитных материалов, содержащих небольшие количества благородных металлов, перспективно использование метода гальванического вытеснения [1–3], при применении которого обычно электрод из неблагородного металла приводят в контакт с растворами, содержащими соли платиновых металлов, при разомкнутой цепи.

В то же время для нанесения частиц металла-катализатора методом гальванического вытеснения можно использовать не только неблагородные металлы, но и соединения, способные к частичному окислению ионами благородного металла, например, H_xMoO_3 [4], карбиды [5] (для таких процессов применяется также термин «бестоковая поверхностная редокс-реакция»). Карбиды переходных металлов представляют интерес как каталитические активные и химически устойчивые подложки для нанесения платины. В данной работе композитные материалы, содержащие наночастицы платины на поверхности карбидов Mo, Zr и Nb, были получены по бестоковой редокс-реакции между тетрахлоороплатинатом(II) калия и карбидом (фон – 0,5 М H_2SO_4). При приведении карбида с раствором, содержащим K_2PtCl_4 , происходили сопряженные реакции восстановления ионов тетрахлоороплатината(II) с образованием нанокластеров платины и окисления поверхностных слоев карбида.

Наибольшее количество платины было осаждено при восстановлении тетрахлоороплатината(II) карбидом молибдена Mo_2C , а наименьшее – в реакции с ZrC . Полученные материалы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Удельная площадь поверхности осажденной платины составила 28 $\text{m}^2/\text{г}$ для $\text{Pt}/\text{Mo}_2\text{C}$, 26 $\text{m}^2/\text{г}$ для Pt/ZrC и 10 $\text{m}^2/\text{г}$ для Pt/NbC при концентрации соли платины в растворе 0,05 М и времени осаждения 20 мин при 60 °С. Полученные материалы проявили высокую каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода в кислых растворах.

Литература

1. S. R. Brankovic, J. X. Wang and R. R. Adzic, *Surface Sci.* 2001, 474, L173.
2. A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, *Catalysts* 2017, 7(3), 80.
3. B.I. Podlovchenko, T.D. Gladysheva, Yu. M. Maksimov, D.S. Volkov, K.I. Maslakov, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, 24, 1439.
4. V.V. Kuznetsov, B.I. Podlovchenko, R.S. Batalov, E.A. Filatova, *Electrochim. Acta*, 2019, 300, 274.
5. V.V. Kuznetsov, B.I. Podlovchenko, K.V. Frolov, M.A. Volkov, D.A. Khanin, *JSEL*, 2022, 26, 2183

ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.В. Чернышева, Н.В. Смирнова

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия*

da.leontyva@mail.ru

Благодаря высокой удельной мощности и емкости, скорости заряда/разряда, долговечности и безопасности эксплуатации, суперконденсаторы (СК) нашли свою нишу и успешно используются, например, для рекуперации энергии торможения или импульсной подачи энергии при запуске автомобилей. В качестве электродных материалов в двойнослойных СК исследуется широкий спектр углеродных материалов (УМ), в том числе получаемых из растительного сырья [1] и отходов его переработки [2-4].

Для улучшения электрохимических свойств углеродных материалов, в том числе, применяется допирование различными гетероатомами (N, B, P и F), способными встраиваться в кристаллическую структуру графита, образовывать дефекты и различные поверхностные функциональные группы (ПФГ), играющие роль активных центров. Наличие гетероатомов способно существенно повысить смачиваемость, проводимость и стабильность электродных материалов, а также обеспечить наряду с емкостью двойного слоя (ДЭС) дополнительную псевдоемкость за счет фарадеевских реакций с участием ПФГ. Одним из способов введения гетероатомов является, так называемое, прямое (*in-situ*) допирование, которое заключается в синтезе УМ в присутствии содержащих гетероатомы прекурсоров для обеспечения более равномерного встраивания гетероатомов в углеродный скелет.

В данной работе [4] нами впервые была рассмотрена возможность использования жидкой фракции гуминов (отходов каталитической переработки растительного сырья в производные фурана, так называемые «соединения-платформы» [5]) в качестве универсальной основы для прямого допирования углеродных материалов. Это стало возможным благодаря поликонденсации гуминов с азотсодержащим сшивающим компонентом меламинам и последующей термохимической конверсии получаемых полимеров. Предложенный нам подход позволил получить допированный азотом углеродный материал за счет образования соответствующих химических связей по всему объему материала до его карбонизации.

В результате комплексного физико-химического исследования, установлено оптимальное соотношение гуминов и меламина в исходных полимерах, обеспечивающее формирование в процессе химической активации развитой площади поверхности, иерархической структуры пористости, а также равномерное встраивание азота в углеродный каркас в пиридиновой, пиррольной и графитовой форме.

В ходе электрохимических исследований серии N-допированных УМ в трехэлектродной ячейке, было установлено, что лучшими удельными характеристиками обладает материал, полученный в результате термохимической активации (в присутствии КОН при 1000 °С в инертной атмосфере) предварительно карбонизированного полимера с соотношением гуминов к меламину 2:1. Данный материал обладает высокой удельной емкостью (425 Ф/г), низким сопротивлением (0,22 Ом) и отличной стабильностью в процессе длительного циклирования.

Двухэлектродная симметричная ячейка (CR2025), собранная на его основе, также показала высокую удельную емкость 233 Ф/г, плотность энергии 11,4 Втч/кг при удельной мощности 500 Вт/кг, низкий саморазряд и сохранение 100 % начальной удельной емкости после 25 000 циклов в режиме заряда/разряда, что говорит о перспективности применения разработанного нами подхода к получению гетероатом-допированных УМ для электродов суперконденсаторов.

Работа выполнена при поддержке «Российского научного фонда», проект № 21-13-00177.

Литература

1. D. Chernysheva, M. Konstantinov, E. Sidash, T. Baranova, V. Klushin, D. Tokarev, V. Andreeva, E. Kolesnikov, V. Kaichev, M. Gorshenkov, N. Smirnova. *Fomes fomentarius* as a bio-template for heteroatom-doped carbon fibers for symmetrical supercapacitors // *Symmetry*. 2023. 15(4), p. 846.
2. D. Chernysheva, M. Konstantinov, E. Sidash, V. Klushin, D. Tokarev, V. Andreeva, V. Butova, V. Kaichev, N. Smirnova, V. Ananikov. Tuning Sugar Biomass Waste Conversion for the Preparation of Carbon Materials for Supercapacitors and Catalysts for Oxygen Reduction // *Energy Technol.* 2023. 11, p. 2201145.
3. D. Chernysheva, Y. Chus, V. Klushin, T. Lastovina, L. Pudova, N. Smirnova, O. Kravchenko, V. Chernyshev, V. Ananikov. Sustainable utilization of biomass refinery wastes for accessing activated carbons and supercapacitor electrode materials // *ChemSusChem*. 2018. 11, p. 3599-3608.
4. D. Chernysheva, E. Sidash, M. Konstantinov, V. Klushin, D. Tokarev, V. Andreeva, E. Kolesnikov, V. Kaichev, N. Smirnova, V. Ananikov. «Liquid-to-solid» conversion of biomass wastes enhanced by nitrogen doping for the preparation of high-valueadded carbon materials for energy storage with superior characteristics // *ChemSusChem*. 2023. 16, p. e202202065.
5. V.P. Kashparova, D.V. Chernysheva, V.A. Klushin, V.E. Andreeva, O.A. Kravchenko, N.V. Smirnova. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass // *Russ. Chem. Rev.* 2021. 90 (6), p.750-784 [*Успехи химии*. 2021. 90 (6). 750-784].

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА

В.А. Сафонов, М.А. Чоба

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

safon@elch.chem.msu.ru

Углеродные материалы в контакте с растворами на основе неводных растворителей – системы, которые активно изучаются электрохимиками. Среди таких растворителей часто используются органические карбонаты. Так, пропиленкарбонат (ПК) применяется в качестве компонента растворов в двойнослойных суперконденсаторах и металл-ионных аккумуляторах поскольку обладает высокой диэлектрической проницаемостью и стабильностью в широком интервале потенциалов (~3 В) при контакте с электродами из углерода и некоторых других материалов. Вместе с тем, структура границы раздела углеродных материалов (в том числе графита, использованного в работе) с растворами на основе ПК или подобных растворителей довольно сложна. Очевидно, что результаты исследований на таких электродах сильно зависят от метода их синтеза и подготовки к измерениям. Следовательно, важно работать в условиях, которые позволяют получать хорошо воспроизводимое от опыта к опыту исходное (стандартное) состояние поверхности электрода. Таковым условиям отвечает метод *in situ* измерений на электродах с механически обновляемой поверхностью, т.е. без разрыва цепи поляризации (см., например, [1] и ссылки там).

Используя этот метод, были получены данные, характеризующие поведение специально приготовленного графитового электрода (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) в ПК растворах. С помощью ЦВА и импедансной спектроскопии была определена область потенциалов, в которой данный электрод в контакте с растворами LiClO₄ в ПК можно считать идеально поляризуемым. Установлено, что в этой области потенциалов на емкостных кривых (рис. 1, кривые 1 – 5) наблюдается характерный минимум, глубина которого растет с разбавлением электролита. Показано, что положение этого минимума при потенциале -0.05 В (по водн. нас. к. э.) отвечает максимальной диффузности двойного слоя при потенциале нулевого заряда (пнз).

Проведено сопоставление полученных C, E -кривых с подобными зависимостями на ртутном электроде (рис. 1, кривые 6 – 10). Высказано и обосновано предположение, что наблюдаемые заниженные значения емкости двойного

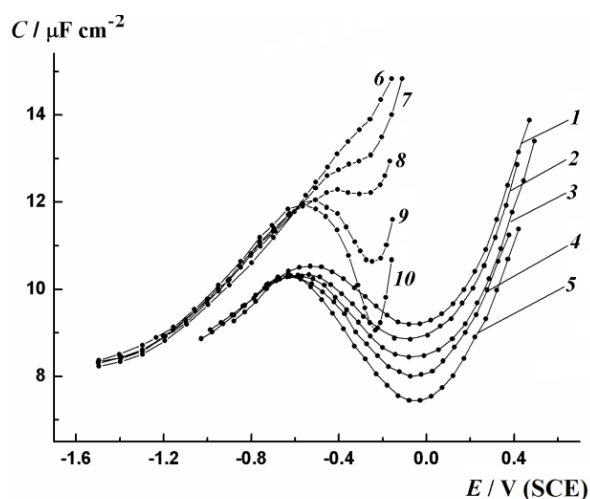


Рис. 1. C, E -зависимости на графитовом (1-5) и Hg (6-10) электродах в ПК растворах LiClO₄ с концентрациями, М: (1) и (6) - 0.2, (2) и (7) - 0.1, (3) и (8) - 0.05, (4) и (9) - 0.025, (5) и (10) - 0.01.

слоя в области положительных зарядов поверхности и вблизи пнз графитового электрода в ПК растворах связаны с полупроводниковыми свойствами материала этого электрода.

Предложена и реализована базирующаяся на представлениях Герисера и сотр. [2] оригинальная методика [3] расчета компонентов суммарного скачка потенциала (ϕ) и суммарной емкости (C) исследуемого электрода в области его «объемного заряда»: величины ϕ_1 и C_1 , соответственно.

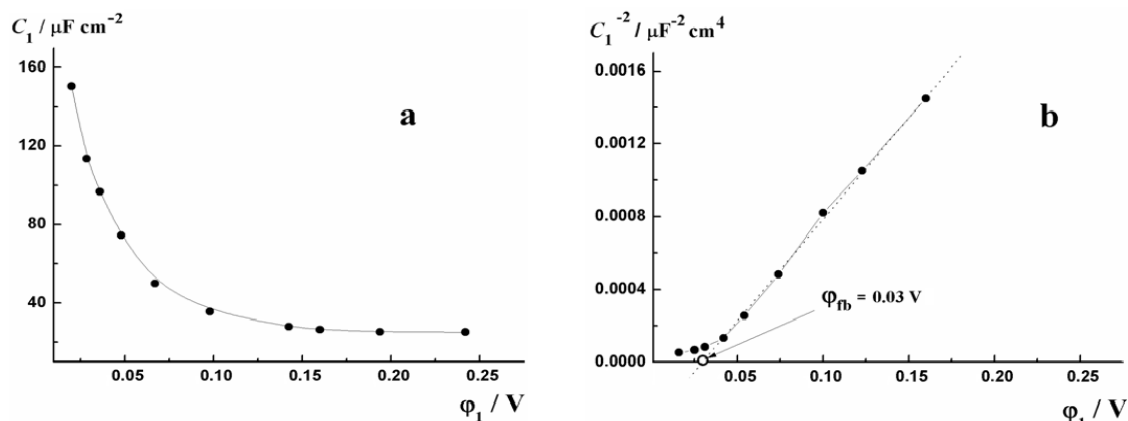


Рис. 2. Рассчитанные зависимости (а) емкости C_1 от скачка потенциала в области объемного заряда ϕ_1 для обновляемого графитового электрода в контакте с раствором 0.1 LiClO₄ в ПК и (б) та же зависимость в координатах Мотта-Шоттки (пунктир - линейная зависимость, которая характеризует полупроводниковые свойства электрода).

На рис. 2 показано, что результаты расчета вполне удовлетворительно согласуются с известной моделью Мотта-Шоттки. Это позволило дать количественную оценку таким характеристикам материала изученного электрода как потенциал плоских зон ($\phi_{fb} = -0.03 \text{ В}$) и концентрация носителей заряда ($\sim 8.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в зоне проводимости. Столь высокое значение последней величины свидетельствует о том, что полупроводниковые свойства графитового электрода проявляются лишь при положительных зарядах его поверхности и при потенциалах, близких к пнз, а при отрицательных зарядах он ведет себя как обычный металлический электрод.

Вполне вероятно, что указанные особенности графитового электрода могут влиять на кинетику и механизм процессов интеркаляции в него и деинтеркаляции из него щелочных металлов, которые реализуются в современных источниках тока. Анализ экспериментальных данных, проведенный в рамках предложенной методики [3], позволил также сделать вывод о близости хемосорбционных свойств графитового и ртутного электродов по отношению к молекулам ПК.

Настоящее исследование поддержано Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590088-4.

Литература

1. V.A. Safonov, M.A. Choba, O.A. Petrii, The difference between interfaces formed by mechanically renewed gold and silver electrodes with acetonitrile and aqueous solutions // J. Electroanal. Chem., 2018, vol. 808, p. 278 – 285.
2. H. Gerischer, R. McIntyre, D. Scherson, W. Storck, Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, p. 1930-1935.
3. V.A. Safonov, M.A. Choba, M.S. Dolov, Specific features of the interaction of a mechanically renewable graphite electrode with solutions based on propylene carbonate // J. Electroanal. Chem., 2020, vol. 870, p. 114174.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ КАЛИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

В.А. Шавокшина, В.Н. Никитина, А.А. Карякин

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова Химический
факультет, Москва, Россия*

v.shavokshina@analyt.chem.msu.ru

Контроль электролитного состава и ионов калия, в частности, важен в клинической практике. Для этих целей обычно используют потенциометрические ион-селективные электроды, однако в качестве альтернативы возможно использовать и твердоконтактные ион-селективные электроды (ТК ИСЭ). Отсутствие у них внутреннего стандартного раствора позволяет упростить конструкцию сенсора, а также интегрировать его в портативные устройства. В последнее десятилетие возрос интерес к разработке ТК ИСЭ, функционирующих в режиме ненулевого тока [1]. Предложенный ранее амперометрический метод регистрации сигнала ИСЭ при постоянном потенциале в режиме проточно-инжекционного анализа (ПИА) устраняет ограничения потенциометрических ТК ИСЭ, такие как нестабильность фонового сигнала и потенциала [2,3].

В данной работе для создания ТК ИСЭ в качестве твердого контакта предложено использовать каталитически синтезированные наночастицы Берлинской лазури (НЧ БЛ). Регистрацию амперометрического сигнала сенсоров выполняли при постоянном потенциале в режиме ПИА. При инъекции неэлектроактивных ионов (K^+ , Na^+) сенсоры на основе НЧ БЛ генерируют амперометрический отклик в виде пары разнонаправленных пиков. Показано, что даже в отсутствие ион-селективной мембраны БЛ демонстрирует селективность к ионам калия, а отклик на ионы натрия оказывается до 10 раз ниже. Для исследования сопротивления переноса заряда ТК ИСЭ с мембранами различной плотности использовали спектроскопию электрохимического импеданса.

Выбор подходящего буферного раствора-носителя для ПИА, не содержащего мешающих катионов, позволил дополнительно повысить селективность ТК ИСЭ, достигнутый коэффициент селективности ($\log K_{K^+/Na^+}$) равен -2,7. Разработанный сенсор функционирует в широком диапазоне концентраций K^+ ($2,5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М), демонстрируя чувствительность $3,0 \pm 0,4 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, причём чувствительность ТК ИСЭ на основе НЧ БЛ оказалась выше, чем у ТК ИСЭ, использующих пленки БЛ в качестве твердого контакта.

Разработанные ТК ИСЭ просты в изготовлении, время отклика составляет менее 40 секунд, а необходимый объём пробы не превышает 200 мкл. В связи с этим ТК ИСЭ на основе НЧ БЛ в сочетании с проточно-инжекционным амперометрическим режимом детектирования обеспечивают быстрый и селективный анализ, применимый для анализа биологических жидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00131). <https://rscf.ru/en/project/19-13-00131>

Литература

1. Bondar, A. V.; Keresten, V.M.; Mikhelson, K.N. Ionophore-Based Ion-Selective Electrodes in Non-Zero Current Modes: Mechanistic Studies and the Possibilities of the Analytical Application. // J. Anal. Chem. 2022, vol. 77, p. 145–154.
2. Zavolskova, M.D.; Nikitina, V.N.; Maksimova, E.D.; Karyakina, E.E.; Karyakin, A.A. Constant Potential Amperometric Flow-Injection Analysis of Ions and Neutral Molecules Transduced by Electroactive (Conductive) Polymers. // Anal. Chem. 2019, vol. 91, p. 7495–7499.
3. Nikitina, V.N.; Maksimova, E.D.; Zavolskova, M.D.; Karyakin, A.A. Flow Injection Amperometry as an Alternative to Potentiometry for Solid Contact Ion-Selective Membrane-Based Electrodes. // Electrochim. Acta 2021, vol. 377, p. 138074.

TEMPLATED ELECTRODEPOSITION OF INDIUM NANOWIRES AND MEASURING THEIR ELECTRICAL RESISTANCE

A.V. Shashkov¹, A.A. Noyan^{1,2}, K.S. Napolskii^{1,3}

¹ Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny 141700, Russia

³ Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

shashkovav@my.msu.ru

Researching superconducting metal nanowires is an important scientific task because nanowires are widely used in nanoscale electronic and nanophotonic devices. Physical properties of nanowires significantly differ from bulk structures as a result of their size. Among others, these include the properties of electronic transport. It is known that for Cu and Bi nanowires, there is an increase in electrical resistance compared with bulk materials [1,2], which is why the purpose of this work is to measure the electrical resistance of indium nanowires. The choice of indium is due to its superconducting properties [3].

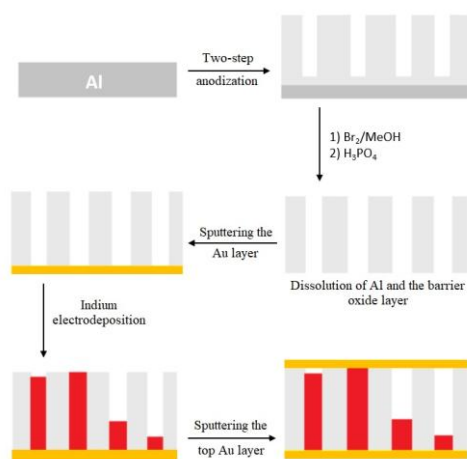


Figure 1. The complete template preparation scheme

To obtain nanowires AAO films with the pore diameters of 45 and 200 nm were prepared. The complete template preparation scheme is shown in the figure 1. The electrodeposition process was carried out in a teflon three-electrode cell. The role of the working electrode was played by a tightly pressed copper substrate with a prepared AAO template placed on it, the counter electrode and the reference electrode were indium electrodes. The modified sulfamate electrolyte was chosen. To select the optimal mode of electrodeposition, a cyclic voltammogram of indium deposition on a copper electrode was obtained. It was found that for electrodeposition in the diffusion mode, taking into account the voltage drops at the electrode/electrolyte interface, an overvoltage of 200 mV is required. As a result, arrays of textured In nanowires with a diameter of 45 and 200 nm were obtained. Fragments of nanowires located in the pores of the AAO template are clearly distinguishable in the figure 2. The growth of nanowires occurs predominantly in one direction, perpendicular to the template surface.

Measurement of the resistance of the entire sample was carried out at a potential of -1 to 1

In the present study nanowires were obtained by templated electrodeposition. Porous films of anodic aluminum oxide (AAO) were used as templates. This method allows the fabrication of arrays of parallel In nanowires with tailored properties by altering conditions of anodization [4]. To obtain nanowires AAO films with the pore diameters of 45 and 200 nm were prepared. The complete template preparation scheme is shown in the figure 1.

The electrodeposition process was carried out in a teflon three-electrode cell. The role of the working electrode was played by a tightly pressed copper substrate with a prepared AAO template placed on it, the counter electrode and the reference electrode were indium electrodes. The modified sulfamate electrolyte was chosen. To select the

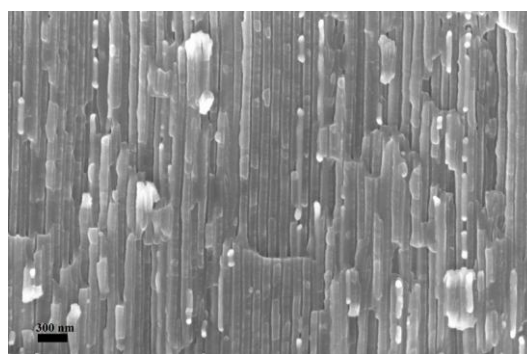


Figure 2. SEM image of the cleavage of the In/AAO nanocomposite for nanowires with a diameter of 45 nm

mV. According to the obtained linear dependence, described by Ohm's law, the resistance value of the entire array of nanowires that reached the surface was measured. To determine the resistance of one nanowire, a potential sweep up to 1 V was made, which led to the melting of the nanowires in the template. Since when a large voltage is applied to the conductor, a large amount of heat is released on it, it can be assumed that this type of I–V curve is due to the gradual burn out of the nanowires and, accordingly, their disconnection from the circuit. Moreover, it is clearly seen that the burn out occurs discretely, because a bundle of distinguishable straight lines is obtained, emerging from the origin of coordinates, thus it can be concluded that each straight line corresponds to a strictly defined number of still unburned nanowires.

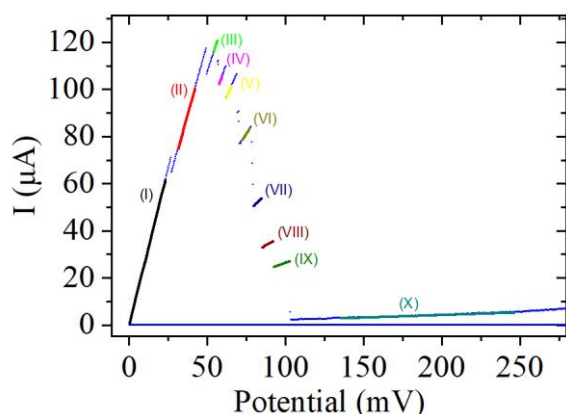


Figure 3. I–V curve of burning out of the sample with nanowires with a diameter of 45 nm

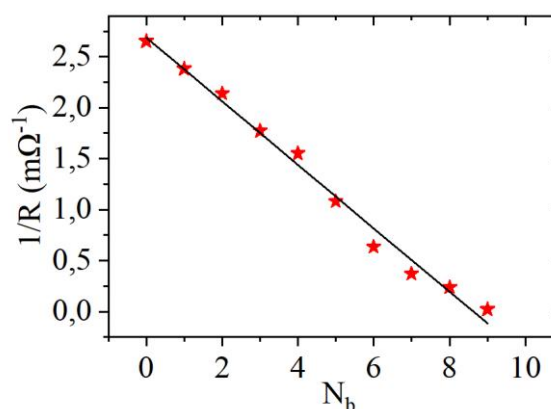


Figure 4. Graph of the dependence of the reciprocal resistance values on the number of burnt nanowires

The resulting set of linear dependences allows us to calculate the resistance of one nanowire. To do this, we locate the coefficients of the straight lines on the graph depending on the expected number of burnt nanowires. Next, a linear approximation of this graph is carried out in accordance with the equation 1:

$$\frac{1}{R} = -\frac{1}{R_0} N_b + \frac{N_{sum}}{R_0}, \quad (1)$$

where R is the measured resistance value, R_0 is the resistance of one nanowire, N_b is the number of burnt nanowires, N_{sum} is the total number of nanowires.

In the course of the work, the following values of the resistance of single In nanowires were obtained: for nanowire with a diameter of 45 nm – 3097 Ω ; for 200 nm – 155 Ω . The properties of electron transport for In nanowires differ from those of bulk structures. In particular, for indium nanowires, growth resistance is also observed.

References

1. Steinhögl W. et al. Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, vol. 66, № 7, p. 1–4.
2. Cornelius T. W. et al. Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires, *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 100, № 11.
3. Noyan A. A. et al. Size-Dependent Superconducting Properties of In Nanowire Arrays, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, № 22.
4. Roslyakov I. V., Gordeeva E. O., Napolskii K. S. Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina, *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 241, p. 362–369.

ШПИНЕЛЬ-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВОВ МАГНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И ИЗНОСА

**Д.Д. Шелег¹, И.Е. Вялый¹, У.В. Харченко¹, В.С. Егоркин¹, В.В. Сирота²,
С.Л. Синебрюхов¹, С.В. Гнеденков¹**

¹ ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
г. Владивосток, Россия

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
г. Белгород, Россия

schelegdd@mail.ru

Магниевого сплавы обладают низкой плотностью, высокой прочностью и легко поддаются обработке, поэтому могут успешно конкурировать со сталью и алюминиевыми сплавами в автомобильной, аэрокосмической и оборонной промышленности. Однако их основными недостатками являются низкие коррозионная и износостойкость. Из-за высокого сродства к кислороду поверхность магния всегда покрыта пленкой естественного оксида. Защитные свойства пассивных пленок на Mg ниже по сравнению с пассивными пленками на Al и особенно на Ti, поэтому они не способны защитить этот чрезвычайно активный металл от коррозии. Это связано, в первую очередь, с низким коэффициентом Пиллинга-Бедворта $RPB=0,81$ слоя оксида магния, образующегося на поверхности Mg. В результате поверхностный слой легко разрушается, обеспечивая прямой доступ коррозионно-активных агентов к металлу. Воздействие водных агрессивных сред (например, содержащих хлорид-ионы) приводит к разрушению пассивной пленки и деградации магниевого сплава. Это обуславливает необходимость формирования на поверхности магниевых сплавов защитных покрытий. Конверсионные покрытия на основе хроматов, фосфатов-перманганатов обладают недостаточными защитными свойствами, кроме того, утилизация соответствующих растворов электролитов зачастую наносит вред окружающей среде. Одними из современных методов формирования защитных покрытий на поверхности металлов и сплавов являются плазменное электролитическое оксидирование [1–3], а также технология детонационного напыления, отличающаяся экономичностью и экологичностью. Кроме того, нет необходимости применять предварительную подготовку поверхности и использовать энергоемкое вакуумное, нагревательное/охлаждающее оборудование [4].

В работе исследованы морфология, механические и электрохимические свойства покрытий, формируемых на сплаве магния МА8 методом детонационного газотермического напыления. Напыление проводили с использованием многокамерного детонационного ускорителя с компьютерным управлением. Для формирования покрытий использовали смесь порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:MgO}$ – 29:71 вес. % соответственно. Смешивание и гомогенизацию порошков проводили в планетарной мельнице при массовом соотношении шаров и смеси 2:1, скорости 200 об/мин в течение 30 мин в среде изопропилового спирта. Порошковые смеси сушили в электрической печи при 200 ± 5 °C в течение 60 мин, чтобы уменьшить агломерацию и исключить возможность слипания в процессе нанесения покрытий детонационным газотермическим напылением. В результате формируются покрытия, в состав которых входят шпинель, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксид магния.

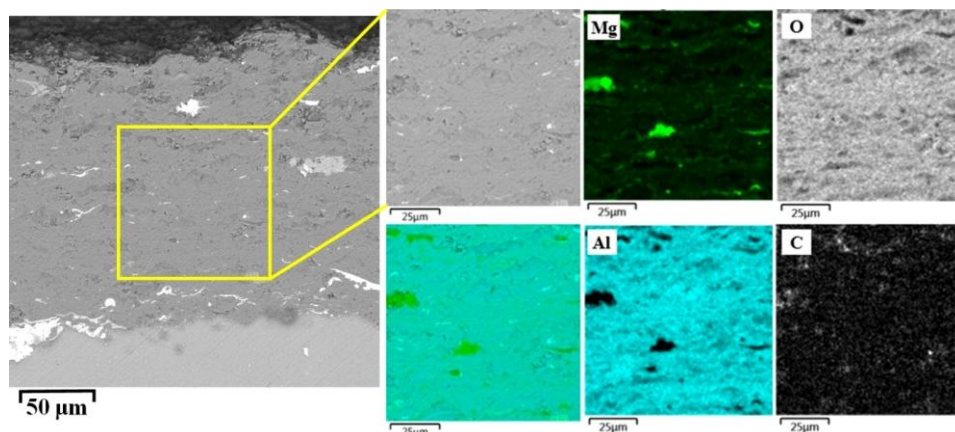


Рисунок 2 — РЭМ- изображения Морфология поперечного сечения и картирование элементов покрытия.

РЭМ изображения, представленные на Рисунке 1 свидетельствуют о том, что толщина формируемого покрытия составляет 160–180 мкм, при этом пористость его незначительна. Твердость покрытия изменяется в диапазоне 3–16,6 ГПа. Такой разброс обусловлен ламеллярной структурой покрытия, где твердые зерна α -оксида алюминия или шпинели перемешаны с менее твердым оксидом магния.

Электрохимические свойства покрытия оценивали методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации. Установлено, что покрытие позволяет на два порядка величины повысить барьерные свойства защищаемого материала, с соответствующим снижением значений тока коррозии.

В работе установлено, что применение метода детонационного газотермического напыления позволило сформировать на поверхности магниевового сплава защитного покрытия, обладающего высокими механическими и противокоррозионными свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова в рамках программы Приоритет-2030 по теме «Получение и исследование новых функциональных и защитных покрытий с использованием уникальной научной установки. Наименование этапа: Разработка научно-технических основ создания защитного коррозионностойкого антифоулингового покрытия для эксплуатации в условиях длительного воздействия морской и речной биокоррозии».

Литература

1. Gnedenkov S.V.; Khrisanfova O.A.; Zavidnaya A.G.; Sinebryukhov S.L.; Egorkin V.S.; Nistratova M.V.; Yerokhin A.; Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surface & Coatings Technology*. 2010. vol. 204. p. 2316.
2. Gnedenkov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Mashtalyar, D.V.; Vyaliy, I.E.; Egorkin, V.S.; Gnedenkov, S.V. Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 2: Coating Protection // *Materials*. 2018. vol. 11, p. 2177.
3. Gnedenkov, A.S.; Sinebryukhov, S.L.; Mashtalyar, D.V.; Vyaliy, I.E.; Egorkin, V.S.; Gnedenkov, S.V. Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 1: Specificity of Development // *Materials*. 2018. vol. 11, p. 2053.
4. Kovaleva, M.; Sirota, V.; Goncharov, I.; Novikov, V.; Yaprntsev, M.; Vagina, O.; Pavlenko, I.; Tyurin, Y. Oxidation Behavior and Microstructural Evolution of ZrB₂–35MoSi₂–10Al Composite Coating // *Coatings*. 2021. vol. 11. 1531.

ПОИСК ПОДХОДОВ К БЫСТРОМУ ЗАРОЖДЕНИЮ СИСТЕМЫ ПОР ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Н.А. Ширин, И.В. Росляков, Д.М. Цымбаренко, К.С. Напольский

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

shirin.nikita@mail.ru

Анодирование алюминия в разбавленных растворах кислот ($\text{pH} \approx 1-3$) позволяет получать на его поверхности пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). Зависимость плотности тока (j) от времени (t), регистрируемая в процессе анодирования при постоянном напряжении, представлена на рисунке 1. На вставках отображена морфология границы алюминий-АОА на каждой характерной стадии анодирования. На начальном участке зависимости $j(t)$ (стадия I) наблюдается быстрое уменьшение плотности тока, связанное с увеличением толщины оксидного слоя барьерного типа. Следующий этап (стадия II) характеризуется началом зарождения пор, к которому приводит локализация силовых линий напряженности электрического поля в области дефектов поверхности. В участках зарождения пор затем формируются полусферические углубления, что приводит к увеличению площади электроактивной поверхности и, следовательно, росту $j(t)$ (стадия III). На стадии IV плотность тока принимает постоянное значение, что указывает на достижение равновесия между образованием и растворением АОА.

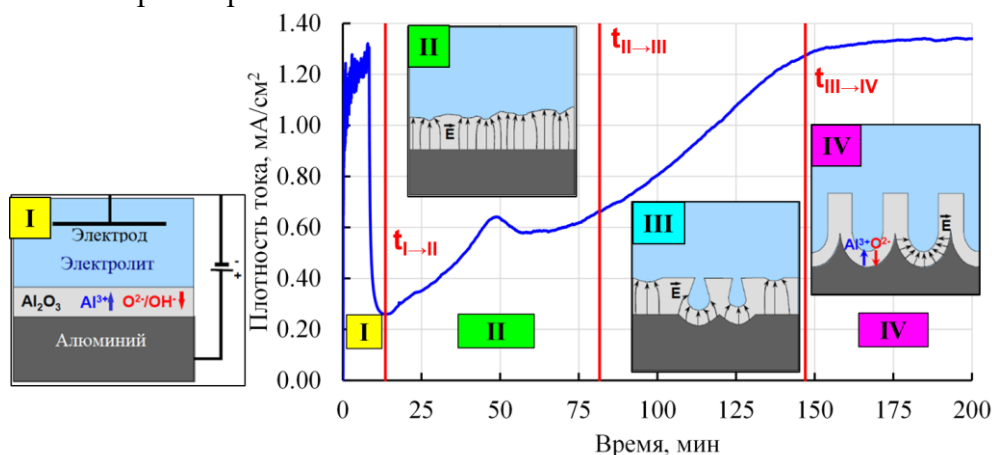


Рис. 1. Зависимость плотности тока (j) от времени (t) при анодировании Al в 0.1 M H_3PO_4 при 195 В. Схемы на вставках заимствованы из [1].

В ходе данной работы, алюминиевую фольгу после механической и электрохимической полировки анодировали в различных электролитах при постоянном напряжении (в 0.1 M H_3PO_4 при напряжении 195 В, в 0.3 M H_2SeO_4 при напряжении 48 В, в 0.3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40 В и в 0.3 M H_2SO_4 при напряжении 25 В). Последующее селективное растворение полученных в результате пористых пленок АОА с поверхности алюминия в растворе 0.2 M CrO_3 и 0.6 M H_3PO_4 получили алюминиевые фольги с поверхностью, структурированной в виде массива полусферических углублений. Алюминий со структурированной таким образом поверхностью подвергали повторному анодированию при напряжении 195 В в 0.1 M H_3PO_4 . Указанный электролит на основе слабой кислоты позволяет получать пористые структуры с периодом в плоскости около 500 нм, однако характеризуется медленной

кинетикой зарождения пор [2,3]. Таким образом, поиск подходов к ускорению протекающих процессов является актуальной задачей.

Рассмотрим количественные характеристики структуры поверхности алюминия после анодирования в различных условиях и удаления сформированного АОА (табл. 1). По данным атомно-силовой микроскопии, алюминиевая фольга после электрохимической полировки обладает наименьшей шероховатостью около 3 нм. С увеличением напряжения анодирования шероховатость поверхности возрастает вплоть до 70 нм при напряжении 195 В. Таким образом, морфологию массива углублений можно варьировать путем изменения условий анодирования.

В табл. 1 представлены характерные времена различных стадий зарождения пор в ходе анодирования в 0.1 М ортофосфорной кислоте при 195 В для полированного алюминия и подложек, полученных при разных условиях предварительного анодирования. Длительность стадии формирования оксида алюминия барьерного типа (*стадия I*) составляла 10-15 минут для всех рассмотренных условий предварительного анодирования и, следовательно, не испытывала заметного влияния морфологии поверхности. Для *стадий II-IV* наблюдали значительное уменьшение их длительности при переходе от подложки после полировки к подложкам после предварительного анодирования и, соответственно, обладающим электрохимически структурированной поверхностью. Длительности каждой из данных стадий уменьшаются с ростом шероховатости поверхности алюминия. Суммарное время достижения *стадии IV*, соответствующей росту пористой структуры в стационарных условиях, благодаря структурированию поверхности уменьшилось от 2 до 5 раз по сравнению с полированной алюминиевой фольгой.

Табл. 1. Шероховатость и характерные времена различных стадий зарождения пор (соответствуют рис. 1) для анодного окисления в 0.1 М H_3PO_4 при 195 В полированного алюминия и алюминия, поверхность которого структурирована путем предварительного анодирования в различных условиях.

Условия анодирования	Шероховатость, нм	$t_{I \rightarrow II}$, мин	$t_{II \rightarrow III}$, мин	$t_{III \rightarrow IV}$, мин
0.1 М H_3PO_4 195 В	69.01 ± 0.28	11.9 ± 0.4	19.0 ± 1.1	32.3 ± 1.4
0.3 М H_2SeO_4 48 В	10.21 ± 0.23	11.8 ± 1.3	40.2 ± 2.2	70.3 ± 5.0
0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 40 В	4.98 ± 0.03	14.8 ± 0.8	48.9 ± 2.0	76.4 ± 2.6
0.3 М H_2SO_4 25 В	3.13 ± 0.11	12.1 ± 1.2	44.2 ± 3.6	65.4 ± 4.2
Полированный Al	2.67 ± 0.12	14.7 ± 2.0	96 ± 17	153 ± 11

Таким образом, в работе показано, что электрохимическое структурирование поверхности алюминия с помощью предварительного анодирования существенно ускоряет кинетику зарождения пор в электролите на основе ортофосфорной кислоты.

Литература

1. Nielsch K. Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung: Dissertation des Dr. rer. nat. Halle, 2002. 105 s.
2. Proenca M.P. et al. Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization // J Non Cryst Solids. 2008. Vol. 354, № 47–51. P. 5238–5240.
3. Gasco-Owens A. et al. Large-pores anodizing of 5657 aluminum alloy in phosphoric acid: an in-situ electrochemical study // Electrochim Acta. 2021. Vol. 382. P. 138303.

INITIAL STAGES OF SILVER ELECTRODEPOSITION FROM ETHALINE ON SINGLE CRYSTAL AND POLYCRYSTALLINE PLATINUM ELECTRODE

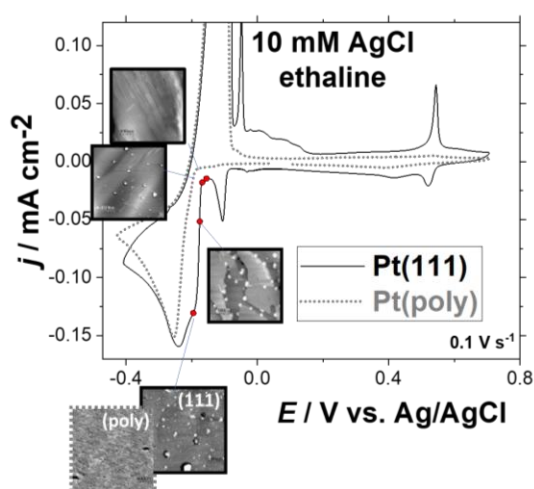
S.S. Adilova, M.R. Ehrenburg, V.M. Glukhov, E.B. Molodkina,
A.V. Rudnev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

mehrenburg@phyche.ac.ru

Deep eutectic solvents (DES) are a new class of solvents with unique physico-chemical properties, such as nonvolatility, ionic conductivity, thermal stability, and a wide electrochemical window. They are environmentally friendly and cheap and can dissolve oxides and salts of different metals, which makes them promising media for metal plating.

Despite the existence of quite a number of publications on electrodeposition of metals and alloys in DES, the fundamentals of deposit nucleation and growth in this new electrochemical medium have hardly been studied as yet. This work aims at studying the regularities of formation of deposits from DES on the example of silver electrodeposition on Pt model single crystal substrates with a controlled surface structure. Besides, elaboration of the very silver electroplating process is a vital task, as the currently used aqueous solutions of electrolytes are toxic and environmentally unsafe. For this purpose, we use a complex experimental approach, including the monitoring of formation of adsorption layers and growth of phase deposits by means of in situ scanning probe microscopy (SPM) and ex situ control of deposit morphology obtained on various supports under different experimental conditions.



Cyclic voltammetry (CV) combined with in situ STM control shows the Ag underpotential deposition (upd) on Pt(111) that occurs in two stages with formation of Ag adatom monolayer structures and their dissolution at anodic potentials, as demonstrated by in situ microscopy and characteristic peaks in CV curves. On the contrary, there are no special peaks in CVs pointing to upd processes on polycrystalline Pt.

It is shown that Ag phase deposition on Pt(111) starts much earlier (at almost zero overpotential) than on polycrystalline Pt, which must be due to facilitated deposition onto the predeposited Ag adlayer.

Voltammetric and chronoamperometric measurements together with in situ and ex situ SPM indicate that phase deposition on Pt(111) already at low overpotentials consists in simultaneous formation of a layered 2D deposit and 3D crystallites along the 2D crystallite edges and surface defects, such as step boundaries. The height of 2D crystallites may reach ca. 50 nm. Electrodeposition at high overpotentials results in formation of a compact Ag layer with the roughness of about several nm with protruding ingrown small 3D crystallites.

Obtaining data on the silver electrodeposition from DES, owing to the potential commercial advantages of the latter, is vital indeed, but is also of considerable interest for the fundamental understanding of electrochemical processes at the DES|electrode interface.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

QUATERNIZED CHITOSAN/PAN COMPOSITE ANION EXCHANGE MEMBRANE: AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL APPROACH

**B. Myrzakhmetov¹, A. Akhmetova², M. Karibayev²,
Y. Wang^{1,2}, A. Mentbayeva²**

¹ National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

² School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

bauyrzhan.myrzakhmetov@nu.edu.kz

The choice of material for anion exchange membrane (AEM) is crucial to how well alkaline fuel cell (AFC) works. Synthetic substances, such as polyketones, polyolefins, and polyethers, have thus far been preferred as polymer backbones [1, 2]. However, besides synthetic materials, natural or naturally produced polymers like chitosan (CS) and cellulose are fascinating as they make the exploitation of fuel cells even more environment-friendly and cost-effective [3, 4]. In the past, CS-based membranes were made either by impregnating polymer fibers with CS solution or by casting CS-based mixes to create films. However, to the best of our knowledge, a two-phase membrane composed of a crosslinked-quaternized chitosan-coated (CQCS) PAN scaffold has not been utilized as an ion-exchange membrane for fuel cells yet.

Computational modeling and simulations have emerged as critically important tools for exploring the transportation of OH⁻ ions via quaternary ammonium (QA) head groups in the polymeric backbone of AEM. However, no detailed Density Functional Theory (DFT) calculation studies have been conducted for polysaccharide-based biopolymeric AEMs.

This study aims to establish the membrane's stability under alkaline conditions computationally and experimentally, and the application of the abovementioned membrane composition and structure for hydroxide transfer. This time, spin-coating was used instead of the conventional solution casting method, which combines a polymeric solution with a nanofibrous scaffold. As the spin coater's settings may change the thickness of the QCS layer, the approach enables homogenizing the surface and adjusting the AEM's thickness. The yarn-based membrane's increased surface area and the empty gaps in its structure allowed for enough QCS-based coating, which increased the number of pathways for OH⁻ ion transport.

The films were submerged in 1M KOH for 30 days at room temperature, with ionic conductivity (IC) being measured every third day to verify their chemical stability. The Nyquist plots of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data are shown in Figure 1A, which also shows how the membrane resistance decreases as the immersion duration is extended.

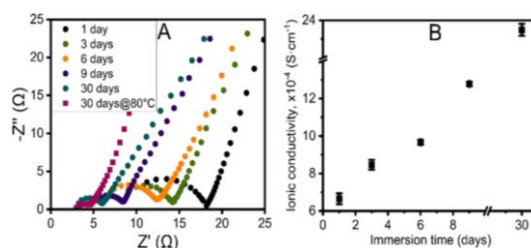


Figure 1. Ionic conductivity of the composite CQCS/PAN membrane immersed in 1M KOH for 1-30 days and measured at RT: (A) Nyquist plots and (B) IC vs time.

The ionic conductivity of CQCS/PAN membranes is thus inversely proportional to R_m . The yarn-based membrane's increased surface area and the empty gaps in its structure allowed for enough QCS-based coating, which increased the number of pathways for OH⁻ ion transport. On the ninth day, when it reaches its most significant value of 1.3 mS cm⁻¹, the anion conductivity of the composite membrane steadily increases. While the value increased to 2.4 mS cm⁻¹ at RT after 30 days of keeping the composite AEM in the alkaline solution, this tendency was still evident. The highest IC of 3.4 mS cm⁻¹ was attained. Likewise, the 30-day immersion of CQCS/PAN membranes in 1M KOH did not considerably impact the mechanical strength. According to Jin et al. [5], the partial hydrolysis of PAN threads and subsequent strengthening of the membranes are mostly to blame for the composite membrane's mechanical toughness.

The B3LYP DFT method was utilized to investigate the chemical degradation reaction between OH⁻ ions and QCS. This reaction involved OH⁻ ions targeting the methylene carbon atoms of QCS, potentially leading to chemical degradation through the S_N2 (nucleophilic substitution) degradation process. As a result, the chemical stability of 2-hydroxy propyl trimethyl ammonium chitosan was higher compared to oxy propyl trimethyl ammonium chitosan and propyl trimethyl ammonium chitosan. By optimizing the chemical structure of AEMs, researchers can develop membranes that exhibit improved resistance to nucleophilic attack, as well as better long-term stability and durability.

References

1. Varcoe, J.R., Atanassov, P., Dekel, D.R., Herring, A.M., Hickner, M.A., Kohl, P.A., Kucernak, A.R., Mustain, W.E., Nijmeijer, K., Scott, K., Xu, T., Zhuang, L., Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems, *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, p. 3135-3191.
2. Pham, T.H., Olsson, J.S., Jannasch, P., Effects of the *N*-alicyclic cation and backbone structures on the performance of poly(terphenyl)-based hydroxide exchange membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, p. 15895-15906.
3. Kang, D.H., Das, G., Yoon, H.H., Kim, I.T., A Composite Anion Conducting Membrane Based on Quaternized Cellulose and Poly(Phenylene Oxide) for Alkaline Fuel Cell Applications, *Polymers*, 2020, vol. 12, p. 2676.
4. Lu, Y., Armentrout, A.A., Li, J., Tekinalp, H.L., Nanda, J., Ozcan, S.A., A cellulose nanocrystal-based composite electrolyte with superior dimensional stability for alkaline fuel cell membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, p. 13350-13356.
5. Jin, S.Y., Kim, M.H., Jeong, Y.G., Yoon, Y.I., Park, W.H., Effect of alkaline hydrolysis on cyclization reaction of PAN nanofibers, *Materials & Design*, 2017, vol. 124, p. 69-77.

Acknowledgement

This work was supported by the research grant AP09057868, "High-performance polymer-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells" project from Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

PERSPECTIVE OF SMART PHOTOCAPACITIVE BIOINTERFACE FOR RETINAL NEURON STIMULATION

S.A. Vhanalkar^{1,2}, S. Nizamoglu¹

¹ *Koc University, Istanbul, Turkey*

² *Karmaveer Hire College, Shivaji University, Gargoti, India*

svhanalkar@ku.edu.tr

In recent years, the field of neural interface has made great development, paving the way for novel methods and materials to the investigation and treatment of neurological disorders. The development of efficient and biocompatible neuron stimulation techniques is critical and here we overview a unique smart photocapacitive electrochemical biointerface designed for precise and controlled neuron stimulation. This type of biointerface combines the benefits of self-powered photocapacitive materials, and electrochemical interfaces, providing a versatile and responsive platform for neural manipulation. The self-powered photocapacitive materials have excellent charge storage characteristics, allowing for quick charging and discharging cycles in response to light exposure. This one-of-a-kind function enables on-demand stimulation, giving temporal and spatial control over neuronal network. The tailored electrochemical properties of the smart biointerface consisting of inorganic semiconductor-polymer composite ensure seamless interaction with neural tissues. Its biocompatibility and low cytotoxicity make it appropriate for long-term use without causing harm to adjacent neurons. Furthermore, the biointerface is engineered to harness specific wavelengths of light for enhanced selectivity, reducing the possibility of unintended stimulation of neighboring neural networks. In our experiment, in-vitro investigations on cultivated neuronal cells, namely animal retina-derived hippocampus cells, were carried out to validate the efficacy of the smart photocapacitive electrochemical biointerface. The results demonstrate the ability of the biointerface to efficiently stimulate neurons, leading to action potentials and synaptic responses. Furthermore, the biointerface demonstrated spatially limited stimulation by utilizing light pulses of different wavelength and intensity, demonstrating its potential for accurate mapping of neuron networks. In conclusion, the smart photocapacitive electrochemical biointerface constitutes a huge step forward in the field of neural interface. Its unique combination of high charge storage capacity and selective stimulation qualities promises well for fundamental neuroscience research as well as therapeutic applications. The potential to precisely manipulate neural activity with minimal invasiveness opens new avenues for the understanding and treatment of neurological disorders, ultimately improving the quality of life for affected individuals.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАРИТРОМИЦИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С ПОМОЩЬЮ МИП-СЕНСОРА

Я.Р. Абдуллин, Ю.А. Перфилова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

yaroslav_abdullin@list.ru

Для селективного определения антибиотика кларитромицина (Клр) разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного композитом гидрохлорида хитозана (ГХТЗ), графитированной сажи Carboblack С (СВ) и полиариленфталида (ПАФ) с молекулярными отпечатками кларитромицина, полученными методом инверсии фаз [1]. С использованием ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии изучен состав и морфология модифицирующего покрытия. Методами спектроскопии электрохимического импеданса, циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсора. С использованием дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в качестве зонда линейный диапазон определяемых концентраций составил $1 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$ М с пределом обнаружения 5.3×10^{-8} М. Показано, что применение полимера с молекулярными отпечатками кларитромицина повышает чувствительность сенсора в 10 раз по сравнению с неимпринтированным полимером (ниПАФ) (рис. 1). Предложенный сенсор апробирован на образцах мочи, плазмы крови, а также пищевых продуктов (мясо, молоко). Сенсор успешно применен для определения кларитромицина в биологических жидкостях, образцах мяса и молока, степень извлечения составила 90-96%, 80 и 92%, соответственно, а относительное стандартное отклонение не превышало 10% во всех случаях.

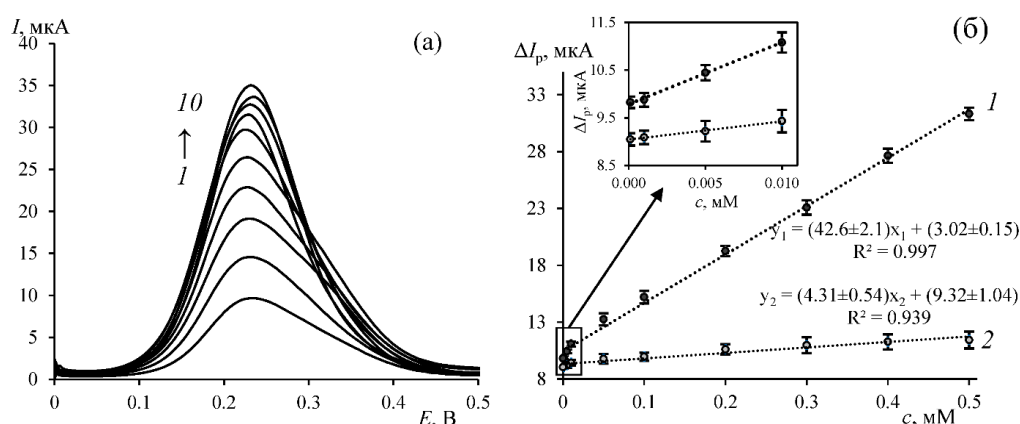


Рис. 6. (а) ДИВ растворов Клр разной концентрации (1 → 10: 0.5 → 0.0001 мМ) на миПАФ/СВ-ГХТЗ/СУЭ; (б) калибровочные графики на миПАФ/СВ-ГХТЗ/СУЭ (1) и ниПАФ/СВ-ГХТЗ/СУЭ (2).

Литература

1. Yarkaeva, Y.A., Dymova, D.A., Nazyrov, M.I., Zagitova, L.R., Maistrenko, V.N. Voltammetric sensor based on molecular imprinted polymer for lincomycin detection // *Chim. Techno Acta*. 2023. Vol. 10(2), 202310210.

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-P-B₄C И Ni-P-B

С.С. Адилова^{1,2}, Н.А. Поляков¹, А.Б. Дровосеков¹, А.И. Малкин¹

¹ ИФХЭ РАН, Москва, Россия

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

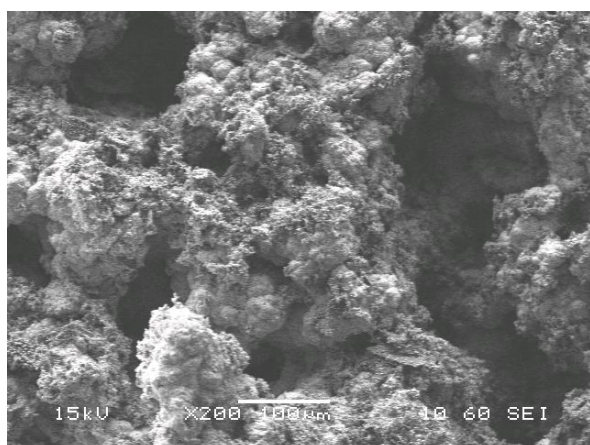
sabina.adilova3@yandex.ru

Разработан состав раствора для высокоскоростного осаждения композиционных покрытий Ni-P-B и Ni-P-B₄C из щелочного раствора химико-каталитического никелирования с добавлением порошков бора и карбида бора в качестве дисперсной фазы. Изучено влияние содержания дисперсной фазы на состав и морфологию покрытий, а также стабильность раствора.

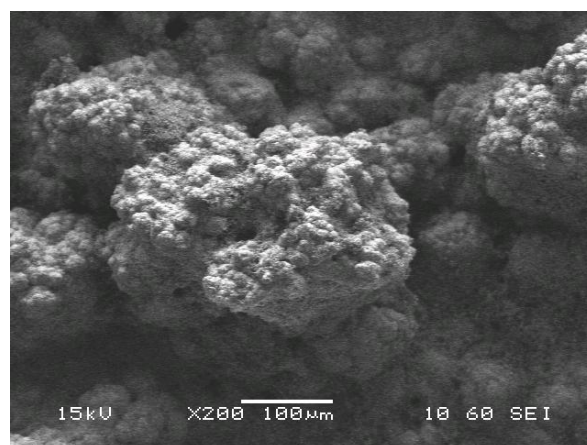
Композиты Ni-P-B и Ni-P-B₄C перспективны как высокоэнергетические материалы и могут быть получены в виде покрытий методом химико-каталитического осаждения с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя и добавлением порошков карбида бора и чистого бора в качестве дисперсной фазы.

Нами был разработан высокоскоростной раствор, позволяющий осаждать покрытия вышеуказанными композитами со скоростью около 2 мкм/мин. Состав раствора (г/л): NiSO₄·7H₂O – 120; лимонная кислота – 80; NaH₂PO₂·H₂O – 100; CuSO₄·5H₂O – 0,4; меркаптоянтарная кислота – 0,01; B/B₄C – 5. pH 9,0. t=80°C, S/V=0,5. Покрытия осаждали на медную фольгу чистотой 99,9%.

На рисунке представлены СЭМ-изображения поверхности композиционных покрытий Ni-P-B₄C и Ni-P-B, полученные на сканирующем электронном микроскопе JSM U3 фирмы “JEOL” (Япония). Стоит отметить схожую морфологию данных покрытий. Отчетливо видны объемные вкрапления дисперсных частиц в сплав Ni-P. Поверхность неоднородная и пористая.



Ni-P-B₄C



Ni-P-B

Рисунок. СЭМ-изображения поверхности композиционных покрытий.
Увеличение x200

По данным рентгено-спектрального анализа полученные покрытия отличаются очень высоким содержанием дисперсной фазы: в покрытии Ni-P-B₄C содержание B₄C

составляет 54 вес.%, а в покрытие Ni-P-B включается до 60 вес.% бора. Содержание фосфора в полученных композитах существенно ниже и составляет от 3 до 5 вес.%.

Исследование стабильности работы растворов показало, что раствор с добавлением порошка бора выдерживает 110 мин непрерывного осаждения до начала объемного разложения. За это время толщина покрытия Ni-P-B₄C достигает 210 мкм. Раствор с дисперсным бором показал несколько худшую стабильность, проработав до начала объемного разложения всего 88 мин, что позволило получить покрытие Ni-P-B толщиной только 167 мкм. Таким образом, оба раствора имеют практически одинаковую высокую скорость осаждения (около 2 мкм/мин), но при этом несколько разнятся по стабильности.

Полученные композиционные покрытия представляют большой интерес при их использовании в качестве высокоэнергетических композитов вследствие высокого содержания в них бора. Следует отметить, также, высокую скорость образования композиционных покрытий из разработанного раствора, сопоставимую со скоростью электрохимического хромирования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНЗИЕНТОВ ТОКА И СТРОЕНИЯ ТВЁРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ИНТЕРФАЗЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОМ ЛИТИИ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

С.С. Алпатов, Ф.А. Васильев, О.А. Семенихин

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

stepalpvik@yandex.ru

Электроосаждение лития из неводных электролитов является ключевым процессом, протекающим при зарядке перезаряжаемых литиевых источников тока с металлическим литиевым анодом. Стремление увеличить удельную емкость электрохимических накопителей привело к необходимости решить проблему дендритообразования. Одним из способов может быть введение добавок в электролит для улучшения морфологии электроосажденного лития [1-3].

В работе показано, что добавление в состав электролита поверхностно-активных веществ, таких как бромид цетилтриметиламмония и бромид гексадецилпиридиния, приводит к значительному изменению свойств так называемой твёрдоэлектролитной интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая образуется на электродах при контакте с электролитом [3]. Это приводит к торможению процессов электроосаждения лития и связанных с ними процессов дендритообразования в этих условиях. Однако подавление дендритообразования в присутствии данных ПАВ не всегда эффективно, так как их действие связано не с адсорбцией на поверхности растущего осадка, а только с их влиянием на свойства слоя SEI на электроде.

В отличие от представленных выше ПАВ добавки перфтордекалина и декалина адсорбируются на литиевом электроде. Декалин представляется малоперспективным в связи с сильным блокирующим действием на литиевом электроде и слабым эффектом на медном. В то же время перфтордекалин эффективно блокирует рост дендритов и не препятствует процессу анодного растворения металлического лития.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00512.

Литература

1. Besenhard J., Gurtler J., Komenda P. Corrosion protection of secondary lithium electrodes in organic electrolytes// *J. of Power Sources*. 1987. Vol. 20. P. 253-258.
2. Dai, H.L.; Xi, K., Liu, X., Lai, C., and Zhang, S.Q., Cationic Surfactant-Based Electrolyte Additives for Uniform Lithium Deposition via Lithiophobic Repulsion Mechanisms, // *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, p. 17515.
3. Алпатов С.С., Васильев Ф.А., Алёшина В.Х., Ваграмян Т.А., Семенихин О.А. Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ // *Электрохимия*. (На рассмотрении).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЗАМЕЩЁННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ

**А.В. Аракчеев^{1,2}, Д.С. Куцыбала¹, А.Г. Мартынов¹,
Ю.Г. Горбунова¹, С.Л. Селектор¹**

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл., д. 9, Москва, Россия

pcss_lab@mail.ru

Одной из актуальных задач современной химии, как науки о материалах, является синтез новых металлорганических соединений, способных к молекулярным переключениям. Особый интерес с этой точки зрения представляют комплексы органических лигандов с металлами переменной валентности, в которых возможен внутримолекулярный перенос электрона, то есть редокс-изомеризация. В литературе отмечают [1], что количество электрохимически регистрируемых редокс-процессов для таких молекул больше, чем для их не изомеризующихся аналогов, что важно для разработки устройств молекулярной электроники.

В данной работе были исследованы организованные планарные супрамолекулярные системы – монослои Ленгмюра и плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) краун-замещённого бис-фталоцианината самария $\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$. Ранее нами [2] было показано, что при формировании монослоёв $\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$ на поверхности воды комплекс претерпевает редокс-изомеризацию $[\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})]^{0} \rightarrow [\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})_2]^{0}$, индуцированную ориентацией молекул на межфазной границе, а при латеральном сжатии до давления 30-35 мН/м – обратное превращение $[\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})_2]^{0} \rightarrow [\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})]^{0}$. Перенос ультратонких плёнок на твёрдые подложки проводился при давлении 10 и 30 мН/м, что отвечает преобладанию в плёнках различных форм комплекса - $[\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})_2]^{0}$ и $[\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})]^{0}$ соответственно.

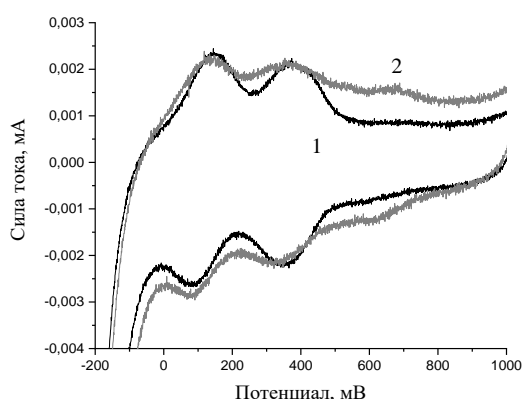


Рис. 1 Циклические вольтамперограммы ПЛБ, перенесённых при 30 мН/м – 1, и 10 мН/м – 2.

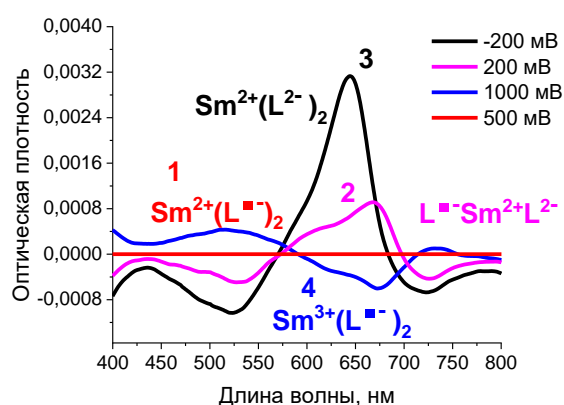


Рис. 2 Разностные спектры поглощения ПЛБ $[\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})_2]^{0}$ при разных значениях приложенного потенциала: 1 – 500 мВ, 2 – 200 мВ, 3 – -200 мВ, 4 – 1000 мВ.

Для изучения влияния редокс-изомерного состояния комплекса на его электрохимические свойства в ультратонкой плёнке были проведены исследования ПЛБ, перенесённых на ИТО-электроды, методом циклической вольтамперометрии

(ЦВА). Обнаружено, что стационарные потенциалы электродов с плёнками, содержащими бисфталоцианинаты самария в разных редокс-изомерных состояниях, существенно различаются: около 500 мВ для ПЛБ $[\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0$ и около 200 мВ для ПЛБ $[\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)]^0$. Установлено, что ЦВА ПЛБ, перенесённой при 30 мН/м содержит 2 анодных и 2 катодных пика (рис. 1, кривая 1), что является классической картиной для бис-фталоцианинатов 3-валентных лантанидов [3]. В то же время, вольтамперограмма ПЛБ, перенесённой при давлении 10 мН/м (рис. 1 кривая 2), содержит 3 катодных и 3 анодных пика, что говорит об увеличении числа стабильных редокс-состояний комплекса в такой системе. По-видимому, в ПЛБ комплекса с двухвалентным металлоцентром его способность к редокс-изомеризации при циклическом окислении/восстановлении сохраняется, и дополнительный редокс-процесс предположительно локализуется на металлоцентре. С другой стороны, отсутствие такого процесса на ЦВА ПЛБ бис-фталоцианината самария, перенесённой при 30 мН/м, свидетельствует о том, что в плёнке с высокой плотностью упаковки молекул комплекс теряет способность к редокс-изомеризации.

Редокс-изомеризация сопровождается характерными изменениями электронных спектров поглощения [2,3]. Поэтому для более детального изучения редокс-процессов, протекающих в плёнке при наложении внешнего потенциала, были проведены спектроэлектрохимические исследования ПЛБ, перенесённой при 10 мН/м (рис. 2). Спектр поглощения этой ПЛБ при её стационарном потенциале (500 мВ) был принят за базовую линию и по отношению к ней были построены разностные электронные спектры. При катодной поляризации при потенциалах 200 и -200 мВ наблюдались закономерные изменения спектра, характерные для одно- и двухэлектронно восстановленных форм лиганда. Пики на спектре поглощения плёнки при потенциале 200 мВ совпадают с пиками на спектре поглощения раствора комплекса в хлороформе, что соответствует электронному строению лиганда в комплексе $\text{Sm}^{n+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)$. В спектре поглощения при -200 мВ нет полосы в области около 500 нм, что говорит об отсутствии неспаренного электрона на лиганде и соответствует восстановленному состоянию лиганда в комплексе $\text{Sm}^{n+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})_2$. Проведение анодного процесса при потенциале 1000 мВ показало, что окисление не приводит к появлению новой электронной формы лиганда. Наблюдаемые незначительные изменения спектра, по-видимому, отвечают доокислению остаточной непрореагировавшей $\text{Sm}^{n+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)$ формы комплекса. Такое поведение системы свидетельствует о том, что дополнительный редокс-процесс протекает именно на металлоцентре комплекса, а при этом спектр поглощения и электронное строение лиганда не должны изменяться.

Таким, образом была показана возможность управлять мультистабильностью организованных супрамолекулярных систем на основе бис-фталоцианината самария, задавая его редокс-изомерное состояние в плёнке на твёрдой подложке путём выбора давления переноса плёнки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант № 23-73-00037

Литература

1. Gransbury G. K. et al. Understanding the origin of one-or two-step valence tautomeric transitions in bis (dioxolene)-bridged dinuclear cobalt complexes // JACS. 2020. – V. 142. – №. 24. – С. 10692-10704.
2. Аракчеев А. В., Куцыбала Д. С., Мартынов А. Г., Селектор С.Л. Индуцированные ориентацией молекул редокс-изомерные превращения бис-фталоцианината самария в монослоях Ленгмюра // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2022. – Том XXXVI. – С. 8-10.
3. Селектор С.Л., Шокуров А.В., Арсланов В.В., Горбунова Ю.Г., Райтман О.А., Исакова А.А., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю. / Электрохимически управляемая мультистабильность ультратонких пленок двухпалубных фталоцианинатов церия // Электрохимия, 2012, Т. 48, №2, С. 240–256.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕДОКС-ПАРЫ ВАНАДИЛ/ВАНАДАТ ДЛЯ КАТАЛИЗА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРАТА

К.К. Батырев^{1,2}, Д.В. Конев^{1,3}, М.А. Воротынцев¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия*

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

k.batyrev@inbox.ru

В данной работе исследовалась возможность применения редокс-пары ванадат/ванадил для осуществления редокс-медиаторного восстановления хлорат-аниона, собственная электроактивность которого слишком низка для использования в качестве окислителя в проточных химических источниках тока (ХИТ). Известно, что ток обмена редокс-пары $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ на электроде достаточно высок для ее применения в проточном ХИТ, тогда как данные о скорости химического взаимодействия восстановленной формы с хлорат-анионом в литературе отсутствуют [1-3]. Целью работы являлось определение константы скорости и формального кинетического порядка реакции восстановления хлорат-аниона (ClO_3^-) ванадил-катионом (VO^{2+}) в водном растворе при различном содержании серной кислоты.

Для приготовления реакционных смесей использовалась оригинальная установка, реализующая принцип «stopped flow» со спектрофотометрическим контролем состава.

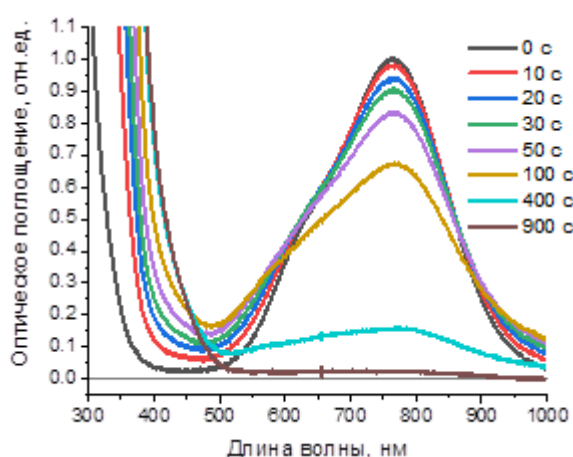
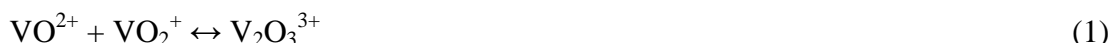


Рисунок 1. Оптические спектры поглощения реакционной смеси водных растворов 1 и 2: раствор 1 (1M VOSO_4 , 1M H_2SO_4); раствор 2 (0.4M NaClO_3 , 1M H_2SO_4). Длина оптического пути – 1.2 мм, частота регистрации спектров – 1 с.

На рисунке 1 представлен пример эволюции спектра реакционной смеси, полученный с помощью разработанной установки. На данном рисунке видно, что исходный спектр сульфата ванадила, обусловленный поглощением ванадил-катиона, по мере окисления приобретает существенный вклад спектра промежуточного комплекса

$V_2O_3^{3+}$ по реакции (1), а в конце реакции полностью преобразуется в спектр ванадат-катиона (VO_2^+):



Для обработки спектров, содержащих вклады поглощения исходного реагента, продукта реакции и промежуточного комплекса ванадил-катиона с ванадат-катионом, была применена процедура деконволюции. В ее результате получены зависимости концентраций VO^{2+} , $V_2O_3^{3+}$ и VO_2^+ от времени (рис. 2а-2в). По графику зависимости концентрации продукта реакции (ванадат-катиона) от времени (рисунок 2в) определены углы наклона касательных к начальным участкам, т.е. скорости взаимодействия ванадила с хлорат-анионом в начальный момент времени, когда концентрации компонентов еще не успели измениться.

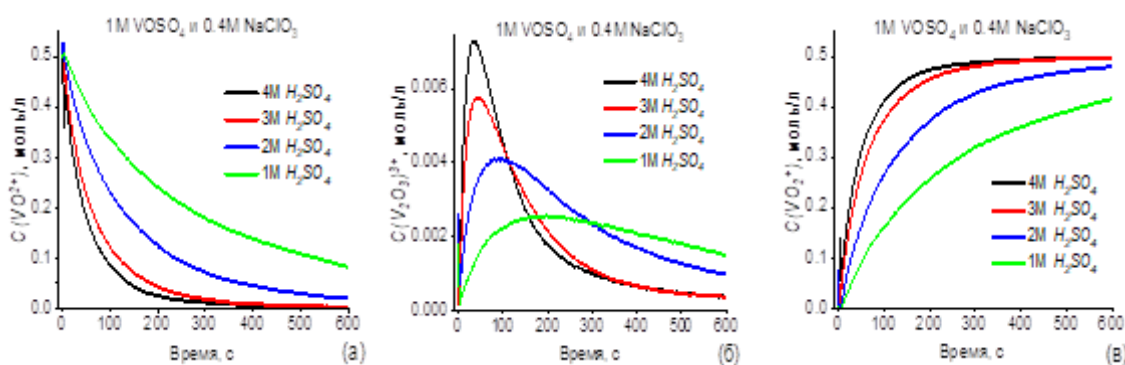


Рисунок 2. Зависимость концентраций соединений ванадия в реакционной смеси: VO^{2+} (а), VO_2^+ (б) и остаточного спектра $V_2O_3^{3+}$ (в) для серии из четырех экспериментов, полученные путем деконволюции спектров поглощения.

По полученным данным был рассчитан формальный кинетический порядок реакции (2):



по серной кислоте, который оказался равен ~ 1.5 . Измеренная константа скорости реакции окисления ванадила хлоратом в предположении первого порядка по VO^{2+} и ClO_3^- составила $(1.21 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{ (л/моль)}^{2.5} \cdot \text{с}^{-1}$.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-13-00428.

Литература

1. Konev, D. V., Istakova, O. I., Ruban, E. A., Glazkov, A. T., & Vorotyntsev, M. A. (2022). Hydrogen-Chlorate Electric Power Source: Feasibility of the Device, Discharge Characteristics and Modes of Operation. *Molecules*, 27(17), 5638.
2. Tolmachev Y. V. Hydrogen-halogen electrochemical cells: A review of applications and technologies // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2014. – Т. 50. – №. 4. – С. 301-316.
3. Modestov, A. D., Konev, D. V., Antipov, A. E., & Vorotyntsev, M. A. (2019). Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power?. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 3075-3088.

ФЛУОРЕСЦЕИН, РОДАМИН И КРАСИТЕЛЬ Cy5 В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МЕТОК ДЛЯ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУНИТЕВОЙ ДНК

К.В. Бибик^{1,2}, Е.В. Супрун^{1,2}

¹ *ФГБОУВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

² *ФГБНУ Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, Россия*

k2so.878@gmail.com

Флуоресцеин и родамин относят к группе ксантеновых, а Cy5 – к семейству цианиновых красителей. Флуоресцентные свойства данных соединений хорошо изучены, а их производные с различными нуклеотидами коммерчески доступны. Однако знания об электрохимической активности флуоресцеина, родамина и Cy5 довольно скудны, особенно в составе конъюгатов с биомолекулами и биополимерами. Целью работы было исследовать флуоресцеин, родамин и Cy5 в качестве меток для прямого электрохимического обнаружения ДНК, образующейся в результате реакции амплификации, когда происходит полимеразное включение дезоксинуклеозидтрифосфатов, конъюгированных с электроактивными фрагментами, во вновь синтезируемую цепь ДНК [1].

Нами были исследованы электрохимические свойства флуоресцеина, родамина и Cy5 алкина, а также 2'-дезоксинуридин-5'-трифосфатов, модифицированных остатками флуоресцеина (dUTP-FI), родамина (dUTP-Rh) или Cy5 (dUTP-Cy5), с помощью циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВАМ) на печатных графитовых электродах. Полученные в ходе полимеразной цепной реакции (ПЦР) и изотермической рекомбиназной полимеразной амплификации (РПА) меченые ампликоны двунитевой ДНК были определены методом КВВАМ. Флуоресцентные свойства модифицированных нуклеотидов были использованы для выявления взаимосвязи между общим выходом реакции амплификации, количеством меток, включенных в один ампликон, и молярным соотношением модифицированного нуклеотида к нативному в реакционной смеси.

На квадратно-волновых вольтамперограммах 0.1 мМ родамин давал четкие пики окисления и восстановления при потенциале (E_p) около 0.8 В и -0.95 В с токами (I_p) примерно 2.5 мкА и -40 мкА соответственно. Для 0.1 мМ dUTP-Rh наблюдали пик окисления при $E_p = 0.9$ В с $I_p = 3$ мкА и пик восстановления при $E_p = -0.95$ В с $I_p = -30$ мкА. Катодные и анодные пики родамина и dUTP-Rh зависели от концентрации анализируемого вещества.

Аналогично родамину, 0.1 мМ флуоресцеин также продемонстрировал четкие пики окисления и восстановления. Флуоресцеин окислялся в два этапа при E_p около 0.6 В и 0.8 В и восстанавливался при $E_p = -1$ В. Окисление dUTP-FI также протекало в две последовательные стадии, давая пики при потенциалах около 0.6–0.7 В и 0.8–0.9 В. Первые четко выраженные сигналы окисления флуоресцеина и dUTP-FI при $E_p = 0.6$ В дали $I_p = 2$ мкА и $I_p = 1$ мкА соответственно. dUTP-FI продемонстрировал слабый сигнал восстановления при $E_p = -1$ В. В отличие от родамина и dUTP-Rh, концентрационная зависимость была выявлена только для сигналов окисления флуоресцеина и dUTP-FI; сигналы их восстановления не зависели от концентрации анализируемого вещества.

На вольтамперограммах Cu5 алкин дал ярко выраженные анодные и катодные пики. Cu5 алкин окислялся в две стадии при $E_p = 0.55$ В и $E_p = 0.7$ В с I_p для первого пика около 2 мкА и восстанавливался при $E_p = -0.9$ В с $I_p = -50$ мкА (концентрация 0.1 мМ). Для 0.1 мМ dUTP- Cu5 наблюдали пики окисления при $E_p = 0.55$ В и $E_p = 1$ В с $I_p = 2$ мкА для первого пика и пик восстановления при $E_p = -0.9$ В с $I_p = -45$ мкА. Зависимость I_p Cu5 алкина и dUTP- Cu5 от концентрации анализируемого вещества была получена только для их сигналов окисления. Таким образом, конъюгация меток с dUTP не оказала существенного влияния на электрохимические свойства флуоресцеина, родамина и Cu5 .

Среди исследуемых производных 2'-дезоксинуридин-5'-трифосфата, dUTP-FI продемонстрировал лучшую совместимость с ПЦР и РПА. Было установлено, что оптимальная доля модифицированных нуклеотидов в ПЦР-смеси составляет 70 % при частичной замене dTTP в реакционной смеси, тогда как для dUTP-Rh эта доля равнялась 20 %, а для dUTP- Cu5 – 50 %. Меченые двунитевые ампликоны всех типов, полученные с помощью ПЦР, были успешно обнаружены КВВАМ в микромолярных и суб-микромолярных концентрациях, используя сигналы окисления соответствующих меток. В тоже время, в тех же экспериментальных условиях пиков окисления для немодифицированных ампликонов зарегистрировано не было. Следует отметить, что достигнутые аналитические характеристики обнаружения модифицированных ДНК ампликонов соответствуют количеству продукта, образующегося в конечной точке амплификации РПА, что делает разработанный способ пригодным для прямого электрохимического обнаружения ДНК по месту требования. Таким образом, нуклеотиды, модифицированные флуоресцеином, родамином, или Cu5 показали себя многообещающими электроактивными метками для прямого электрохимического обнаружения нуклеиновых кислот.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-14-00247, <https://rscf.ru/project/19-14-00247/>.

Литература

1. Hocek, M.; Fojta, M. Nucleobase modification as redox DNA labelling for electrochemical detection // Chem. Soc. Rev. 2011. vol. 40, p. 5802–5814.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ И ЭНЕРГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРИДОВ НИКЕЛЯ, НИКЕЛЬ-ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

Н.В. Брысенкова¹, Ю.Н. Шалимов², И.В. Протасова¹

¹*Воронежский государственный университет, город Воронеж, Россия*

²*Воронежский государственный технический университет, город Воронеж, Россия*

ng_v@mail.ru

В настоящее время проблемы водородной энергетики остаются до конца неразрешенными. Работы ведутся над оптимизацией подготовки электродов для получения водорода, стандартизацией состояния поверхности и объема хранилища при гидридном хранении водорода и его извлечении.

В данной работе приводятся результаты исследований двух подходов определения количественных и энергетических характеристик образования гидридов и абсорбции водорода в компактном никеле, мелкодисперсном никеле, никеле на графите и никель-хромовом сплаве. А также возможное применение этих методик при оценке гидридного хранения на основе сплавов алюминия [1].

Противоречия, возникающие при использовании гидридного хранения водорода, связаны с неполным пониманием природы взаимодействия водорода с металлом с учетом различных форм его присутствия в металле (адсорбированного и абсорбированного водорода). Поэтому была предпринята попытка проведения комплексного подхода к изучению систем металл-водород, учитывающего особенности металлической структуры металлов, используемых в качестве основных электродных материалов для водородных аккумуляторов.

Известно, что металлы подгруппы железа подвержены наводороживанию. Электрохимическая методика определения количественных и энергетических характеристик наводороживания первоначально была применена на компактном никеле в работах А.П. Пчельникова и Д.С. Сироты [2] и в дальнейшем развита для мелкокристаллической структуры никеля, полученного на основе никеля Ренея и никеля на графите. За основу этой методики взято то, что электроокисление никеля, независимо от pH сопровождается адсорбцией молекул воды в области потенциалов от -0.5 до 0.5 В. В щелочном растворе этом интервале потенциалов никель находится в пассивном состоянии, и именно при этих потенциалах возможна ионизация водорода из предварительно наводороженного электрода при анодной поляризации.

Легирование никеля хромом может увеличить степень поглощения водорода, так как хром значительно больше подвержен наводороживанию. Сплав никеля с хромом при потенциалах от $-0,5$ до $0,5$ В при pH 12-14 покрыт оксидом Cr_2O_3 . Также как и на чистом никеле, можно ожидать растворение водорода в этой области после наводороживания материала.

Для оценки состояния водорода в металле в качестве альтернативного подхода использовались методы внутреннего трения и вакуумной экстракции [3]. Метод внутреннего трения позволяет определить энергию активации процесса диффузии водорода, и оценить его количество в металле. При этом оба подхода, и электрохимический и физический, хорошо коррелируют между собой по оценке энергий активации и количества водорода в образцах применительно к изученным системам. Энергии активации диффузии водорода из наводороженных образцов: для никеля $-0,32$ эВ и для хрома $-0,7$ эВ.

Комплексный подход был применен для оценки наводороживания алюминия. Эксперименты по его анодной обработке позволили установить функциональную зависимость скорости формирования поры и ее формы от плотности анодного тока. На основании этих представлений были разработаны фрагменты модели идеализированной поры для аккумулялирования водорода.

Математическое моделирование процесса анодной обработки алюминиевой фольги позволило подтвердить механизм анодного окисления алюминия, исключая атомов алюминия с раствором, а также рассчитать значения основных параметров (температура, концентрация электролита, скорость реакции) электрохимической системы алюминий-электролит. Показано, что формирование и растворение оксида алюминия обусловлено реакцией окисления воды на аноде, а значение равновесного потенциала окисления при этом необходимо рассчитывать по формуле Нернста – Петерса [5].

Литература

1. Шалимов Ю.Н., Астахов А.В., Брысенкова Н.В., Руссу А.В. Водородные установки для летательных аппаратов *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2018. №19-21 (267-269). С. 62-71.
2. Гаврилова Н.В., Гусев А.Л., Кудряш В.И., Харченко Е.Л., Шалимов Ю.Н. Аналитические возможности различных методов определения содержания водорода в металлах. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. Т. 52. №8. С.10-26
3. *Сирота Д. С.* Кинетика селективной ионизации водорода из наводороженного никеля в растворах щелочи. // *Защита металлов*.-2004.-Т.40, №1.-С.52-54.
4. Полянский А. М., Полянский В. А., Попов-Дюмин Д. Б. Применение метода высокотемпературной вакуум-экстракции водорода из металлических образцов для определения плотности дефектов структуры и энергии связи водорода в металлах. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. Т. 21. №1. С.42-46
5. Шалимов Ю. Н., Кудряш В. И. Теплофизические явления в электрохимических системах. // *Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая*. 2020. Т. 84. №9. С. 1251 - 1254.

РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЕВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

В.И. Быков, С.И. Ильина, Л.В. Равичев, В.Я. Логинов, А.А. Титов

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

wladbig@gmail.com

На практике чаще всего встречаются процессы, протекающие под воздействием различных факторов. Одним из таких процессов – электродиализ, движущими силами в котором являются разность электрических потенциалов и разность концентраций. Для описания массообменных процессов широко используются критериальные уравнения, однако, такой метод не используется при переносе под действием разности электрических потенциалов.

В работах [1,2] приводятся критерии электрического подобия, полученные преобразованием уже известных гидродинамических и тепловых чисел, однако, этот подход дает ряд ограничений. Нами предложено воспользоваться традиционным методом получения чисел подобия из уравнения конвективной электропроводности [3]:

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + \omega_x \frac{\partial \rho_v}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial \rho_v}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial \rho_v}{\partial z} = \frac{\sigma}{C_m \rho} \nabla^2 \rho_v \quad (1)$$

Обычно в промышленности электродиализное разделение проводится при постоянном токе, однако, существуют исследования электродиализа при переменном и пульсирующем токе [4]. Так как плотность тока ρ_v зависит от напряжения U , то можно сделать вывод, что слагаемое $\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau}$, включающее частную производную напряжения по времени $\frac{\partial U}{\partial \tau}$, так как $\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} = C_m \rho \frac{\partial U}{\partial \tau}$, характеризует параметры переменного тока.

Из полученного уравнения (1) были получены критерии электрического подобия, аналогичные тепловым числам Пекле и Прандтля, а именно, электрическое число Пекле:

$$\frac{b \rho_v}{l^2} \sim \frac{\omega \rho_v}{l} \Rightarrow \frac{\omega \rho_v \cdot l^2}{l \cdot b \rho_v} = \frac{\omega l}{b} = Pe_q, \quad (2)$$

где l – характерный линейный размер электродиализной ячейки, м.

А также электрическое число Прандтля, полученное из электрического числа Пекле и характеризующее физико-химические свойства системы:

$$Pr_q = Pe_q / Re = \frac{\omega l}{b} \cdot \frac{\mu}{\omega l \rho} = \frac{\mu}{b \rho} = \frac{\mu C_m \rho}{\sigma \rho} = \frac{\mu C_m}{\sigma}, \quad (3)$$

где C_m – удельная емкость (емкость, отнесенная к массе среды), Кл/В*кг, μ – вязкость, Па*с, σ – удельная электропроводность, См/м.

Удельную ёмкость электродиализной ячейки можно выразить как ёмкость конденсатора, отнесенную к массе вещества, находящегося между его пластинами, которую в свою очередь можно выразить через объем и плотность:

$$C_m = \frac{S \epsilon \epsilon_0}{h} \cdot \frac{1}{V \rho} \quad (4)$$

где S – площадь, м², ϵ – коэффициент диэлектрической проницаемости раствора, ϵ_0 – электрическая постоянная, Ф/м, h – расстояние между пластинами конденсатора, м, V – объем, м³, ρ – плотность, кг/м³.

Преобразовав уравнение (3) с учетом уравнения (4), получим:

$$Pr_q = \frac{\mu}{\sigma} * \frac{S \epsilon \epsilon_0}{l} \cdot \frac{1}{V \rho} = \frac{\mu \epsilon \epsilon_0}{\rho l^2 \sigma} \quad (5)$$

Следующий полученный критерий – электрическое число Фурье Fo_q , отражающее нестационарность электрических параметров во время протекания процесса электродиализного разделения. При нестационарных токовых режимах в качестве временной характеристики τ может быть использован период волны $T = \frac{1}{f}$, где f – частота.

$$Fo_q = \frac{\sigma}{C_m \rho} * \frac{\tau}{l^2} = \frac{lV\rho}{S\varepsilon\varepsilon_0} * \frac{\sigma}{\rho} * \frac{1}{fl^2} = \frac{\sigma}{f\varepsilon\varepsilon_0} \quad (6)$$

В случае проведения электродиализа при постоянном токе число Фурье не учитывается, так как нет зависимости токовых характеристик от времени, то есть $f = 0$.

Следующим критерием электрического подобия является отношение $i/i_{пр}$, где i – плотность тока, $i_{пр}$ – предельная плотность тока, при этом определенное отношение рабочей и предельной плотности тока обуславливает оптимальную эксплуатацию электродиализной ячейки [5].

Для унификации математического описания и приведения параметров пульсирующего и переменного тока к постоянному обычно используется среднеквадратичное значение (RMS):

$$f_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T f^2(t) dt}, \quad (7)$$

где f_{RMS} – среднеквадратичное значение функции, $f(t)$ – функция времени, определяющаяся формой волны.

На основании вышеизложенного нами предлагается описание электродиализного разделения с помощью критериальных уравнений. где кроме гидродинамических и массообменных критериев, определяющими являются и критерии электрического подобия, а именно, электрические Fo_q и Pr_q , которые имеют физический смысл, аналогичный тепловым и диффузионным критериям подобия.

$$f(Nu_D, Fo, Fo_q, Fo_D, Re, Pr, Pr_q, Pr_D, i/i_{пр}, \Gamma_1, \Gamma_2 \dots) = 0, \quad (8)$$

где Nu_D – диффузионное число Нуссельта, Fo – число Фурье, Fo_q – электрическое число Фурье, Fo_D – диффузионное число Фурье, Re – число Рейнольдса, Pr – число Прандтля, Pr_q – электрическое число Прандтля, Pr_D – диффузионное число Прандтля, Γ_1 и Γ_2 – геометрические параметры канала (соотношения длины, ширины, геометрических размеров турбулизаторов).

Литература

1. Гросу Ф.П., Болога М.К., Болога Ал.М. Особенности теплообмена в условиях электрической конвекции // Электронная обработка материалов. 2010. - №4. – С.41-55.
2. Ильин В.А., Куршина Е.В. Исследование модели электроконвекции идеального диэлектрика в конденсаторе с твердыми границами // Вестник пермского университета. 2009. - №1(27). – С.3-6.
3. Ильина С.И., Равичев Л.В., Быков В.И., Титов А.А. Разработка критериев электро-массообменных процессов // Перспективы модернизации современной науки 29-30 сентября 2021 г.
4. Вурдова Н.Г. Нестационарный электродиализ в процессах водоочистки и водоподготовки // Очистка природных и сточных вод: Межвуз. сб. научи, трудов. - Ростов-н/Д. Изд-во РГАС, 1997. - С. 79 - 80.
5. Равичев Л.В., Ильина С.И. Разработка математического описания электродиализа // Промышленные процессы и технологии. 2021. Т. 1. № 2. С. 62-69.

РЕВЕРСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ОТВЕРСТИЯХ МАЛОГО ДИАМЕТРА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ К ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ НАГРУЗКАМ

А.А. Калинкина, А.С. Васильев, А.П. Красникова, Т.А. Ваграмян

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

aakalinkina@mail.ru

Пластичные равномерные медные покрытия сквозных отверстий печатных плат позволяют обеспечить устойчивость межслоевых электрических контактов к термомеханическим нагрузкам, возникающим по причине размерной нестабильности диэлектрического основания платы в циклах нагрев-охлаждение при пайке и при дальнейшей эксплуатации [1,2]. На пластичность электроосажденной меди оказывают существенное влияние структура и напряженное состояние покрытия. Электроосаждение в реверсных режимах может улучшить распределение металла, уменьшить количество включений ингибирующих добавок в покрытия [3].

Электроосаждение меди проводили из сульфатного электролита с комплексной добавкой на основе полиалкиленгликолей, азотсодержащих гетероциклических соединений и органических серосодержащих соединений в режимах постоянного тока и реверса с прямоугольными импульсами тока. При постоянном токе в присутствии ингибирующей добавки микрорельеф поверхности медного покрытия на плоской подложке образован скоплением гладких полусферических микровыступов (рис. 1а).

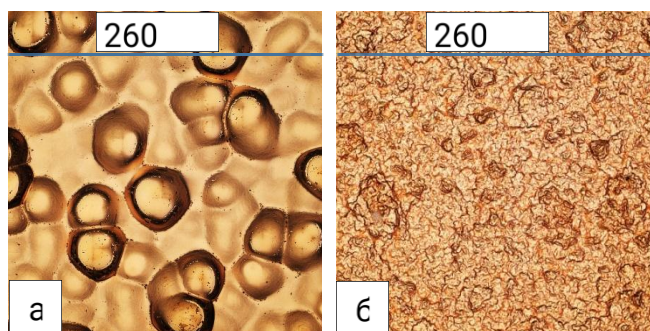


Рис. 1. Микрофотографии медных покрытий, полученных при постоянном токе $i_k=1$ А/дм²(а), и в реверсном режиме с параметрами $i_k:i_a=1:3$ А/дм² $t_k:t_a=20$ мс:1 мс (б). Состав электролита: 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 230 г/л H_2SO_4 , 0,12 г/л NaCl , 0,5 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 22 г/л комплексной добавки

Наблюдаемая «микроволнистость» поверхности может быть связана с различиями в скорости диффузии компонентов добавки к микроуглублениям и микровыступам поверхности растущего осадка [4]. Действительно, в предыдущей работе подтверждена положительная выравнивающая способность электролита [5]. По данным [6], подобный морфологический тип покрытия отвечает т.н. "соматоидным структурам" и формируется в условиях сильного ингибирования. Напротив, при реверсном электроосаждении проявляется "кристаллический" тип роста покрытия (рис. 1б), что может указывать на снижение адсорбции компонентов добавки по сравнению с режимом постоянного тока. Морфологические особенности меди при постоянном токе и реверсном электроосаждении сопровождаются различиями в термомеханической устойчивости покрытий сквозных отверстий при испытаниях по методу термоудара в расплавленном припое ПОС-61 по ГОСТ ИЕК 61189-3-2013. Перед электроосаждением

на поверхность образцов из фольгированного диэлектрика FR-4 толщиной 1,56 мм со сквозными отверстиями диаметра 0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 мм химическим способом наносили слой меди толщиной ~1-2 мкм. Перемешивание раствора осуществляли за счет качания катодной штанги в горизонтальном направлении с частотой 30 мин⁻¹ и амплитудой 2,5 см. В образцах, полученных при постоянном токе, после термоудара в устье отверстий всех диаметров обнаружены разрывы медных покрытий (рис. 2а). Реверсное электроосаждение при прочих равных условиях позволяет получать равномерные покрытия, устойчивые к термомеханическим нагрузкам без отслаивания, трещин и разрывов (рис. 2б).

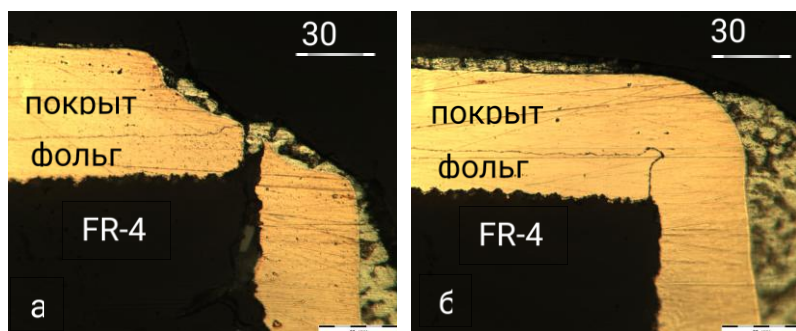


Рис. 2. Микрофотографии поперечных шлифов образцов, полученных при постоянном токе $i_k=1$ А/дм² (а), и в реверсном режиме с параметрами $i_k:i_a=1:3$ А/дм² $t_k:t_a=20$ мс:1 мс (б). Диаметр отверстий 0,4 мм.

Различное поведение медных покрытий в условиях пластической деформации может быть связано с различием размера зерен. Однако средний размер зерна при постоянном токе и при реверсировании тока, определенный методом случайных секущих по микрофотографиям поперечных шлифов после химического травления, примерно одинаков и составляет около 1,4 мкм. Существенных отличий в характере распределения зерен по размерам по данным анализа микрофотографий с помощью программного пакета STATISTICA также не выявлено. На основании полученных данных можно предположить, что реверсирование тока в процессе электроосаждения способствует снижению внутренних напряжений за счёт уменьшения количества включений компонентов добавок и продуктов их превращений в медное покрытие.

Литература

1. Медведев, А.М. Исследование термостойкости соединений металл-композит в многослойных печатных платах // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 4, р. 45-48.
2. Rudajevová, A.; Dušek, K. Influence of manufacturing mechanical and thermal histories on dimensional stabilities of FR4 laminate and FR4/Cu-plated holes // Materials. 2018. №11, р. 1-12.
3. Chandrasekar, M.S.; Pushpavanam, M. Pulse and pulse reverse plating – Conceptual, advantages and applications // Electrochimica Acta. 2008. 53. №8, р. 3313-3322.
4. Кругликов, С.С.; Коварский, Н.Я. Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов, сер.: Итоги науки и техники. Электрохимия. Москва. ВИНТИ. 1975. 10, с. 106-189.
5. Kosarev, A.A.; Kalinkina, A.A., S.S. Kruglikov, T.A. Vagramyan, V.E. Kasatkin, Effect of macro- and microthrowing power of the electrolyte on the uniformity of distribution of electroplated copper in through-holes for PCB, Journal of Solid State Electrochemistry, 2021, 25, № 5, 1491-1501.
6. Гамбург Ю.Д., Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов, Москва, Янус-К, 1997, 384 с.

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА И СТРОЕНИЯ ТВЁРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ИНТЕРФАЗЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЁННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЛИТИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

Ф.А. Васильев, С.С. Алпатов, О.А. Семенихин

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

47argentum108@mail.ru

Спектроскопия электрохимического импеданса широко используется для исследования строения межфазных границ и кинетики электрохимических процессов. Для обработки полученных спектров наиболее часто прибегают к методу эквивалентных схем, однако он имеет существенные ограничения в случае, если эквивалентная схема для исследуемой задачи не известна или требует уточнения. Полезной альтернативой для расшифровки спектров импеданса выступает метод распределения времён релаксации (distribution of relaxation times, DRT) [1]. Он позволяет вычлнить из интегрального отклика системы (спектр импеданса является интегральной кривой) компоненты, доминирующие в определённом диапазоне времён/частот посредством нахождения зависимости функции распределения от времени/частоты. То есть можно определить число таких компонент (пиков функции распределения) и их относительные интенсивности, что позволяет делать ценные заключения об электрохимической системе и протекающих в ней процессах.

В данной работе методом DRT исследовались процессы электроосаждения металлического лития из органического электролита на основе диэтилкарбоната (DEC) и этиленкарбоната (EC) в присутствии поверхностно-активных веществ, таких как бромид цетилтриметиламмония, бромид гексадецилпиридиния, декалин и перфторированный декалин.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00512.

Литература

1. Ciucci F., Chen C. Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times: A Bayesian and Hierarchical Bayesian Approach // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 167. P. 439-454.
2. Алпатов С.С., Васильев Ф.А., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А., Семенихин О.А. Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ // *Электрохимия*. (На рассмотрении)
3. Алпатов С.С., Васильев Ф.А., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А., Семенихин О.А. Анализ спектров электрохимического импеданса и строения твёрдоэлектролитной интерфазы на электроосаждённом металлическом литии с использованием метода распределения времён релаксации. // *Электрохимия*. (На рассмотрении)

STUDY OF ION AND MOLECULAR TRANSPORT OF SOLID-STATE NANOPORES

**N.V. Vaulin^{1,2}, P.K. Afonicheva², D.V. Lebedev^{1,2,3}, Yu.D. Ivanov⁴,
A.N. Ableev⁴, A.S. Bukatin^{1,2}, A.A. Evstrapov², I.S. Mukhin¹**

¹ St. Petersburg Academic University, 8/3 Khlopina Street, St. Petersburg 194021, Russia

² Institute for Analytical Instrumentation RAS, 31-33 lit. A Ivana Chernykh Street, St. Petersburg 198095, Russia

³ Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab, St. Petersburg 199034, Russia

⁴ Federal State Budgetary Scientific Institution "Research Institute of Biomedical Chemistry named after V.N. Orekhovich", 10 Pogodinskaya Street, 10, building 8, Moscow 119121, Russia

nikitavaylin@mail.ru

Thin solid-state membranes with single nanopores are promising devices for creating new generation of biosensors [1]. Study of ion and molecular transport through nanopore makes possible label-free, highly sensitive analysis of biomolecules [2,3]. Nanopore sensing based on measuring of ionic current flowing through the nanopore [4,5]. As the analyte molecule or molecule compound passes through the internal volume of the pore, a change in the ionic current level can be observed [6]. The change in current level depends on the size, charge and physicochemical properties of the passing molecule. In the case when molecular compound is larger than nanopore, compound can close the pore by depositing on the membrane surface. The deposition process also results in a change in the ionic current (nanopore conductance) which depends on the electrochemical properties of the compound surface.

In this work, we investigate ion and molecular transport properties of SiN nanopores with diameter ~ 5 nm. First, we study conductance of nanopore with a KCl electrolyte solution concentration from 10^{-4} M to 1M. Next, we study a process of built of an asparaginase molecule into a nanopore by measuring the change in ionic current level.

The nanopore sample studied in this work is a freely suspended SiN membrane 40 nm thick on a Si substrate. A single nanopore with diameter ~ 5 nm drilled in the SiN membrane by electron beam milling process (using a transmission electron microscope). The electrochemical cell for electrical measurements consists of two volumes (cis and trans) connected by nanopore with PDMS elastic gaskets. Each volume has 2 holes for inlet and outlet of electrolyte solution and hole for electrode (Ag/AgCl wire). The assembled cell with nanopore sample then placed in a Faraday cage to avoid the influence of electrical noise. Electrical measurements were made using a Keithley 2636b SourceMeter (for study of nanopore conductance) and handmade patch-clamp amplifier (for asparaginase experiment).

Nanopore ionic transport properties were carried out in a KCl electrolyte solution at concentrations from 10^{-4} to 1M. To determine the nanopore conductance, we measure the current-voltage characteristics in the potentiostatic two-electrode mode. The applied voltage was varied from -0.3 to 0.3 V. Next, according to the obtained I-V characteristics, the values of nanopore conductance were obtained for the entire range of KCl concentration. According to the results, nanopore conductance at low electrolyte concentrations is several orders of magnitude higher that conductance of bulk solution (see fig.1.a.). Experimental dependence is also has non-linear at low concentrations. This behavior can be explained by the overlap of electrical double layers (EDL). EDL of opposite walls can overlap the transport channel, creating a continuous charged region in the nanopore, thereby affecting its transport

properties. While electrolyte concentration increases, the EDL width decreases that leads to following reduction in charged region and dependence tendency to become linear.

At the next step, we study the effect of asparaginase molecules on nanopore ion transport. We add asparaginase molecules in one electrochemical cell volume and measuring current at voltage of -0.2V . According to the obtained data, the addition of asparaginase molecules at concentration 10^{-7} M leads to decrease in ionic current level (point №2 at fig.1.b.). This means that asparaginase molecules deposited on the membrane surface and close the nanopore. Then, asparagine (substrate of asparaginase) was added to the same volume of the cell (point №3 at fig.1.b.). Due to the increase in current level, we can say that asparaginase began to function and change its structure.

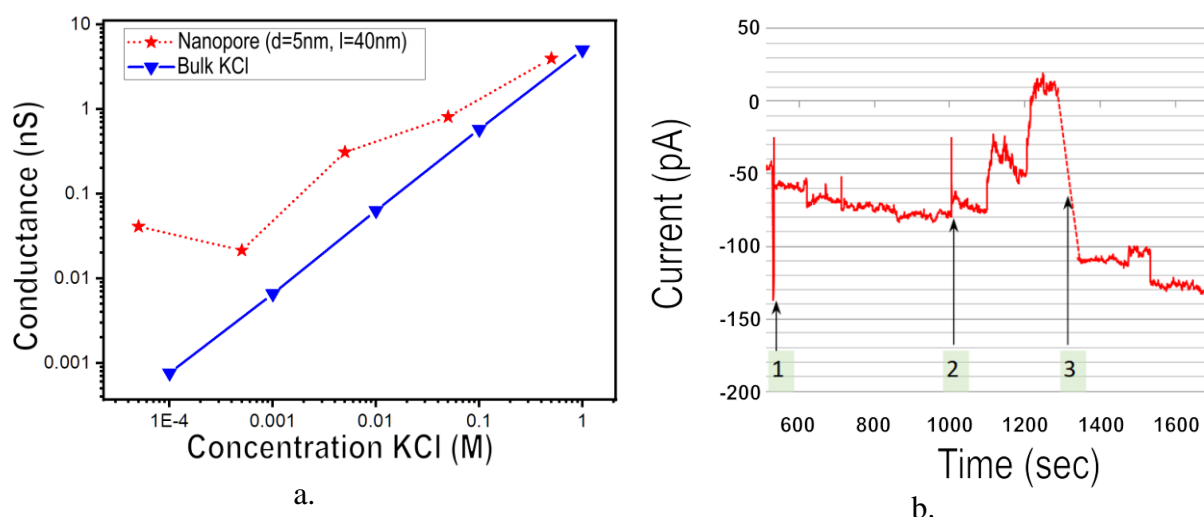


Fig. 1. a.–Dependence of nanopore conductance on KCl electrolyte concentration; b.- dependence of ionic current on time through a nanopore at voltage -0.2V

The conducted studies will allow us to better understand the transport characteristics of solid-state nanopores. This is necessary for further improvement of the sensory properties of solid-state nanopore devices.

References

1. Milczarek, G., Self-doped polyaniline films prepared by electropolymerization in the presence of sulfonated nickel phthalocyanine, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 6100.
1. Rahman, M., Sampad, M. J. N., Hawkins, A., & Schmidt, H., Recent advances in integrated solid-state nanopore sensors, *Lab on a Chip*, 2021, vol. 21(16), p. 3030-3052.
2. He, Y., Tsutsui, M., Zhou, Y., & Miao, X. S., Solid-state nanopore systems: from materials to applications, *NPG Asia Materials*, 2021, vol. 13(1), p. 48.
3. Nicoli, F., Verschueren, D., Klein, M., Dekker, C., & Jonsson, M. P., DNA translocations through solid-state plasmonic nanopores, *Nano letters*, 2014, vol. 14(12), p. 6917-6925.
4. Lu, W., Hu, R., Tong, X., Yu, D., & Zhao, Q., Electro-Optical Detection of Single Molecules Based on Solid-State Nanopores, *Small Structures*, 2020, vol. 1(1), p. 2000003.
5. Xue, L., Yamazaki, H., Ren, R., Wanunu, M., Ivanov, A. P., & Edel, J. B., Solid-state nanopore sensors, *Nature Reviews Materials*, 2020, vol. 5(12), p. 931-951.
6. Fologea, D., Ledden, B., McNabb, D. S., & Li, J., Electrical characterization of protein molecules by a solid-state nanopore, *Applied physics letters*, 2007, vol. 91(5).

KEY ELECTROCHEMICAL FEATURES AND EPR ANALYSIS OF HYBRID TEMPO-CONTAINING REDOX CONDUCTIVE POLYMERS

A.A. Vereshchagin^{1,2}, I. Kulikov², N.A. Panjwani², D. Spallek²,
D.A. Lukianov¹, E.V. Alekseeva¹, J. Behrends², O.V. Levin¹

¹ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation

² Berlin Joint EPR Lab, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

anatoliy.vereshchagin@gmail.com

Nowadays lithium-ion batteries are the most widely used class of energy storage devices for both portable electronics and electric vehicles. Currently used inorganic electrode materials, suitable mainly for lithium-containing electrolytes, lead to gradual increase in the mining volume to satisfy the growing demand. The production of such batteries, as well as their disposal, requires much more energy than they can store, and generates a large amount of thermal and CO₂ emissions [1]. This problem of ecological safety stimulates the creation of new environment friendly energy technologies that would be devoid of the disadvantages of the commonly used batteries [2].

Redox-conductive nitroxyl-containing polymers (RCP) are promising candidates for replacement of inorganic-based energy storage materials, due to their high energy density and fast redox kinetics [3]. Unfortunately, charge transfer processes in such materials are poorly studied. Herein we report the fundamental electrochemical and spectral characteristics and highlights the main features of novel RCPs with different monomer structures (Fig. 1).

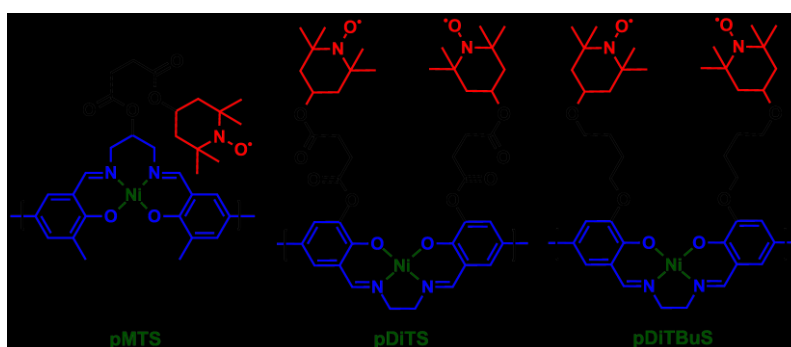
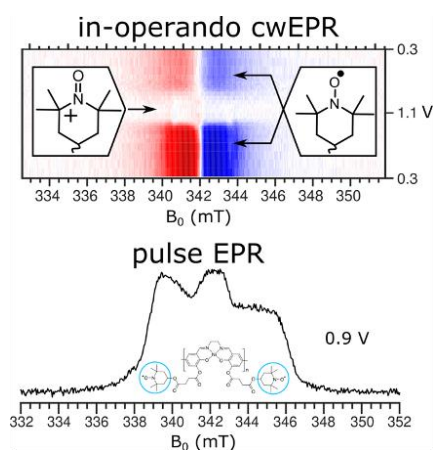


Fig. 1. Structure of studied RCPs.



Beyond UV spectroscopy, such materials can be effectively studied by EPR spectroscopy to reveal features of charging and discharging processes. Here we also represent the development of versatile on-substrate electrode setup for spectroelectrochemical EPR analysis [4]. Quantitative ex / in situ EPR experiments performed on electrochemical cells demonstrate a strong decrease in the number of paramagnetic centers upon oxidation of the film. The distinct EPR signatures of the TEMPO-containing polymer and its fragments in different molecular environments can be used to study the degree of electrochemical processes conversion and its degradation

upon repeated cycling. A comparison between the number of EPR-active sites and the number of charges, as measured by cyclic voltammetry, provides information on the nature of the degradation process. Low-temperature ex-situ pulse EPR measurements on the oxidized polymer film reveal the spectrum of dilute nitroxide species, which indicate the formation of electrochemically inactive islands.

These works pave the way for studying ORB materials by advanced electrochemical / UV and EPR techniques.

Acknowledgments

Scientific research was partially performed at the centers of Physical Methods of Surface Investigation, Nano-technology, Magnetic Resonance, Chemical Analysis and Materials Research of SPSU Research Park. Project was funded by RSF (#22-43-04414) and supported by G-RISC funded by the German Federal Foreign Office via the German Academic Exchange Service (DAAD). EPR research was performed at Freie Universität Berlin (Prof. Dr. Jan Behrends - Berlin Joint EPR Lab)

References

1. Majeau-Bettez G., Hawkins T.R., Strømman A.H., Life cycle environmental assessment of lithium-ion and nickel metal hydride batteries for plug-in hybrid and battery electric vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, 10, pp. 4548-4554.
2. Poizot P., Gaubicher J., Renault S., Dubois L., Liang Y., Yao Y., Opportunities and challenges for organic electrodes in electrochemical energy storage, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, 14, pp. 6490–6557.
3. Muench S., Wild A., Friebe C., Häupler B., Janoschka T., Schubert U.S., Polymer-based organic batteries, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, 16, pp. 9438-9484.
4. Kulikov I., Panjwani N. A., Vereshchagin A. A., et al., Spins at work: Probing charging and discharging of organic radical batteries by electron paramagnetic resonance spectroscopy, *Energy & Environmental Science*, 2022, vol. 15, p. 3275.

MODELING OF LOCAL ETCHING OF SEMICONDUCTORS BY ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING WITH RESTRICTION ON THE ETCHANT LAYER

V.M. Volgin^{1,2}, **I.V. Gnidina**¹, **V.N. Sidorov**¹,
T.B. Kabanova², **A.D. Davydov**²

¹ Tula State University, Tula, Russia

² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

volgin@tsu.tula.ru

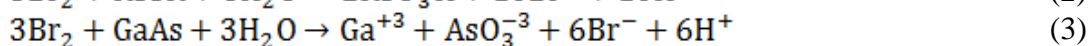
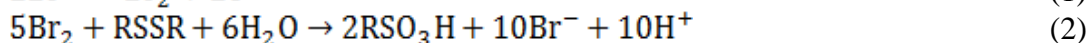
Gallium arsenide (GaAs) is widely used as a material for integrated circuit substrates, low-noise amplifiers, phase shifters, power amplifiers, attenuators, etc. [1]. Contact processing methods such as nanoprint lithography and precision machining can cause the damage of a plate due to its fragility. Non-contact methods, such as laser processing and electron beam processing, require high energy consumption and lead to the formation of zones of residual thermal effect [2]. In contrast to the classical electrochemical micromachining (μ ECM) of materials, the method of electrochemical processing with restriction on the etching layer (REL) is a method of electrochemically induced chemical etching [3]. For semiconductors such as silicon and GaAs, Br_2 is often used as an etchant and L-cystine, as the scavenger [3].

In the work, the regularities of microstructure formation on the semiconductor surface by the method of μ ECM with REL are studied theoretically.

The electrochemical cell under consideration involves:

- microanode with an annular or circular working surface on which electrochemical reaction (1) proceeds;
- semiconductor substrate, on which the reaction of chemical etching of semiconductor (3) proceeds and the microstructure forms;
- the bulk electrolyte solution where chemical reaction (2) proceeds.

As a result of electrochemical reaction (1), Br_2 , which is an etchant for semiconductor, is generated on the microanode surface. To localize the zone of chemical etching of semiconductor, L-cystine is added to the solution. As a result of homogeneous chemical reaction (2), it converts bromine molecules Br_2 into non-etching bromine anions Br^- .



In excess of supporting electrolyte in the solution, the migration transfer of ions can be neglected. In this case, the system of equations for transport processes can be reduced to the equations of non-steady-state diffusion, taking into account homogeneous chemical reactions for the bromine anion, bromine molecule, and L-cystine.

As a result of numerical solution of system of ionic transport equations, the distributions of components concentrations at various instants of time, the rate of local chemical etching of semiconductor, and the geometry of workpiece surface are determined. The numerical solution of the problem was performed by the finite element method on the nonuniform grid. The calculations were carried out at a concentration of bromine ions in the bulk solution from 10 mol/m^3 to 40 mol/m^3 , a concentration of L-cystine in the bulk solution from 0 to 100 mol/m^3 , and distance between the microanode and semiconductor substrate

from 2 μm to 10 μm for microanodes of various shapes and sizes at a processing time of 600 s.

As a result of electrochemical reaction (1), bromine molecules form on the microanode surface and diffuse to the substrate surface, where they participate in the heterogeneous chemical reaction of gallium arsenide etching (3). With an increase in the initial distance between the microanode and substrate S_0 , the concentration of bromine molecules on the semiconductor substrate surface decreases. This leads to a decrease in the etching rate and the depth of the resulting microelement. In the absence of L-cystine in the solution, the zone of active chemical dissolution of semiconductor is approximately twice the radial size of the microanode working surface. In the presence of L-cystine, the localization of the chemical etching zone of semiconductor increases and, concurrently, the depth of the resulting microelement decreases (Fig. 1).

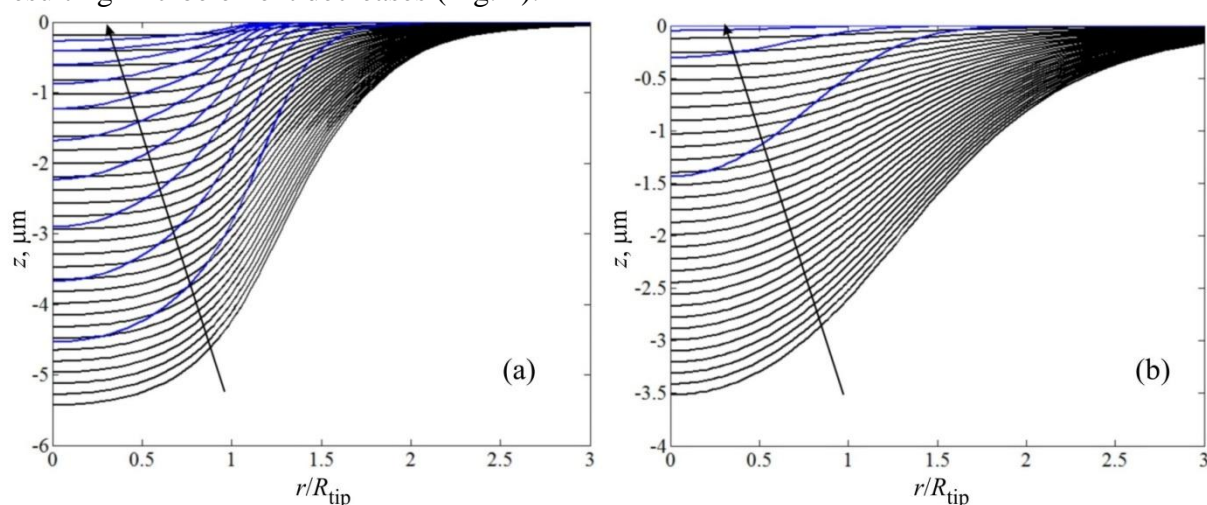


Fig. 1. Evolution of microelement surface during local chemical etching of GaAs at (a) $S_0 = 3 \mu\text{m}$ and (b) $S_0 = 10 \mu\text{m}$ in $c_{\text{Br},b} = 20 \text{ mol/m}^3$ solution (black lines) and final geometry of microelement at various concentrations of L-cystine (blue lines).

In Fig. 1, the arrows point to a decrease of the etching time (in a solution free of L-cystine) and to an increase of the concentration of L-cystine from 10 mol/m^3 to 100 mol/m^3 . As a result of an addition of L-cystine to the solution, the localization of the process is significantly improved: the radial size of the microelements of the same depth, which are obtained in the presence of L-cystine (blue line) is 1.5–2 times smaller than in the absence of L-cystine (black line).

From these results it follows that, by varying the microanode shape, the initial distance between the electrodes, and the bulk concentration of L-cystine, microelements and microstructures composed of them of various shapes and sizes can be formed on the semiconductor substrate surface.

References

1. Blakemore J.S. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide, *Journal of Applied Physics*, 1982, vol. 53(10), p. R123.
2. Tian Z., Fen Z., Tian Z., Zhuo X., Mu J., Li, C., Lin H., Xie Z., Hu W. Confined etchant layer technique for two-dimensional lithography at high resolution using electrochemical scanning tunnelling microscopy // *Faraday Discussions*. 1992. V.94. P. 37-44.
3. Yuan Y., Han L., Zhang J., Jia J., Zhao X., Cao Y., Hu Z., Yan Y., Dong S., Tian Z.Q., Tian Z.W., Zhan D. Electrochemical mechanical micromachining based on confined etchant layer technique, *Faraday discussions*, 2013, vol.164, p. 189.

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF ZnFe₂O₄ NANOSPHERES AS ANODE MATERIAL WITH ENHANCED ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

**F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, L.A. Voskanyan,
O.M. Osmolovskaya, N.P. Bobrysheva**

*Saint Petersburg State University,
7/9 Universitetskaya Emb., 199034, Saint Petersburg, Russia*

Sokkorat@gmail.com

Transition metal oxides such as AFe₂O₄ (A - Ni, Mg, Cu, Zn, etc.) with spinel structures are attracting more attention due to their wide range of applications in catalysis, nanomedicine for drug delivery, energy, sensors [1,2].

For lithium-ion batteries, ZnFe₂O₄ can be distinguished among all spinels due to the ability of Zn to form an alloy with Li, which provides a high theoretical gravimetric capacity of about 1000 mAh/g. ZnFe₂O₄ with dense cubic packing of atoms has a high theoretical volumetric capacity of about 5000 mAh/cm³ [3]. Among the advantages it is impossible not to mention the environmental, chemical and thermal stability.

However, spinel ZnFe₂O₄ has significant drawbacks associated with poor electrical conductivity and large increase in volume during galvanostatic charge-discharge due to the conversion mechanism [4]. To overcome the disadvantages, methods of obtaining nanomaterials with a large surface area are actively selected, these approaches gain access to the maximum number of reaction centers at the electrode-electrolyte interface and reduce the length of the Li⁺ diffusion pathway. In addition, the volume expansion during Li⁺ intercalation is minimized compared to the macro size, thereby increasing the specific capacitance of the material.

To prepare ZnFe₂O₄ nanospheres, Fe(acac)₃ (2 mmol) and Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (1 mmol) were dissolved in the mixed solvent composed of glycerol and ethanol with different volume ratio and then CH₃COONa·3H₂O (6 mmol) was gradually added under vigorous stirring. Resulting homogenous mixture was then placed in teflon-lined autoclave and heated at 200° C for 12 hours. The resulting product was collected by centrifugation and washed several times with water and ethanol, then the precipitate was calcined for 3 hours at 600 °C in air in a muffle furnace.

The electrochemical properties of the ZnFe₂O₄ nanospheres were studied using the galvanostatic charge-discharge method and cyclic voltammetry in potential range 0.01-3 V (vs. Li/Li⁺). Physicochemical properties were investigated by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy.

The financial support from Russian Scientific Foundation (RSF), grant number 23-23-00245 is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the Center for X-ray Diffraction Methods, Centre for Physical Methods of Surface Investigation and the Interdisciplinary Center for Nanotechnology of Research Park of Saint Petersburg State University.

References

1. Olowoyo, J.O.; Kriek, R.J. Recent Progress on Bimetallic-Based Spinel as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction // *Small*. 2022. vol. 18(41), 2203125.

2. Li, L.; Bi, H.; Gai, S.; He, F.; Gao, P.; Dai, Y.; Zhang, X.; Yang, D.; Zhang, M.; Yang, P. Uniformly dispersed ZnFe_2O_4 nanoparticles on nitrogen-modified graphene for high-performance supercapacitor as electrode // *Sci. Rep.* 2022. vol. 7(1), p. 43116.
3. Jia, H.; Kloepsch, R.; He, X.; Evertz, M.; Nowak, S.; Li, J.; Winter, M.; Placke, T. Nanostructured ZnFe_2O_4 as anode material for lithium ion batteries: ionic liquid-assisted synthesis and performance evaluation with special emphasis on comparative metal dissolution // *Acta Chim Slov.* 2016. vol. 63(3), p.470-483.
4. Gao, Y.; Yin, L.; Kim, S.J.; Yang, H.; Jeon, I.; Kim, J.P.; Jeong, S.Y.; Lee, H.W.; Cho, C.R. Enhanced lithium storage by ZnFe_2O_4 nanofibers as anode materials for lithium-ion battery. *Electrochim. Acta.* vol. 296, p.565-574.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕПТИД-ЛИПИДНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОР АНТИМИКРОБНЫМИ ПЕПТИДАМИ

М.В. Воловик^{1,2}, З.Г. Дениева¹, С.А. Акимов¹, О.В. Батищев^{1,2}

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

² *Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

Амфипатические антимикробные пептиды разрушают мембраны бактерий, связываясь с их отрицательно заряженной поверхностью и формируя в них сквозные дефекты. Ввиду своей способности образовывать поры в бактериальных мембранах, антимикробные пептиды рассматриваются в качестве перспективной альтернативы классическим антибиотикам, имеющей высокую потенциальную активность против резистентных бактерий. Однако, несмотря на многочисленные исследования антимикробных пептидов (АМП) на протяжении последних десятилетий, все еще остается открытым вопрос о взаимосвязи структуры АМП с его антибактериальной активностью, селективностью по отношению к патогенным микроорганизмам, а также возникающими побочными эффектами. Применение и разработка эффективных и не производящих токсичного воздействия на организм человека антимикробных пептидов требует решения данного вопроса и детального понимания физико-химических механизмов взаимодействия АМП с липидной мембраной, которые лежат в основе процесса формирования пор.

В нашем исследовании мы провели экспериментальный и теоретический анализ различных аспектов формирования пор и взаимодействия АМП с липидной бислойной мембраной. На примере хорошо известных АМП, мелиттина и магаинина-I, с помощью метода пэтч-кламп на плоских бислойных липидных мембранах и флуоресцентной микроскопии на гигантских однослойных везикулах мы продемонстрировали, что даже при наномолярных концентрациях эти пептиды изменяют физические свойства мембраны. На модели гигантских однослойных везикул было показано, что формированию пор предшествует образование дефектов, проницаемых лишь для протонов и не проницаемых для флуоресцентных красителей. Наблюдаемый эффект был также экспериментально показан с помощью метода пэтч-кламп. Предварительная адсорбция пептидов в низкой концентрации препятствовала возникновению скачков проводимости на мембране под действием высоких концентраций АМП. Таким образом, было продемонстрировано, что пептиды, делая мембрану проницаемой для воды и протонов, но не проницаемой для ионов, защищают ее от образования пор даже при добавлении в 20 раз большей концентрации АМП. На основе экспериментального и теоретического анализа были сделаны выводы о том, что наблюдаемый защитный эффект не зависит от того, с какой стороны мембраны производятся добавки пептида, а определяется способностью пептида деформировать липидный бислой. Пептиды образуют аналог конвейера для транслокации АМП через преимущественно липидные поры, объединяя противоположные монослои липидной мембраны. В результате исчезает дисбаланс латерального натяжения/давления на мембране, вызванный адсорбцией и встраиванием амфипатических пептидов в мембрану. В то же время именно такой дисбаланс является ключом к образованию пептид-индуцированных пор при высоких концентрациях АМП. На основе классификации сигналов пэтч-кламп был проведен детальный анализ типов ионной проводимости мембраны под действием АМП. Было показано, что дисбаланс латерального напряжения/давления

преимущественно инициирует формирование короткоживущих проводящих событий, а не стабильных структур ступенчатой формы. Таким образом, на основании проведенных исследований мы можем с точностью утверждать, что разработка нетоксичных и высокоселективных АМП неизбежно требует комбинации различных пептидов или веществ, деформирующих мембраны, а также клик-химии для стабилизации пептидных пор.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (соглашение № 075-15-2020-782).

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН AQUIVION ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.Ю. Воропаева, Е.Ю. Сафронова, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия*

Voropaeva@igic.ras.ru

В связи с интенсификацией внедрения электромобилей и возобновляемых источников энергии, требующих использования высокоэнергоемких электрохимических устройств, в последние годы значительно возрос интерес к поиску новых аккумуляторных устройств, позволяющих достигать высоких значений энергоемкости [1]. Литиевые аккумуляторы, где в качестве анода используется металлический литий, могут позволить вдвое превысить энергоемкость традиционных литий-ионных аккумуляторов, которая на сегодняшний день достигает ~250 Втч/кг [2]. Основной проблемой, ограничивающей их масштабное применение, является прораствление дендритов через электролит, которое приводит к ухудшению электрохимических характеристик аккумулятора и, в конечном итоге, к короткому замыканию [3]. Использование электролитов с униполярной проводимостью по катионам, является одним из способов предотвратить образование дендритов. Кроме того, среди различных стратегий улучшения литиевых аккумуляторов, «фторирование», включающее использование фторированных электролитов и создание фторированных интерфейсов, способствует значительному улучшению стабильности аккумуляторов. Целью данной работы было сравнить основные характеристики полимерных электролитов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран с короткой боковой цепью Aquivion-87, Aquivion-98 и полярных апротонных растворителей, включая их литиевую проводимость, числа переноса и стабильность относительно металлического лития для оценки их применимости в аккумуляторах с литиевым анодом.

По данным кислотно-основного титрования ионообменная емкость полученных мембран Aquivion-87 и Aquivion-98 составляет 0.98 и 0.87 мг-экв/г, соответственно. При сольватации мембран смесью этиленкарбоната и диметилацетамида (ЭК-ДМА) происходит их сорбция, что сопровождается увеличением толщины с 50 мкм (для сухой мембраны) до 78 мкм. Полученные значения ионной проводимости мембран, сольватированных смесью ЭК-ДМА (1 мСм/см при 25°C), удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электролитам для литиевых аккумуляторов. Максимальные значения ионной проводимости среди исследуемых образцов были получены для мембраны Aquivion-87, сольватированной ЭК-ДМА (1.08 мСм/см при 25°C при степени сольватации 32.8 молекул растворителя на функциональную группу). Стоит отметить, что при снижении степени сольватации в 2 раза (Aquivion-98-ЭК-ДМА, степень сольватации 16.6) ионная проводимость снижается незначительно (0.98 мСм/см при 25°C). Числа переноса Li^+ были определены по методу Брюса-Винсента и составили ~0.69. Такие значения чисел переноса в одноионных проводниках могут быть объяснены частичной подвижностью боковых цепей полимера, содержащих функциональные группы.

Зарядно-разрядные кривые ячеек $\text{LiFePO}_4|\text{электролит}|\text{Li}$ приведены на Рис. 1а. Начальная разрядная емкость аккумулятора с электролитом Aquivion-87 и Aquivion-98

составила 142 и 136 мАч/г, соответственно, что практически не уступает емкости ячейки, содержащей жидкий электролит. Форма зарядно-разрядных кривых ячеек с полимерным электролитом показывает типичные плато LiFePO_4 (LFP), соответствующие переходу $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Для проводящих электролитов, сольватированных ЭК-ДМА, разница между средними значениями потенциалов на плато заряда и разряда для ячейки с мембранным электролитом и аналогичной ячейки с жидким электролитом сопоставима (при $0.1C$), что свидетельствует о том, что мембранный электролит с проводимостью порядка 1 мСм/см не вносит существенного вклада в сопротивление аккумулятора и этот параметр определяется омическими потерями при переносе лития через углеродное покрытие и заряженный (разряженный) слой катодного материала, сформированный на поверхности образца.

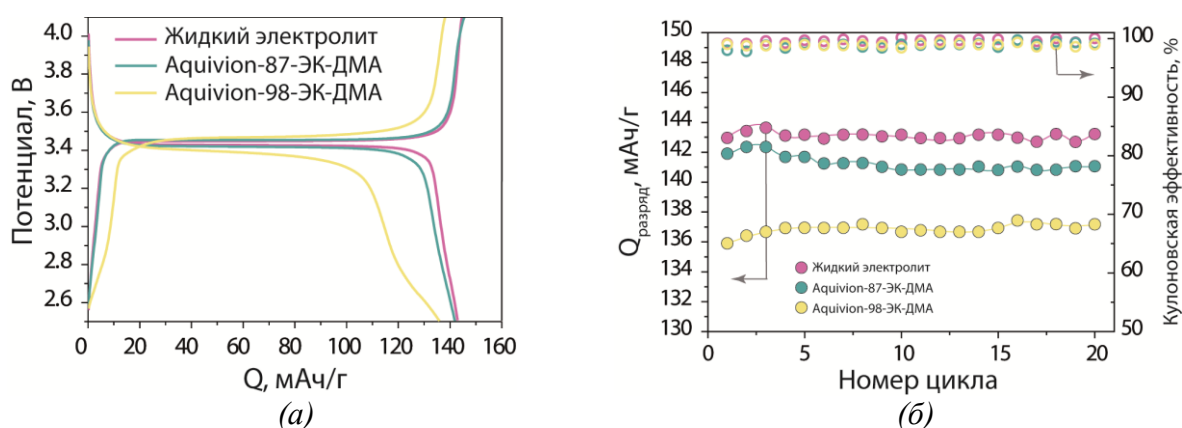


Рисунок 1. (а) Зарядно-разрядные кривые аккумуляторов LFP/Li с различными электролитами при скорости циклирования $0.1C$ и (б) значения разрядной емкости и кулоновской эффективности аккумуляторов LFP/Li с жидким и мембранным электролитом (обозначено на рисунке).

При циклировании в течение 20 циклов (Рис. 1б) не наблюдалось уменьшения разрядных емкостей. Полученные характеристики ячеек $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ при комнатной температуре сопоставимы с существующими литературными данными для других униполярных полимерных электролитов, а также для ячеек с жидким электролитом, что свидетельствует о потенциальной возможности применения исследованных мембран в качестве электролита в литиевых аккумуляторах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149/>

Литература

1. Tian, J.; Yu, L.; Xue, R.; Zhuang, S.; Shan, Y. Global Low-Carbon Energy Transition in the Post-COVID-19 Era. // Appl. Energy. 2021, Art. No 118205
2. Qi, M.; Xie, L.; Han, Q.; Zhu, L.; Chen, L.; Cao, X. An Overview of the Key Challenges and Strategies for Lithium Metal Anodes. // J. Energy Storage. 2021. Art. No 103641
2. Li, H.; Xu, Z.; Yang, J.; Wang, J.; Hirano, S. Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries. // Sustain. Energy Fuels. 2020. Vol. 4. P. 5469–5487.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПЕРЕНОСОМ СЛОЯ

Н.Л. Гревцов¹, Е.Б. Чубенко¹, В.П. Бондаренко¹, И.М. Гаврилин^{2,3},
А.А. Дронов³, С.А. Гаврилов³

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной
техники», Москва, Россия

hraitsou@gmail.com

Сплавы кремний-германий ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) являются одним из наиболее перспективных материалов для термоэлектрических генераторов, работающих в условиях экстремально высоких температур [1]. В отличие от традиционных «объемных» методов, технологии получения пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ менее развиты и представлены преимущественно жидкофазной и молекулярно-лучевой эпитаксией, а также химическим осаждением из газовой фазы. Пленочные сплавы имеют значительные функциональные преимущества и проявляют улучшенные термоэлектрические свойства за счет наноструктурированной морфологии, а также возможности применения в элементах небольших размеров [2].

Настоящая работа развивает исследования принципиально нового подхода к формированию пленок $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, подразумевающего заполнение германием матрицы пористого кремния (ПК) с последующей термической обработкой [3]. Ранее с использованием данного метода нами получены и охарактеризованы пленки $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ на кремниевых подложках [4–5]. Последующее использование готовых пленок требует их переноса с кремниевой пластины на диэлектрическую подложку. Для решения этой задачи в настоящей работе предпринята попытка переноса слоя ПК с осажденным германием путем использования трехслойной пористой структуры, состоящей из рабочего слоя, заполняемого германием, жертвенного слоя, используемого для переноса вышележащего рабочего, и расположенного между ними стоп-слоя, предотвращающего проникновение германия в жертвенный слой.

Образцы ПК получены электрохимическим анодированием кремниевых пластин КЭС-0,01 (100) в электролите, содержащем 45% HF, H_2O $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в объемном соотношении 1:3:1. Анодирование производилось при трех последовательных значениях плотности тока — 70, 5 и 140 mA/cm^2 — в течение 30 с, 30 с и 15 с, соответственно. Это позволило получить последовательно расположенные слои различной толщины и пористости: рабочий слой (1,5 мкм, 70%), стоп-слой (0,15 мкм, 40 % и жертвенный слой (0,3–0,5 мкм, 85%). Для заполнения каналов пор германием использован водный раствор, содержащий 0,05 М GeO_2 , 0,5 М K_2SO_4 и 0,1 М $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$, с рН, отрегулированным до величины 6,5 с помощью NH_4OH . Процесс осаждения проводился в течение 30 мин при плотности тока 2 mA/cm^2 и температуре 85 °С [3]. Изучение структурных параметров и состава слоев произведено с использованием сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Схематическая иллюстрация стадий процесса формирования и отделения пленки ПК с германием и полученные на соответствующих стадиях электронные изображения сколов образцов представлены на рис. 1. Как видно из изображений сколов, заполнение

германием рабочего слоя ПК, расположенного над жертвенным слоем, произведено в достаточной мере равномерно, о чем в том числе свидетельствует отсутствие полосы кремния на соответствующем Рамановском спектре.

Результаты переноса слоя ПК с германием путем прикрепления к другой пластине с помощью эпоксидного клея и последующего разделения демонстрируют успешный перенос с отделением в верхней части жертвенного слоя. Последнее происходит именно в данной области в связи с заметным локальным утонением элементов скелета, ярко выраженным на изображениях скола исходного образца.

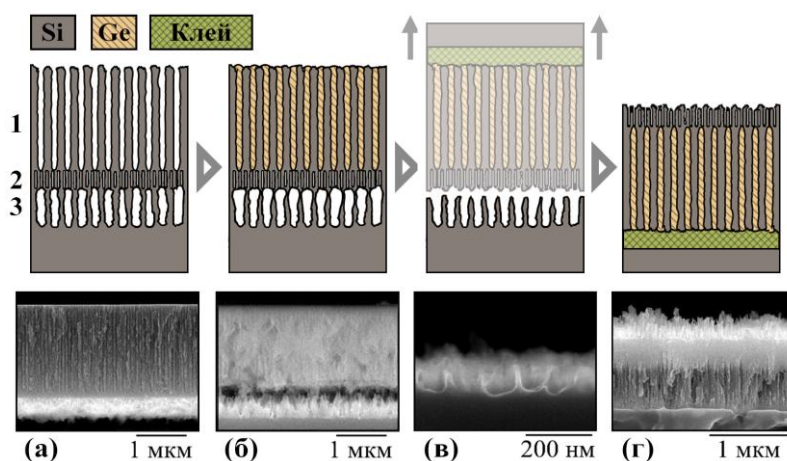


Рисунок 1 — Схема процесса формирования и отделения пленки ПК с германием и электронные изображения сколов экспериментальных образцов: (а) исходный ПК, состоящий из (1) рабочего слоя, (2) стоп-слоя и (3) жертвенного слоя; (б) ПК после осаждения германия; (в) остаток жертвенного слоя после отделения слоя ПК с германием; (г) перенесенный слой ПК с германием

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

Литература

1. Cook, B. Silicon-Germanium: The Legacy Lives On // *Energies*. 2022. Vol. 15. P. 2957.
2. Xie, K.; Gupta M. Thermoelectric properties of SiGe thin films prepared by laser sintering of nanograin powders // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 820. № 153182.
3. Gavrilin, I.; Grevtsov, N.; Pavlikov, A.; Dronov, A.; Chubenko, E.; Bondarenko, V.; Gavrilov, S. A new approach for producing of film structures based on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ // *Materials Letters*. 2022. Vol. 313. № 131802.
4. Grevtsov, N.; Chubenko, E.; Bondarenko, V.; Gavrilin, I.; Dronov, A.; Gavrilov, S. Germanium electrodeposition into porous silicon for silicon-germanium alloying // *Materialia*. 2022. Vol. 26. № 101558.
5. Чубенко, Е.; Гревцов, Н.; Бондаренко, В.; Гаврилин, И.; Павликов, А.; Дронов, А.; Волкова, Л.; Гаврилов, С. Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок сплава кремний/германий на основе пористого кремния // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2022. Т. 89. №5.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ NM-ДОМЕНА БЕЛКА M1 ВИРУСА ГРИППА А

П.К. Гифер^{1,2}, В.И. Верновская^{1,2}, О.В. Батищев¹

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

² *Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

gifer.pk@phystech.edu

Вирус гриппа А представляет серьезную опасность для здоровья человека и вызывает высокую смертность по всему миру. Генетический материал вируса гриппа А находится в двух оболочках: белковой и липидной. Липидная оболочка представляет собой фрагмент клеточной мембраны, который вирус захватывает при выходе из инфицированной клетки на стадии мультипликации инфекции. На вирусной мембране находятся три основных белка: гемагглютинин (HA), нейраминидаза (NA) и протонный канал M2. Самым распространенным белком вируса гриппа А является белок матрикса 1 (M1), который одновременно образует каркас вирусной частицы под липидной оболочкой и связывает генетический материал вируса. Белок M1 играет важную роль в поддержании архитектуры вирусной оболочки [1] и участвует во взаимодействии с липидами и другими белками во время сборки вируса [2]. Таким образом, изучение этого взаимодействия является важным для понимания механизмов проникновения вируса в клетки, высвобождения генетического материала и образования новых вирусных частиц.

Изучение белка M1 вируса гриппа А показало, что он представляет собой структурно-поляризованную молекулу с NM-фрагментом, который является упорядоченным, и слабо структурированным С-концевым доменом [3]. NM-домен участвует во взаимодействии с мембраной и сборке белкового каркаса вируса внутри инфицированной клетки.

Из литературных источников на данный момент известна структура только NM-домена матриксного белка M1 [4]. Поэтому для молекулярного моделирования и поиска лекарств с помощью молекулярного докинга подходит только этот домен. Следовательно, возникает вопрос, насколько точно данный домен может моделировать полноразмерный белок и какие интерфейсы белок-липидного и белок-белкового взаимодействия используются на уровне этого отдельного домена. В связи с этим, в данной работе нами была изучена адсорбция NM-домена белка M1 вируса гриппа А на модельных липидных мембранах, имитирующих липидных матрикс эпителиальных клеток. Электрохимические методы, разработанные в нашей лаборатории, позволяют достаточно хорошо исследовать процесс адсорбции белковых макромолекул. С помощью биоэлектрохимического метода компенсации внутримембранного поля нами была построена изотерма адсорбции NM-домена на бислойных липидных мембранах. Была определена константа связывания данного домена с мембраной, значение которой сравнимо с таковой для полноразмерного белка M1. Чтобы дополнительно проверить достоверность результатов, был использован структурный метод – атомно силовая микроскопия высокого разрешения. Результаты показали, что NM-домен даже в отсутствие С-концевого домена способен моделировать взаимодействие белка с мембраной, что делает его интерфейс белок-липидного взаимодействия перспективной мишенью для поиска новых противовирусных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-54-14006.

Литература

1. McAuley, J.L. *et al.* Influenza Virus Neuraminidase Structure and Functions // *Frontiers in Microbiology*. 2019. vol. 10, p. 39.
2. Rossman, J.S.; Lamb, R.A. Influenza virus assembly and budding // *Virology*. 2011. vol. 411, p. 229–236.
3. Shtykova, E.V. *et al.* Influenza virus Matrix Protein M1 preserves its conformation with pH, changing multimerization state at the priming stage due to electrostatics // *Scientific Reports*. 2017. vol. 7, p. 16793.
4. Sha, B.; Luo, M. Structure of a bifunctional membrane-RNA binding protein, influenza virus matrix protein M1 // *Nature Structural & Molecular Biology*. 1997. vol. 4, p. 239–244.

ОПЕРАНДО-АНАЛИЗ СОСТАВА ХЛОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ХОДЕ РАЗРЯДА ВОДОРОДНО-ХЛОРАТНОГО ГЕНЕРАТОРА ТОКА

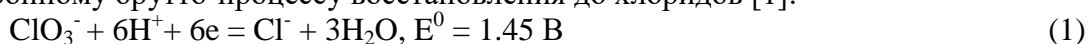
О.А. Гончарова^{1,2}, Д.В. Конев^{1,2}, М.А. Воротынцев^{1,2}

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

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

goncharovaoolga@gmail.com

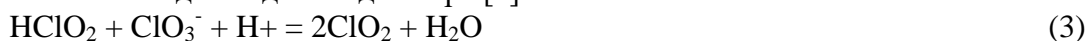
Водные растворы хлоратов щелочных металлов являются перспективными окислителями для электрохимических генераторов тока с высокой плотностью хранимой энергии благодаря высокой растворимости и редокс-потенциалу, а также 6-электронному брутто-процессу восстановления до хлоридов [1]:



Однако прямое взаимодействие хлорат-аниона с электродом кинетически заторможено и протекает с высоким перенапряжением, поэтому эффективным катодитом водный раствор хлората может служить лишь при реализации медиаторного катализа восстановления хлорат-аниона. В работе [2] было показано, что функцию редокс-медиатора при электровосстановлении хлората в кислой среде может выполнять промежуточный продукт процесса (1) – диоксид хлора (ClO_2). В отличие от хлората, скорость его электровосстановления



на углеродном электроде достаточно высока [3], а продукт восстановления – хлористая кислота – способен вступать с хлоратом в реакцию конпропорционирования с образованием исходного диоксида хлора [4]:



В кислой среде параллельно с потреблением хлората по реакции (3) хлористая кислота способна диспропорционировать [5]:



давая конечный продукт электровосстановления – хлорид. Таким образом, брутто процесс (1) может быть реализован через совокупность стадий (2)-(4), исключая непосредственное взаимодействие хлорат-аниона с электродом. В работе [6] впервые продемонстрирована практическая реализуемость водородно-хлоратного генератора тока, где катодитом выступал серноокислый раствор хлората натрия, однако вопрос о том, реализуется ли при этом медиаторный цикл схеме (2)-(4), остается открытым в виду отсутствия данных о изменении состава катодита в ходе реакции по основным компонентам. Получение более полной картины об эволюции состава хлоратного катодита в процессе функционирования мембранно-электродного блока (МЭБ) водородно-хлоратной батареи является целью настоящего исследования.

В работе изучен процесс функционирования единичной ячейки проточного водородно-галогенатного генератора тока, преобразующей энергию реакции окисления газообразного водорода серноокислым раствором хлората натрия в электроэнергию при помощи МЭБ состава (-) H_2 , PtC || PEM || NaClO_3 , C (+). Применен комбинированный режим работы нагрузки, включающий этапы потенцио- и гальваностатического контроля, учитывающий специфику протекания полуреакции электровосстановления хлората. Измерены падения напряжения на полуэлементах ячейки в ходе разряда, а также проведен операндо-анализ изменения во времени состава катодита вольтамперометрическим и спектрофотометрическим методами.

В ходе серии разрядных экспериментов было рассмотрено влияние кислотности электролита, толщины мембраны и загрузки платинового катализатора на аноде на накопление электроактивных соединений хлора в составе католита, мощность разряда и КПД преобразования химической энергии в электрическую. Применение в составе МЭБ капилляра Луггина [7] позволило определить поляризационные кривые катода и анода, что в будущем позволит провести их оптимизацию. Полученные результаты показали, что сочетание операндо-вольтамперометрии и спектрофотометрического анализа состава хлоратного католита в реализованном варианте позволяет отслеживать изменение концентрации диоксида хлора и хлорид-аниона в ходе разряда, причем последнее представляется особенно важным, поскольку хлорид-анион не обладает полосой поглощения в УФ-видимой области. Обнаружено, что накопление конечного продукта восстановления хлората – хлорид-аниона – происходит пропорционально величине пропущенного заряда. Максимальная доля диоксида хлора в составе электролита зависит от его кислотности, также отмечается сдвиг максимума содержания ClO_2 в сторону меньших количеств пропущенного заряда – в 4М кислоте максимум приходится на выработанный наполовину хлорат, а в 6М кислоте ему отвечает глубина использования хлората 20%. Несмотря на это КПД и разрядная мощность ячейки при изменении кислотности электролита меняются мало: выход энергии по хлорату в исследованном диапазоне кислотности варьируется в пределах 0.51-0.55, средняя удельная мощность разряда 0.21-0.23 Вт/см², плотность тока 0.25 А/см².

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 23-13-00428.

Литература

1. Zader P.A., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of the pH Dependence of Evolution of the System Composition in the Course of Electrolysis of Acidic Aqueous Chloride Solutions // Russian Journal of Electrochemistry. 2022. vol. 58, № 12, p. 1114-1131.
2. Konev D.V., Goncharova O.A., Tolmachev Y.V., Vorotyntsev M.A. The Role of Chlorine Dioxide in the Electroreduction of Chlorates at Low pH // Russian Journal of Electrochemistry. 2022. Vol. 58, № 11, p. 978-988.
3. Raspi G., Pergola F. Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1969. Vol. 20, № 3, p. 419-425.
4. Zader P. A., Konev D.V., Gun J., Lev O., Vorotyntsev M.V. Theoretical Analysis of System's Composition Changes in the Course of Electrolysis of Acidic Chloride Aqueous Solution // Russian Journal of Electrochemistry. 2022. Vol. 58, № 10, p. 869-884.
5. Lipsztajn, M., Electrolytic protection of chlorine dioxide, Patent 4,767,510 (USA). 1988.
6. Konev D.V., Istakova O.I., Ruban E.A., Glazkov A.T., Vorotyntsev M.A. Hydrogen-Chlorate Electric Power Source: Feasibility of the Device, Discharge Characteristics and Modes of Operation // Molecules. 2022. Vol. 27, № 17, p. 5638.
7. Конев Д.В., Воротынцев М.В., Локтионов П.А., Карташова Н.В., Антипов А.Е., Модестов А.Д., Глазков А.Т., Абунаева Л.З. Устройство капилляра Луггина для мембранно-электродных блоков проточных электрохимических реакторов и источников тока. Патент RU 198483 U1

НЕСТАЦИОНАРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА МНОГООСНОВНОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ АНИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

**А.Д. Горобченко, С.А. Мареев, О.А. Рыбалкина, К.А. Цыгурина,
В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская**

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

gorobchenkoandrey@mail.ru

Присутствие солей многоосновных кислот при электродиализе растворов оказывает значительное влияние на массоперенос и свойства мембранной системы. Способность этих кислот вступать в реакции протолиза позволяет им менять свою зарядовую форму в зависимости от pH раствора. Это свойство значительно усложняет поведение мембранных систем, что неоднократно подтверждалось в различных экспериментальных исследованиях. Однако экспериментальные методы недостаточны для более глубокого изучения процессов, протекающих в таких системах. В связи с этим нами была разработана одномерная нестационарная математическая модель, способная описать сложные формы вольтамперных характеристик (ВАХ) мембранных систем, содержащих соли многоосновных кислот, а также объяснить механизмы переноса ионов в таких системах.

Модель базируется на уравнениях Нернста-Планка-Пуассона и материального баланса в сочетании с уравнениями кинетики химических реакций. Она описывает нестационарный перенос солей фосфорной кислоты, например, KH_2PO_4 , через анионообменную мембрану (АОМ) и прилегающие к ней диффузионные слои (ДС) раствора. Предполагается, что ионы могут проходить через мембрану только внутри порового раствора. Введение коэффициентов активности позволяет учесть протекание реакций протолиза в каждом из слоев исследуемой системы, а также принять во внимание избирательную сорбцию определенных сортов ионов АОМ. Параметры модели были взяты из литературы или определены из концентрационных зависимостей электропроводности мембраны АМХ (Astom, Япония) в растворах KH_2PO_4 и K_2HPO_4 .

Экспериментальные ВАХ измерены в четырехкамерной проточной электродиализной ячейке при скорости развертки плотности тока 2.3×10^{-3} mA/cm^2 с.

Из рисунка 1а видно, что экспериментальная и рассчитанная вольтамперные характеристики мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 находятся в хорошем количественном согласии вплоть до участка второго плато предельного тока (Π_2). При меньших токах поведение мембранной системы преимущественно определяется электродиффузией ионов, которая сопровождается участием различных форм многоосновной фосфорной кислоты в реакциях протолиза в АОМ и прилегающих ДС. Благодаря доннановскому исключению протоны, которые высвобождаются при попадании анионов фосфорной кислоты в мембрану, попадают в обедненный ДС и увеличивают количество переносчиков электрического заряда (рисунок 1б). Поэтому при приближении к участку первого плато предельного тока (Π_1) концентрация соли в обедненном ДС у поверхности мембраны уменьшается, и сопротивление мембранной системы растет. Однако генерация протонов вследствие диссоциации анионов фосфорной кислоты в мембране значительно ослабляет рост этого сопротивления по сравнению с наблюдаемым в случае растворов типа NaCl. В результате наклонное плато ВАХ в окрестностях первого предельного тока оказывается едва различимым.

При токах, соответствующих участку второго плато (Π_2) и выше, различие в форме экспериментальных и теоретических ВАХ становится существенным (рисунок 1а), поскольку разработанная модель учитывает генерацию ионов H^+/OH^- только за счет реакций протонирования/депротонирования фосфатов в АОМ. Другие явления (каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп АОМ и электроконвекция), которые могут обеспечить рост тока выше участка Π_2 (рисунок 1б), в модели не рассматриваются.

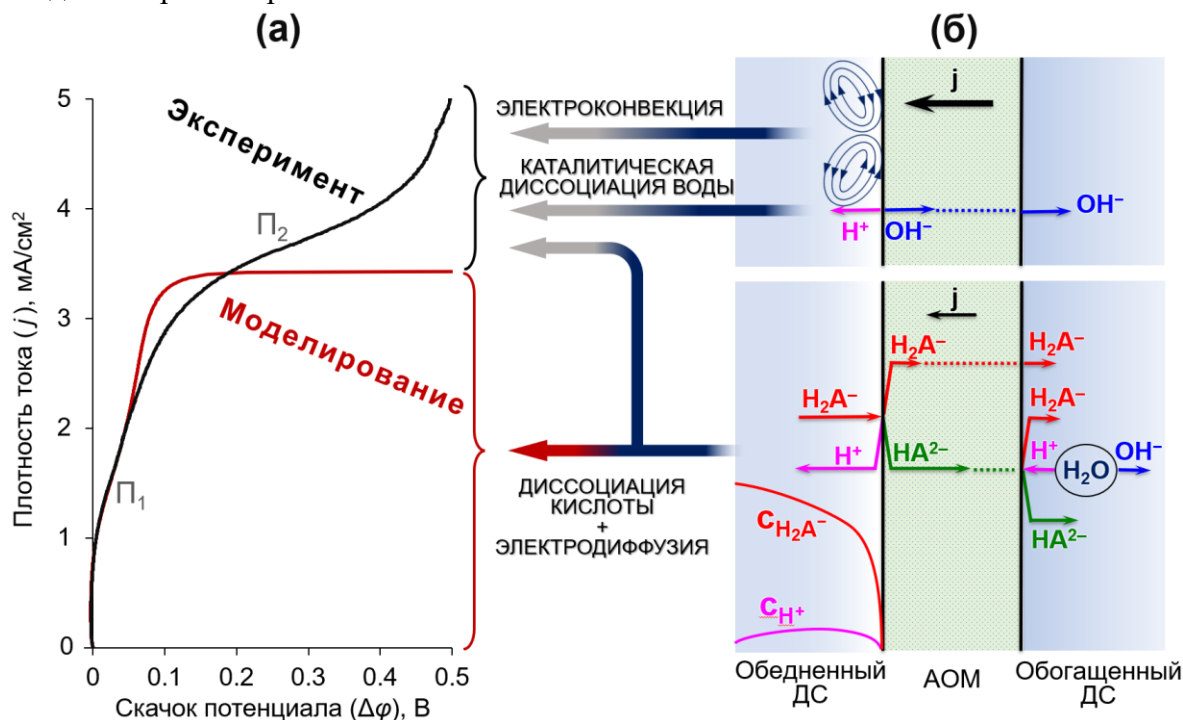


Рисунок 1. Экспериментальная и рассчитанная вольтамперные характеристики мембраны АМХ в 0.02 М растворе K_2HPO_4 (а) и схематическое описание явлений (б), соответствующих конкретным диапазонам плотностей тока на представленных кривых

Не менее важным параметром, оказывающим влияние на форму ВАХ АОМ в растворах солей многоосновных кислот, является скорость развертки тока. В частности, когда скорость развертки тока относительно высока, перенос протонов из АОМ в обедненный ДС (в результате доннановского исключения коионов) приводит к появлению участка отрицательного дифференциального сопротивления на ВАХ при малых скачках потенциала. Дело в том, что формирование квазистационарных концентрационных профилей ионов многоосновной кислоты в АОМ занимает гораздо больше времени, чем в диффузионных слоях. Для мембранных систем в растворах солей сильных одноосновных кислот (например, NaCl) время получения квазистационарной ВАХ составляет около 40 минут (что соответствует скорости развертки плотности тока $2.3 \times 10^{-3} \text{ mA}/(\text{cm}^2 \text{ c})$). Моделирование показало, что для системы с K_2HPO_4 это время составляет 10 часов (что соответствует скорости развертки $1.8 \times 10^{-4} \text{ mA}/(\text{cm}^2 \text{ c})$). В связи с этим, качественное и количественное согласие моделирования и эксперимента возможно только при учете нестационарности процесса измерения ВАХ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-19-00087.

ПЕРЕНОС ИОНОВ, ОСЛОЖНЕННЫЙ РЕАКЦИЯМИ ПРОТОЛИЗА ПРОТИВОИОНОВ, В СИСТЕМАХ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Н.Д. Письменская, К.В. Солонченко, О.А. Рыбалкина, К.А. Цыгурина,
А.Д. Горобченко, А.Э. Козмай, С.А. Мареев, И.А. Мороз

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

gorobchenkoandrey@mail.ru

Экологически целесообразный метод электродиализа привлекает все больше внимания для извлечения, разделения и концентрирования веществ (амфолитов), которые участвуют в реакциях переноса протона с водой или друг с другом. Эта привлекательность обусловлена возможностью влиять на электрический заряд амфолитов благодаря управлению безреагентной генерацией ионов H^+ , OH^- в мембранных пакетах электродиализаторов. Например, аминокислоты можно конвертировать в катионы, анионы или цвиттер-ионы. В случае многоосновных кислот это могут быть не имеющие электрического заряда молекулы, одно-, двух- и трехзарядные анионы. Особый интерес в последние годы вызывает применение электродиализа в составе комбинированных мембранных технологий для организации замкнутых производственных циклов по фосфатам. Эти вещества требуются во все возрастающих количествах в виде удобрений, но, вызывают эвтрофикацию водоемов, попадая в них со стоками.

Экспериментальное и теоретическое исследование поведения анионообменных мембран в растворах фосфатов, цитратов и тартратов позволило выявить закономерности их переноса в электрическом поле и в его отсутствии, а также предложить способы повышения выходов по току и снижения энергозатрат при электродиализной переработке фосфат-содержащих растворов. В частности, доказано наличие двух (а не одного, как в случае сильных электролитов) механизмов генерации протонов на границе анионообменная мембрана (АОМ) / обедненный раствор амфолита. Специфический для растворов амфолитов механизм «диссоциации кислоты» является триггером к развитию разнообразных явлений. Среди них: усиление генерации протонов; перенос через АОМ многозарядных анионов вместо однозарядных, находящихся в растворе; «растяжение» ионообменной матрицы мембран и др. Эти явления приводят к снижению селективности мембран и ослаблению электроконвекции в обедненном растворе по сравнению с растворами сильных электролитов (NaCl), которые не участвуют в реакциях протолиза.

Перенос фосфатов (и других амфолитов), осложненный реакциями протолиза в АОМ, а также доннановское исключение образующихся протонов из мембраны являются причиной искажения формы концентрационных зависимостей электропроводности, вольтамперных кривых, хронопотенциограмм и спектров электрохимического импеданса АОМ по сравнению с известными для растворов сильных электролитов. Найдены и теоретически обоснованы характерные точки этих электрохимических характеристик АОМ. С использованием этих данных разработан алгоритм определения оптимальных токовых режимов для увеличения эффективности электродиализной переработки фосфат содержащих растворов.

Фосфаты вступают в специфические взаимодействия со слабоосновными (первичные, вторичные, третичные амины) фиксированными группами АОМ. Эти взаимодействия вызывают изменение заряда поверхности АОМ и формирование в их

объеме биполярных границ, аналогичных тем, которые формируются в биполярных ионообменных мембранах. Доннановское исключение протонов из АОМ, а также протекание в системе электрического тока способствуют образованию связанных частиц (фосфат – слабоосновная фиксированная группа) и расширению зоны их формирования. Эти явления вызывают рост электрического сопротивления АОМ, а также интенсификацию каталитической генерации ионов H^+ , OH^- с участием связанных частиц.

Модифицирование бифункциональным полиэлектролитом ПК-22 коммерческих АОМ, которые содержат смесь сильноосновных и слабоосновных групп, позволяет предотвратить специфические взаимодействия фосфатов со слабоосновными фиксированными группами АОМ. В результате энергозатраты на электродиализную переработку фосфат-содержащих растворов существенно снижаются, а выходы по току растут (рис.1) при использовании модифицированных мембран по сравнению с коммерческими.

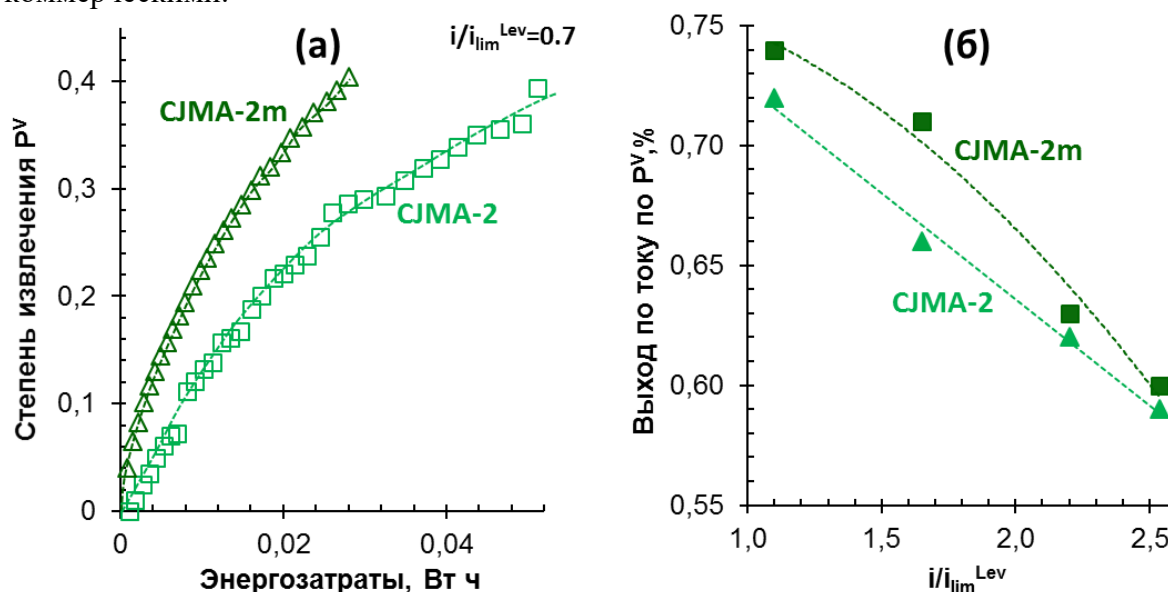


Рисунок 1. Степень извлечения P^V в зависимости от энергозатрат (а) и выход по току по P^V в зависимости от заданной плотности тока (б) при электродиализном извлечении пятивалентного фосфора из 0,03 М раствора NaH_2PO_4 , осуществляемом в циркуляционном режиме. Эксперименты выполнены с использованием коммерческой (CJMA-2) и модифицированной (CJMA-2m) анионообменных мембран. Предельный ток, i_{lim}^{Lev} , рассчитан по уравнению Левека

Математическое моделирование и выполненные эксперименты дают основания полагать, что переработка подкисленных фосфат-содержащих растворов при токах, незначительно превышающих предельный, обеспечивает меньшие энергозатраты при заданной степени извлечения P^V по сравнению с щелочными растворами. Кроме того, эти условия являются более благоприятными для предотвращения осадкообразования на поверхности АОМ, обращенной в камеру концентрирования. Еще одним способом для снижения осадкообразования является применение пульсирующего электрического поля. Положительный для продления жизненного цикла АОМ эффект достигается благодаря ослаблению явления «диссоциации кислоты» и стимулированию электроконвекции.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-19-00087.

EFFECT OF COMPLEX FORMATION ON ANODIC DISSOLUTION OF ROTATING DISK ELECTRODE

A.D. Davydov¹, T.B. Kabanova¹, Gnidina I.V.², Volgin V.M.^{1,2}

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

² *Tula State University, Tula, Russia*

alexdavydov@yandex.ru

Complex electrolytes are frequently used to control the electrodeposition and anodic dissolution of metals [1, 2]. The use of complex electrolytes for the electrodeposition of metals enables one to raise the productivity of the processes, improve the deposit structure, enhance the throwing power of the electrolytes, and control the composition of the deposited alloys. The theoretical analysis of the mass transfer in such systems was performed using the simplified mathematical models: the approximation of the Nernst diffusion layer, equal diffusion coefficients of all components of solution, and the condition of equilibrium complexation reaction.

During the anodic dissolution of metals, the electrolyte components can be involved in the electrochemical reaction. In this case, complexes of the dissolving metal with electrolyte anions form. The formation of complexes has a pronounced effect on the distributions of concentrations and potential over the diffusion layer. Depending on the stoichiometry of electrochemical reaction, the composition and transport properties of solution, and the stability of complexes, the rate of metal anodic dissolution can be limited by the delivery of electroactive components to the anode surface or the removal of the products of electrochemical reaction [3].

The theoretical study of metal anodic dissolution with the formation of complex was performed using the steady-state one-dimensional models of diffusion-migration transfer in the Nernst diffusion layer [4, 5]. The use of the Nernst approximation for the case of an arbitrary concentration of the supporting electrolyte and significantly different diffusion coefficients of ions can lead not only to quantitative, but also to qualitative errors. The results of test calculations showed that the effects of migration on the limiting current density of tungsten anodic dissolution in alkali with the formation of stable complex within the Nernst approximation and in the case of convection in the solution are opposite.

The theory of convective electrodiffusion transfer to the rotating disk electrode (RDE) has been well developed [6, 7] for various mechanisms of electrochemical reactions (E, EC, EC' etc.). However, it was not used for the analysis of metal anodic dissolution involving electroactive anions with the formation of complexes. The transport equations are nonlinear due to the migration transfer and homogeneous chemical reaction. Therefore, in general case, the problem can be solved only by using the numerical methods.

This work is devoted to the theoretical analysis of mass transfer processes in the anodic dissolution of metal rotating disk electrode involving electroactive anions with the formation of stable or unstable complex. Unstable complex is decomposed in the solution with the formation of electroactive anion, which can be again involved in the reaction of metal dissolution (the effect of homogeneous electrocatalysis).

The developed mathematical model describes the transfer processes near metal rotating disk electrode during the anodic dissolution of metal M in the CA salt electrolyte involving anion A with the formation of a stable or unstable intermediate complex MA [8].

Unstable intermediate complex can reversibly decompose to yield the metal cation M and electroactive anion A, which can again participate in the electrochemical reaction, that is,

the catalytic mechanism of metal anodic dissolution is realized.

The Nernst-Planck equations reduced to the dimensionless form in the approximation of solution electroneutrality are used as the mathematical model. The model takes into account the electrodiffusion and convective transfer of all types of ions, and also the homogeneous reaction of decomposition of complex with the formation of electroactive anion A. The kinetics of electrochemical reactions is taken into account using the Butler-Volmer equations.

The results of numerical solution of the problem are compared with the solutions obtained within the approximation of the Nernst diffusion layer and equal diffusion coefficients of all types of ions. The role of convection and migration of solution components is revealed.

The conditions for reaching the limiting current density, which is associated with slow delivery of anions A to the rotating disk electrode, are determined. The dependences of the limiting current density on the diffusion coefficients of stable and unstable complexes and inactive cation of electrolyte are presented.

It is shown that the numerical solutions taking into account convection and in the approximation of the Nernst diffusion layer agree well.

It is shown that the charge of complex ion, the ratio between the diffusion coefficients of complex ion and electroactive anion, and the complex decomposition rate have a strong effect on the efficiency of the catalytic mechanism of metal dissolution with the formation of unstable intermediate complex compound.

References

1. Survila A. Electrochemistry of metal complexes: applications from electroplating to oxide layer formation, Wiley, 2015.
2. Vishomirskis R.M. Kinetics of metal electrodeposition from complex electrolytes, Nauka, Moscow, 1969.
3. Davydov A.D. Limiting currents of anodic metal dissolution (Review), *Soviet Electrochem.*, 1991, vol. 27, p. 835.
4. Krylov V.S., Davydov A.D., Malienko V.N. Theory of ion transport in solutions containing three types of ions, *Soviet Electrochem.*, 1972, vol. 8, p. 1422.
5. Noskov A.V. Effect of primary product stability on the anodic dissolution rate of metals, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. 48, p. 297.
6. Levich V.G. Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
7. Pleskov Yu.V., Filinovsky V.Yu. Rotating Disk Electrode, Consultants Bureau, New York, 1976.
8. Volgin V.M., Kabanova T.B., Davydov A.D. Effect of complex formation on the mass transfer during anodic dissolution of rotating disk electrode, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 395, Art. 139182.

MODELING OF ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING WITH ULTRA-SHORT VOLTAGE PULSES

A.D. Davydov¹, T.B. Kabanova¹, V.N. Sidorov², V.M. Volgin^{1,2}

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

² *Tula State University, Tula, Russia*

alexdavydov@yandex.ru

Electrochemical micromachining (μ ECM) with ultra-short voltage pulses enables one to form complex-shaped three-dimensional structures with submicrometer precision [1]. The principle is based on the dependence of electrical double-layer (EDL) charging time on the interelectrode gap (local separation between the electrodes). During a pulse, first, the charge q_C is consumed for charging EDL. As EDL becomes charged, the charge consumed for this process decreases, and the charge q_F , which is consumed for the Faradaic process of metal dissolution, increases. The method for controlling the distribution of metal dissolution rate is based on the difference in the EDL charging rates and the difference in the steady-state current on the substrate at different local gaps. On the substrate area closest to the tool-electrode, the charge in a pulse is large enough both for charging EDL and for the Faradaic process. On the workpiece areas more distant from the tool-electrode, the charge passed is smaller and is sufficient only for partial EDL charging. The larger the local separation of the electrode surfaces, the higher the resistance of the electrolyte along the current path and U_{ohm} , and the lower q_F and q_C . This results in a highly localized region for electrochemical dissolution. This technique is used for local anodic dissolution of various metals and as well as for local metal electrodeposition.

The localization of anodic dissolution zone and the productivity of μ ECM depend primarily on the working conditions (pulse parameters, interelectrode gap), whereas the shape and dimensions of tool-electrode have an effect predominantly on the actual dimensions of workpiece surface. The calculations and experiments showed [1-3] that it is possible to choose such short pulses that the Faradaic process is concentrated only in the zones with small local gap. The duration of pause, when the complete relaxation of EDL should occur, is an important parameter of μ ECM. When the pulse-off time is too short, the localization of the process and, correspondingly, the accuracy of machining decreases, because at the distant areas of workpiece surface, the charge of EDL increases from pulse to pulse until reaching the largest value. When the pulse-off time is too long, the productivity of the process decreases.

The aim of this work is a theoretical analysis of the μ ECM with ultrashort nanosecond voltage pulses for a reasonable choice of the process parameters (primarily, pulse-on and pulse-off times, including bipolar pulses) to obtain both high accuracy (localization of process) and productivity of machining.

The μ ECM with ultrashort pulses is theoretically analyzed. The EDL charging is considered as a two-stage process. At the first stage, the current density of EDL charging is constant, whereas at the second stage, it decreases linearly with the time. Using this approach, an approximate analytical equation is obtained for estimating the EDL charging time, taking into account all main parameters of the process. This equation enables one, for a given smallest interelectrode gap, to determine the pulse-on time, which provides a high degree of localization of the Faradaic process in the zones with the smallest gap and a high productivity of μ ECM. The results of calculations by this equation are in good agreement with the results of numerical solution of the problem.

At pulse-on time comparable to the EDL charging time (slightly longer than this time),

a high degree of localization of the Faradaic process is reached: the ratio between the rates of the Faradaic process at the relatively small and large gaps is by several tens times higher than the ratio between the gaps (Fig. 1). At very short and very long pulses (as compared to the EDL charging time), the ratios between the dissolution rates and the gaps are approximately equal, the degree of localization is low [4].

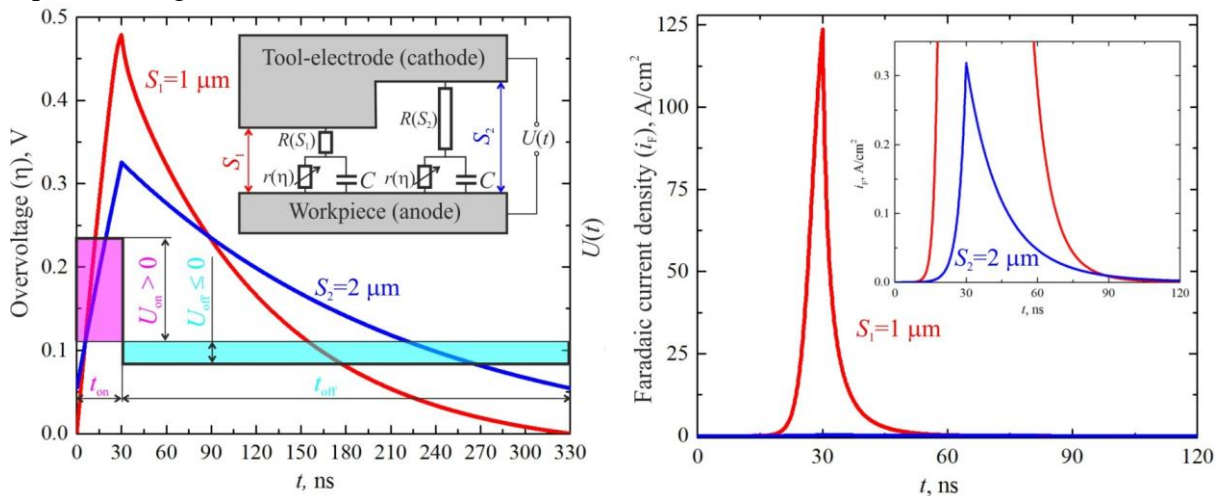


Fig. 1. Time dependences of overvoltage and faradaic current density during μECM with bipolar ultra-short voltage pulses ($t_{\text{on}}=30$ ns, $t_{\text{off}}=300$ ns) at various interelectrode gaps: $S_1 = 1 \mu\text{m}$, $S_2 = 2 \mu\text{m}$.

The pulse-off time is determined using the numerical method [4]. The effect of bipolar pulses on the efficiency of μECM as compared to unipolar pulses is theoretically analyzed for the conditions that there is no wear of tool-electrode. An algorithm for determining the modes of μECM with nanosecond pulses, which provides the required accuracy (localization) of the process, is proposed. The effect of exchange current density of electrochemical reaction on the μECM productivity-accuracy relation is analyzed.

References

1. Schuster R., Kirchner V., Allongue P., Ertl G. Electrochemical micromachining, *Science*, 2000, vol. 289(5476), p. 98.
2. Kenney J.A., Hwang G.S. Electrochemical machining with ultrashort voltage pulses: modelling of charging dynamics and feature profile evolution, *Nanotechnology*, 2005, vol. 16(7), p. S309.
3. Hotoiu E.L., Van Damme S., Albu C., Deconinck D., Demeter A., Deconinck J. Simulation of nano-second pulsed phenomena in electrochemical micromachining processes—Effects of the signal and double layer properties, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 93, p. 8.
4. Volgin V.M., Lyubimov V.V., Kabanova T.B., Davydov A.D. Theoretical analysis of micro/nano electrochemical machining with ultra-short voltage pulses, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 369, Art. 137666.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ: БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

З.Г. Дениева, Ю.А. Ермаков, О.В. Батищев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН),
Москва, Россия*

e-mail zaret03@mail.ru

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) является опасным патогеном, вызывающим синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД). Это оболочечный вирус, геном которого упакован в белковый каркас и двухслойную липидную мембрану. Для успешной репродукции новых вирионов основной структурный белок ВИЧ – Gag – взаимодействует с плазматической мембраной клетки, где происходит сборка и отпочковывание вирусных частиц [1]. Следовательно, белок-липидные взаимодействия играют одну из ключевых ролей в процессе вирусного инфицирования.

Принято считать, что Gag взаимодействует с мембраной электростатически, связываясь с заряженными липидами на ее внутренней стороне [2]. Основным анионным липидом клеток является фосфатидилсерин. Он широко распространен в различных тканях организма и принимает участие в нацеливании белков на мембраны [3]. В данной работе мы исследовали связывание белка Gag с модельными мембранами из цвиттерионного фосфатидилхолина и анионного фосфатидилсерина для лучшего понимания физико-химических механизмов взаимодействия данного белка с клеточными мембранами.

Электростатические эффекты, вызванные адсорбцией ионов или молекул на поверхности липидных мембран, можно регистрировать классическим методом электрокинетических измерений в суспензии липосом, определяя величину дзета-потенциала [4]. Сочетание этих измерений с определением разности граничных потенциалов на липидной мембране методом компенсации внутримембранного поля (КВП) [5] может дать более полную информацию о белок-липидных взаимодействиях [6]. С помощью метода КВП нами были получены изотермы адсорбции и определены термодинамические константы связывания Gag с мембранами различного состава с учетом адсорбции ионов фонового электролита. Результаты показали, что Gag способен адсорбироваться как на заряженных, так и на незаряженных модельных мембранах, но присутствие в липидном бислое фосфатидилсерина усиливает связывание белка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-54-14006).

Литература

1. Freed, E.O. HIV-1 assembly, release and maturation // Nat. Rev. Microbiol. 2015. vol. 13(8), p. 484-96.
2. Saad, J.S.; Miller, J.; Tai, J.; Kim, A.; Ghanam, R.H.; Summers, M.F. Structural basis for targeting HIV-1 Gag proteins to the plasma membrane for virus assembly // Proc/ Natl. Acad. Sci. USA. 2006. vol. 103(30), p. 11364-11369.
3. Yeung, T.; Heit, B.; Dubuisson, J.F.; Fairn, G.D.; Chiu, B.; Inman, R.; Kapus, A.; Swanson, M.; Grinstein, S. Contribution of phosphatidylserine to membrane surface charge

and protein targeting during phagosome maturation // *J. Cell Biol.* 2009. vol. 185(5), p. 917-928.

4. Ермаков, Ю.А. Равновесие ионов вблизи липидных мембран - эмпирический анализ простейшей модели. *Коллоидный Журнал.* 2000. Т. 6, С. 437–449.

5. Sokolov, V.S.; Kuz'min, V.G. Measurement of differences in the surface potentials of bilayer membranes according to the second harmonic of a capacitance current // *Biofizika.* 1980. vol. 25(1), p. 170–172.

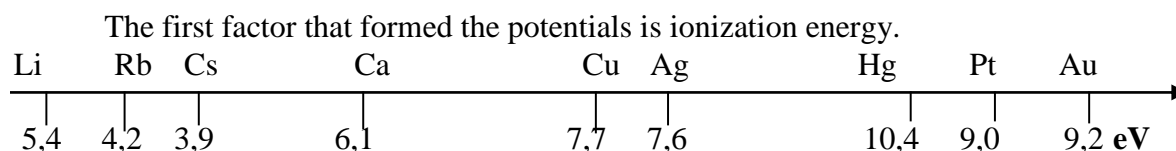
6. Ermakov, Yu.A.; Sokolov, V.S. Boundary potentials of bilayer lipid membranes: Methods and interpretations // *Planar Lipid Bilayers (BLMs) and their applications.* 2003. Amsterdam; Boston: Elsevier, p. 109–141.

A MATHEMATICAL SOLUTION TO THE PROBLEM OF ELECTRODE POTENTIALS

W.I. Drozdov

Independent researcher, Voronezh, Russia

Droz2511@yandex.ru



Distribution statistics confirm this fact. Metals with a high ionization energy are collected on the right side of the row, and low on the left. But locally, numerous anomalies are visible, there is no clear functional dependence.

Reason: Science considers only one way of moving an electron, from the metal orbital to the anion's orbital and back. However, the electron also has the ability to “fall” to the sublevels of the atom. This gives an additional positive increase in potential.

The “fall” of a valence electron is studied on gold as an example. The valence 6S-electron exchanges a quantum of energy with any partner of the 5d sublevel, after which it becomes a 5d-electron and rushes to the 5d-orbital. And the 5d-partner, changing its energy, becomes a 6S-electron and enters the 6S-orbital.

The criteria for “fall” are determined by the conditions of energy transfer. The greatest probability of “fall” in metals with a short distance between levels. This parameter is calculated from the difference between the radius of the atom and the radius of the ion in angstroms (Å).

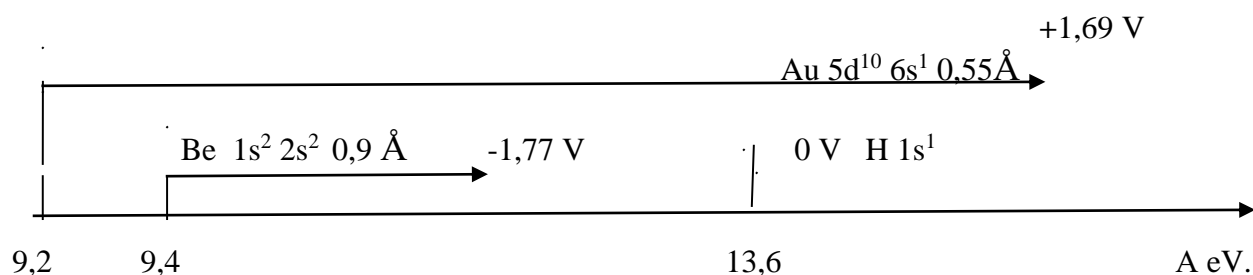
The maximum number of electrons in the sublevel and the minimum number of electrons in the valence orbital also matter.

To confirm the hypothesis, groups of metals with good conditions of “fall” have been selected and compared with metals with poor conditions of “fall”.

Au 5d ¹⁰ 6s ¹ 0,55Å	Rb 4p ⁶ 5s ¹ 1,35 Å	H 1s ¹
Pt 5d ⁹ 6s ¹ 0,46Å	K 3p ⁶ 4s ¹ 1,57 Å	Be 1s ² 2s ² 0,9 Å
Hg 5d ¹⁰ 6s ² 0,52Å		Li 1s ² 2s ¹ 1,4 Å

It can be seen that the number of electrons at the sublevel varies from 2 to 10. The greatest number of them is for gold, mercury and the conditions of “fall” in this parameter are the best. The distance between the levels varies from 0.5Å to 1.6Å. The shortest distance for gold is 0.55Å, platinum 0.46Å mercury 0.52Å, and they, except for mercury, are monovalent. In general, the best conditions for the “fall” of gold, platinum. The lower probability of “fall” in lithium and beryllium is the minimum number of electrons in the sublevel 2, the large distance between the levels in lithium is 1.4Å and the valency is 2 in beryllium. A special position is occupied by hydrogen. This element has no sublevel, and “fall” is impossible. Its redox potential is determined only by the ionization energy $A = 13.6$ eV. It is logical that ten metals with a high probability of “fall” turned out to be more positive than hydrogen.

Figure 2 shows the increase in potentials relative to hydrogen. High growth in gold, metal with good “fall” conditions, and weak growth in beryllium, metal with poor “fall” conditions, are quite obvious.



The “fall” is stimulated by the electron field of the anion. But the field of anions is different. If it is weak, then “fall” is not stimulated and potentials in interaction with such anion will “run” in the negative direction. Therefore, metals must have a potential spread. Then anions give in to systematization, and a number of potentials should be transformed into a table of potentials.

A possible example of such a table is shown:

	S	2CN	OH	J	F	Br	Cl	CO ₃	NH ₃	+	H ₂ O
Ca			-3,03							-2,87	
Mg			-2,69							-2,36	-1,86
Be										-1,85	-0,91
Al			-2,35							-1,66	-1,26
Mn								-1,48		-1,18	-0,73
Cr			-1,4							-0,91	-0,21
Zn	-1,41	-1,26	-1,25					-1,06	-1,04	-0,76	0,44
Fe	-0,95		-0,88					-0,76		-0,44	-0,09
Cd	-1,19	-1,09	-0,81						-0,61	-0,4	0,06
Co	-0,9		-0,73					-0,64	-0,42	-0,28	0,166
Ni	-0,83		-0,72					-0,45	-0,49	-0,25	0,116
Sn	-0,94				-0,25					-0,14	-0,1
Pb	-0,93		-0,58	-0,37	-0,36	-0,28	-0,27	-0,51		-0,13	0,277
Bi			-0,46				0,16			0,215	0,32
Cu	-0,89	-0,43	-0,36	-0,19		0,03	0,137		-0,12	0,52	0,57
Ag	-0,69	-0,29	0,344	-0,15		0,07	0,222		0,373	0,799	1,173
Hg	-0,69	-0,37	0,098	-0,04		0,21	0,48			0,85	0,926
Os			-0,15							0,85	0,85
Pd			0,07				0,96			0,987	0,896
Ir										1,15	0,93
Pt	-0,96		0,15			0,58	0,73			1,188	0,98
Au		-0,61								1,692	

The study of individual parameters allowed to obtain a potential formula, which is a Taylor series, consisting of elementary functions that describe the individual components as accurately as possible. The potential formula for monovalent S-metals with a completely filled sublevel is:

$$\varphi = 0,05 A + 0,301 \times 10^{-8} A^8 + \frac{3,6551}{dR^{1/2}} - 0,8339 \ln(31 - 3W) - 3,8425;$$

where A is the ionization energy in eV; dR is the distance between the valence level and the nearest sublevel of the metal in angstroms; W- is the number of electrons at the nearest sublevel.

The formula proves the dependence of potentials on the electronic structure of the atom.

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО-, ГИДРОКСИЛЬНАЯ И ИНДОЛЬНАЯ ГРУППЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МЕТОК ДЛЯ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУНИТЕВОЙ ДНК

И.Ф. Дускаев^{1,2}, Е.В. Супрун^{1,2}

¹ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
химический факультет, Москва, Россия

²ФГБНУ «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н.
Ореховича», Москва, Россия

insaf.duskaev@mail.ru

Обнаружение нуклеиновых кислот представляет большой интерес как для фундаментальных, так и прикладных биохимических и медицинских исследований. Известно, что все азотистые основания, входящие в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), обладают электроактивностью, однако прямой электрохимический подход к обнаружению ДНК затруднен расположением азотистых оснований внутри двойной спирали. Токи окисления ДНК также снижаются с увеличением длины биополимера. М. Носек и М. Fojta была предложена стратегия электрохимического определения нуклеиновых кислот путем ферментативного включения в полимерную цепь нуклеотидов, модифицированных электроактивными фрагментами. Данной научной группой также разработан подход к «мультипотенциальному редокс кодированию» ДНК, когда каждый нуклеотид помечен своей электроактивной меткой [1].

Идя по этому пути, мы представляем палитру новых синтетических нуклеотидов, 2'-дезоксиуридин-5'-трифосфатов (дУТФ) с остатками тирозина (дУТФ-Тир), триптофана (дУТФ-Трп) [2, 3] или 4-нитротолуола (дУТФ-Нитро), присоединенными в положение С5 пиримидинового кольца через различные линкеры. Исследуемые нуклеотиды были протестированы в качестве носителей электроактивных групп, а также подходящих субстратов для полимераз, используемых в полимеразной цепной реакции (ПЦР) и изотермической рекомбиназной полимеразной амплификации (РПА), с целью электрохимического обнаружения продуктов амплификации – двунитевых ДНК (днДНК) ампликонов.

В работе были изучены механизмы окисления и восстановления как свободных соединений-меток, так и их конъюгатов с дУТФ с помощью циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии на печатных графитовых электродах. При восстановлении производных дУТФ-Нитро наблюдали появление четких пиков при потенциале от -0.7 до -0.9 В аналогично *n*-нитротолуолу и 3-нитротирозину. Сигнал восстановления дУТФ-Нитро был пропорционален концентрации вещества в микромолярном диапазоне. В свою очередь, производные дУТФ-Тир и дУТФ-Трп продемонстрировали четко выраженные пики окисления при $0.5-0.7$ В аналогично соответствующим свободным аминокислотам, тирозину и триптофану [2]. Сигналы окисления дУТФ-Тир и дУТФ-Трп были чувствительны к концентрации модифицированных нуклеотидов.

Нуклеотиды дУТФ-Тир, дУТФ-Трп и дУТФ-Нитро были успешно включены в различные ПЦР- или РПА-генерируемые ампликоны днДНК длиной 1–2 сотни пар оснований (при 80–100% замене природного дТТФ в реакционной смеси).

Модифицированные нуклеотиды и соответствующие продукты амплификации были обнаружены методом квадратно-волновой вольтамперометрии в микромолярных и суб-микромолярных концентрациях за счет электроактивной метки. Фрагменты днДНК с модифицированными нуклеотидами дали характерные сигналы окисления/восстановления, в то время как для немодифицированной днДНК в тех же условиях пиков получено не было. Кроме того, было зарегистрировано влияние структуры линкера электроактивной группы на электрохимическое поведение модифицированного нуклеотида. Управляемое полимеразой включение искусственных нуклеотидов в ПЦР и РПА показало, что эффективность процесса может зависеть от молекулярной структуры электроактивного фрагмента, включая структуру линкера, а также от заданной последовательности ампликона. С увеличением доли модифицированных нуклеотидов в смеси, выход полимеразной реакции снижался.

Таким образом, разработан способ электрохимического анализа биологических образцов на присутствие ДНК искомого патогена на печатных графитовых электродах, пригодных для анализа по месту требования. Протестированные производные дУТФ хорошо дополняют существующую библиотеку меченых электроактивными группами нуклеотидов, применяемых в электроанализе нуклеиновых кислот [1].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-14-00247, <https://rscf.ru/project/19-14-00247/>.

Литература

1. Hocek, M.; Fojta, M. Nucleobase modification as redox DNA labelling for electrochemical detection // *Chem. Soc. Rev.* 2011. vol. 40, p. 5802–5814.
2. Suprun, E.V.; Khmeleva, S.A.; Kutdusova, G.R.; Duskaev, I.F.; Kuznetsova, V.E.; Lapa, S.A.; Chudinov, A.V.; Radko, S.P. Deoxyuridine triphosphates modified with tyrosine or tryptophan aromatic groups for direct electrochemical detection of double-stranded DNA // *Electrochim. Acta.* 2020. vol. 362, № 137105.
3. Suprun, E.V.; Khmeleva, S.A.; Kutdusova, G.R.; Ptitsyn, K.G.; Kuznetsova, V.E.; Lapa, S.A.; Chudinov, A.V.; Radko, S.P. Deoxyuridine triphosphates modified with tyrosine aromatic groups for direct electrochemical detection of double-stranded DNA products of isothermal recombinase polymerase amplification // *Electrochem. Commun.* 2021. vol. 131, № 107120.

СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА МЕТАЛЛАХ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ В 1-ПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛ-(1-ПРОПАНОЛ) В СЛОЕ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

В.В. Емец

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

Victoremets@mail.ru

На примере металлов подгруппы галлия (Ga, In, Tl), атомы которых имеют сходное электронное строение, исследовано влияние природы металла на структуру двойного электрического слоя (ДЭС) в 1-пропанольных (1-PrOH) растворах поверхностно-неактивного электролита. С целью получения прецизионных результатов исследования проводились на жидких обновляющихся Ga-, (In-Ga)-, (Tl-Ga)- и Hg-электродах. Ранее было показано, что (In-Ga)- и (Tl-Ga)- электроды по своим двойнослойным характеристикам близки к чистым In и Tl. Граница раздела металл/(1-PrOH) представляют интерес из-за высоких значений емкости плотного слоя (C_i) при отрицательных плотностях заряда (q), что позволяет получать информацию о специфическом (некулоновском) взаимодействии металл-растворитель не только вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ), но и в области $q \ll 0$. Показано, что в 1-PrOH переход от Hg к металлам подгруппы галлия сопровождается ростом емкости плотной части ДЭС (C_i) в широкой области плотностей зарядов, как вблизи $q=0$ так и при $q \ll 0$. Для металлов подгруппы галлия значения $(C_i)_{q \ll 0}$ близки, а значения $(C_i)_{q=0}$ сильно возрастают в последовательности (Tl-Ga) < (In-Ga) < Ga. В той же последовательности наблюдается значительный рост адсорбционного скачка потенциала растворителя. Полученные результаты указывают на специфическое взаимодействие металл-(1-PrOH) в слое Гельмгольца. Показано, что это взаимодействие включает 2 составляющие, имеющие хемосорбционную и “физическую” природу. Эти составляющие были разделены и исследована их зависимость от плотности заряда электрода.

В рамках модельного подхода показано, что на Ga, (In-Ga)-, (Tl-Ga)- в интервалах зарядов ($-14 \leq q \leq -8$ мкКл/см²), ($-14 \leq q \leq -6$ мкКл/см²) и $q \leq 0$ соответственно, проявляется только “физическая” специфика контакта металл-(1-PrOH), по сравнению с границей Hg/(1-PrOH). Она связана с различным некулоновским взаимодействием Hg и металлов подгруппы галлия с диполями (1-PrOH) в слое Гельмгольца из-за неодинакового выхода электронной плотности металлов за пределы их ионных остовов. Это приводит к более близкому подходу диполей (1-PrOH) к поверхности металлов подгруппы галлия и вносит дополнительный вклад в “металлическую” составляющую емкости C_m по сравнению с Hg-электродом.

На Ga при $q > -8$ мкКл/см², а на (In-Ga) при $q > -6$ мкКл/см² к “физической” специфике контакта добавляется хемосорбционное взаимодействие металл-(1-PrOH), приводящее к дополнительной (по сравнению с Hg) переориентации

диполей (1-PrOH) в в слое Гельмгольца отрицательным концом диполя к поверхности металла. Хемосорбционный скачок потенциала (1-PrOH) растет в последовательности (Tl-Ga) < (In-Ga) < Ga по мере увеличения работы выхода электрона из металла в вакуум. Совокупность результатов показывает, что хемосорбция молекул (1-PrOH) в слое Гельмгольца обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием кислородного атома в молекуле (1-PrOH) с Ga и (In-Ga).

На основании сопоставления экспериментальных результатов показано, что увеличение длины радикала в молекуле при переходе от метанола (MeOH) к этанолу (EtOH) и далее к (1-PrOH) оказывает влияние на характер зарядовой зависимости величины $\Delta_M^{Hg}C_i^{-1} = (C_i^{-1})^{Hg} - (C_i^{-1})^M - (\Delta_M^{Hg}C_i^{-1})_{q \ll 0}$ отражающей хемосорбционную специфику контакта металл-растворитель. Причину этого можно объяснить стремлением диполей объема раствора ориентировать поверхностные диполи спиртов положительным концом к поверхности металла, которое усиливается с ростом длины радикальной части молекулы. Сопоставление также показывает, что длина радикала в молекуле алифатического спирта не влияет на параметры, характеризующие “физическую” специфику контакта металл-растворитель, но изменяет окно зарядов, в котором эти параметры регистрируются.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА БРОМАТНОГО КАТОЛИТА ПРИ РАЗРЯДЕ ВОДОРОДНО-БРОМАТНОГО ГЕНЕРАТОРА ТОКА

П.А. Задер¹, Д.В. Конев^{1,2}, М.А. Воротынцев^{1,2}

¹ *Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

Переход от ископаемых источников энергии к возобновляемым в настоящее время в значительной степени связывают с водородом, называя его «топливом будущего» [1]. В свою очередь, его генерация и использование в энергоустановках наиболее эффективно осуществляется электрохимическими устройствами – электролизерами и генераторами тока. Среди последних в настоящее время наиболее развиты топливные элементы (ТЭ), основанные на применении в качестве окислителя атмосферного кислорода [2]. Несмотря на солидный возраст технологии водородно-воздушных ТЭ [3] и многообразие этих устройств [4], их повсеместное распространение в значительной степени сдерживается недостатками, проистекающими из специфики электродной реакции кислородного полуэлемента: необходимость применения дорогостоящих катализаторов, чувствительность к каталитическим ядам и агрессивные интермедиаты электровосстановления кислорода стимулируют исследователей на поиск новых типов генераторов тока, использующих водородное топливо.

Одним из таких устройств является водородно-броматная батарея (ВББ), в которой в сочетании с водородным газодиффузионным анодом используется проточный углеродный катод с циркулирующим через него водным раствором соли бромноватой кислоты, разряжающимся до соответствующего бромида. Благодаря превосходной растворимости броматов, их высокому редокс-потенциалу и шестиэлектронной реакции восстановления до бромида, теоретическая плотность хранимой энергии (при использовании бромата лития и современной системы хранения водорода) может достигать 1100 Вт-час/кг [5]. Ранее было показано [6], что для функционирования броматного катода необходима кислая среда, поскольку только в этих условиях эффективно работает автокаталитический редокс-медиаторный цикл, основанный на бром/бромидной электродной реакции объемной стадии окисления бромид-аниона броматом с образованием брома. Однако использование подкисленных концентрированных броматных католиков сопряжено с проблемой возникновения на промежуточных стадиях излишне высокой концентрации молекулярного брома, превышающего его растворимость, что ведет к появлению жидкого брома, нарушающего работу ячейки вследствие коррозионной агрессивности, летучести и малой электропроводности.

В настоящей работе проведен термодинамический анализ эволюции состава броматного католиита в ходе его электрохимического преобразования в бромид для оценки возможности регулирования концентрации молекулярного брома за счет начального соотношения бромат-кислота.

Существенным отличием данной работы от более ранней [7] является учёт изменения концентрации ионов водорода в католите, обусловленного балансом между их генерацией на аноде (окисление водорода) и потреблением на катоде вследствие постепенного перехода кислородсодержащих форм брома (бромат, гипобромит,

бромноватистая кислота) в бескислородные (молекулярный бром, бромид-анион и комплексы между ними), сопряженного с образованием воды.

Участвовавшие в расчётах бром-содержащие соединения представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Бромсодержащие интермедиаты при электровосстановлении бромат-аниона до бромид-аниона и их параметры в каждом компоненте: n_i (число атомов брома), x_i (суммарная степень окисления атомов брома), nO_i (число атомов кислорода), nH_i (число атомов водорода).

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Br^-	Br_3^-	Br_5^-	Br_2	HBrO	BrO^-	BrO_3^-	Br_2^{liq}	Br_2^{vap}
n_i^a	1	3	5	2	1	1	1	2	2
x_i^b	-1	-1	-1	0	+1	+1	+5	0	0
nO_i	0	0	0	0	1	1	3	0	0
nH_i	0	0	0	0	1	0	0	0	0

В работе построен алгоритм, позволяющий рассчитывать изменение редокс-потенциала броматного катодита и его состава в отношении указанных в табл. 1 интермедиатов при разных начальных содержаниях бромат-аниона и фоновой одно- или двухосновной кислоты. С использованием данного алгоритма и набора известных термодинамических констант равновесий между бромсодержащими частицами выполнен анализ состава катодита в диапазоне для концентраций бромата от 0.1М до 1М и серии концентраций серной кислоты от 0.015 до 0.3М.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 23-13-00428.

Литература

1. Hosseini, S.E., Wahid, M.A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. vol. 57, pp. 850 – 866.
2. Mekhilef, S., Saidur, R., Safari, A. Comparative study of different fuel cell technologies // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. vol. 16, Is. 1, pp. 981 – 989.
3. Perry, M. L., Fuller, T. F. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century // *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. vol. 149, № 7, S59.
4. Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications // *ChemPhysChem*. 2000. vol. 1, № 4, pp. 162 – 193.
5. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., Konev, D.V. Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC^{''}) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities // *Pure and Applied Chemistry*. 2017. vol. 89, № 10, pp. 1429 – 1448.
6. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Tolmachev, Y.V. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC^{''} mechanism. Theory for stationary 1D regime // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 173, pp. 779 – 795.
7. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., Vorotyntsev, M.A. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. vol. 836, pp. 125 – 133.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ГИДРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

П.Г. Зеленин, В.В. Милютин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

p.zelenin@outlook.com

В работе исследуется метод электрохимического окисления (ЭХО) гидразина и его производных в водных азотнокислых растворах. Данная технология может найти применение в процессах утилизации отработанных растворов после аффинажа плутония при переработке отработанного ядерного топлива экстракционными методами. Разрушение гидразина и его производных происходит в проточной электрохимической ячейке с отдельными потоками анолита и католита.

В работе представлены результаты серии экспериментов по электрохимическому окислению гидразина и карбогидразида. Показано, за четыре часа обработки модельного раствора 0,5 моль/дм³ карбогидразида в 1 моль/дм³ азотной кислоты методом ЭХО степень окисления превышает 95%, а степень окисления 0,5 моль/дм³ гидразина в тех же условиях за три часа стремится к 100% при плотности анодного тока 800 А/м² и среднем удельном расходе электричества, не превышающем 10 кВт·ч/кг.

Преимуществом данной технологии является отсутствие необходимости в дополнительных реагентах, что в процессах переработки ядерного топлива неминуемо ведет к увеличению объема радиоактивных отходов. Полная автоматизация упрощает удаленный контроль за параметрами процесса, а высокая эффективность установки позволяет работать на высоких плотностях анодного тока вплоть до 2000 А/м². Всё это говорит о большом потенциале применения электрохимических технологий во вспомогательных процессах переработки ядерного топлива, а также в процессах переработки отходов химических производств.

Литература

1. А.В. Очкин. Проблемы переработки отработавшего топлива современных энергетических реакторов // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, вып. 1. — С. 37–42
2. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана, плутония // учебное пособие, Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147с
3. Бугаев П.А., Антушевич А.Е., Рейнюк В.Л., Башарин В.А., Зацепин В.В. Гидразин и его производные: токсикологическая характеристика // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 4
4. В.М. Красинский. Переработка и утилизация отработанного топлива атомных АЭС // Минск. — Мельбурн: «Uranium Information Centre Ltd», 2012

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКТА-КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА НА БЛМ

Д.Д. Зыкова^{1,2}, А.Н. Константинова¹, Е.К. Уродкова¹, В.С. Соколов¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Московский физико-технический институт (НИУ), Москва, Россия*

dasha_ddz1924@mail.ru

Метод фотодинамической терапии, позволяющий удалять раковые новообразования и дезактивировать патогенные микроорганизмы, основан на использовании фотосенсибилизаторов (ФС) - искусственно синтезированных или природных соединений, которые при возбуждении светом генерируют синглетный кислород, разрушающий патогенные клетки. Важным фактором, определяющим эффективность ФС, является их способность связываться с клеточной мембраной. Адсорбцию и фотодинамическую активность ФС можно изучать на бислойной липидной мембране (БЛМ), которая моделирует клеточную мембрану. Одним из путей увеличения эффективности ФС является выяснение особенностей структуры этих соединений, влияющих на их адсорбцию на мембране. Это составляет предмет данной работы.

В работе изучены адсорбция и фотодинамическая активность синтезированных в ИФХЭ РАН заряженных окта-катионных комплексов фталоцианина (Фц) $8bMgPc$ и $8bZnPc$ с атомами магния и цинка в центре фталоцианинового макрокольца, а также $8bZnPc-5$, который отличается от $8bZnPc$ дополнительными метильными остатками у заряженных боковых групп. Адсорбция Фц на БЛМ изучалась с помощью измерения скачка потенциала $\Delta\phi_b$ на границе мембраны с водным раствором. Эффективность данных соединений напрямую зависит от их нахождения в мономерной форме. Однако, в воде они образовывали агрегаты, что регистрировалось по спектрам их поглощения и флуоресценции. Агрегация комплексов $8bMgPc$ и $8bZnPc$ при переносе из ДМСО воду приводила к гипсохромному сдвигу и уширению пиков спектров поглощения. Для $8bZnPc-5$ изменений спектра не наблюдалось, откуда сделан вывод, что $8bZnPc-5$ агрегатов в воде не образует. При адсорбции на мембраны липосом комплексы Фц мономеризуются, что установлено по появлению флуоресценции.

Все комплексы Фц связывались с БЛМ в виде положительно заряженных мономеров. Изменения $\Delta\phi_b$ при адсорбции Фц измерялись методом компенсации внутримембранного поля (КВП), значения ζ -потенциалов липосом измерялись методом динамического светорассеяния [1]. Зависимости ζ -потенциала от логарифма концентрации Фц хорошо описывались теоретическими кривыми, которые построены в предположении, что ζ -потенциал описывается теорией Гуи-Чепмена [2], а суммарный заряд молекул на поверхности БЛМ равен числу заряженных боковых групп молекулы Фц (8). Для $8bMgPc$ и $8bZnPc$ значения $\Delta\phi_b$ были близки, откуда сделан вывод, что природа атома металла мало влияет на их адсорбционные свойства. Значения $\Delta\phi_b$ значительно превышали значения ζ -потенциалов, что объясняется погружением заряженных групп Фц в бислой (рис. 1А). Значения $\Delta\phi_b$ для $8bZnPc-5$ заметно превышали $\Delta\phi_b$ остальных Фц.

Связывание $8bZnPc$ с мембраной вызывало увеличение проводимости БЛМ, которая со временем спадала до исходно низкого значения. Этот эффект объяснялся образованием липидных пор в БЛМ при встраивании агрегатов этого Фц. Временный

характер увеличения проводимости и ее последующее снижение объясняется тем, что на БЛМ сначала адсорбируются агрегаты $8bZnPc$, а затем они распадаются на мономеры. Величина максимального значения проводимости была пропорциональна квадрату концентрации Фц в растворе. С остальными комплексами подобного эффекта не происходило. Связывание с БЛМ $8bZnPc-5$, не образующего в воде агрегатов, не вызывало увеличения проводимости (рис. 1Б), что объяснялось тем, что молекулы этого Фц адсорбируются на БЛМ сразу в виде мономеров.

Для оценки фотодинамической активности исследуемых Фц определялась скорость разрушения R молекул-мишеней синглетного кислорода di-4-ANEPPS при освещении мембраны. Окисление di-4-ANEPPS регистрировали по исчезновению дипольного скачка потенциала $\Delta\phi_b$, создаваемого ими на поверхности БЛМ при освещении. При отключении освещения происходило восстановление потенциала, вызванное адсорбцией на БЛМ новых молекул di-4-ANEPPS из раствора. Параметр R позволял количественно оценить эту эффективность, поскольку он пропорционален стационарной концентрации синглетного кислорода, образующегося в БЛМ. Его зависимость от концентрации $8bMgPc$ и $8bZnPc$ была линейна в области низких концентраций и насыщалась в области высоких концентраций (рис. 1В), что объясняется тушением синглетного кислорода в мембране молекулами Фц [3].

Исследование показало, что Фц, имеющие разные лиганды в центре макрокольца, мало различаются по способности к адсорбции на БЛМ и фотодинамической активности, но отличаются только способностью формировать проводящее состояние мембраны. Адсорбция Фц происходит с погружением заряженных групп в БЛМ. Комплексы Фц с магнием не способны проходить через мембрану. Скорость разрушения молекул di-4-ANEPPS, характеризующая фотодинамическую эффективность Фц, растет с увеличением их концентрации, и перестает расти при высоких концентрациях из-за тушения синглетного кислорода молекулами Фц в мембране.

Работа была поддержана фондом РФ (грант №19-13-00410-Р).

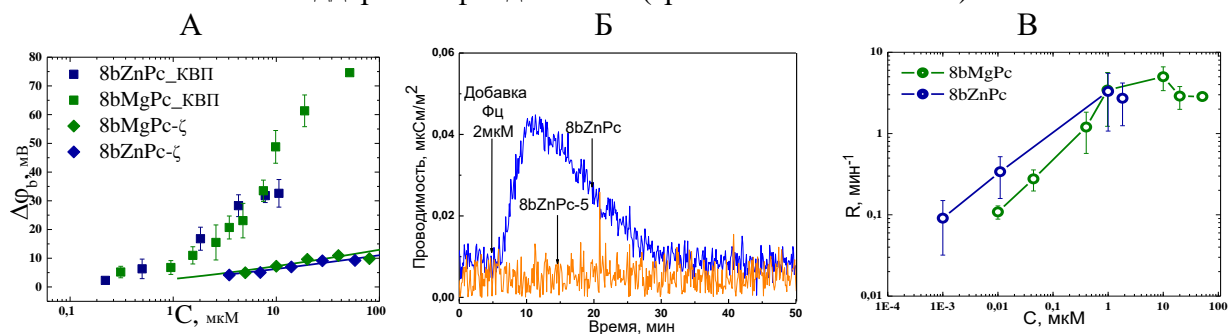


Рис. 1. А) Концентрационные зависимости изменения $\Delta\phi_b$ и ζ -потенциала при адсорбции $8bMgPc$ и $8bZnPc$ на БЛМ; Б) Зависимость проводимости мембраны в присутствии $8bZnPc$ и $8bZnPc-5$; В) Зависимость скорости окисления di-4-ANEPPS от концентрации Фц в trans- конфигурации.

Литература

1. Sokolov, V.S., Kuzmin V.G. Measurement of the Difference in the Surface Potentials on Bilayer Membranes from the Second Harmonic Of the Capacitance Current // Biophysics, vol. 25, 1980, pp. 171–77.
2. McLaughlin S. The electrostatic properties of membranes // Annu Rev Biophys, Biophys Chem. 1989;18:113-36.
3. Krasnovsky, A. A., et al Quenching of singlet molecular oxygen by phthalocyanines and naphthalocyanines // Photochemistry and Photobiology, 2008, 55(5), 691–696.

КОМПОЗИТЫ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО – ПОЛИАНИЛИН КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

З.Е. Зырянова, С.В. Стаханова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

zyryanova.zlatotsveta@yandex.ru

По прогнозам аналитиков, в период с 2012 по 2040 год мировое потребление возобновляемой энергии будет расти на 2,6 % в год [1]. Поскольку возобновляемые источники энергии являются непостоянными, накопление энергии и стабилизация энергосистем — быстро развивающаяся область исследований. Благодаря высокой удельной мощности, высокой скорости зарядки и разрядки, высокой энергетической и зарядной эффективности, а также способности повторять тысячи циклов заряда и разряда без существенной потери характеристик, суперконденсаторы являются отличным решением проблем стабилизации энергосистем, рекуперации энергии и многих других задач.

Хотя суперконденсаторы обладают высокой выходной мощностью, их энергоёмкость невелика. Поэтому разработка материалов с улучшенными удельной ёмкостью и энергетическими свойствами остается актуальной задачей. Такие материалы могут быть созданы путем сочетания двойнослойной ёмкости углеродных материалов с псевдоёмкостью электропроводящих полимеров, одним из которых является полианилин. В данной работе рассмотрено создание композиционного материала на основе активированных углеродных волокон и полианилина и исследование характеристик созданного композиционного материала в качестве электродного материала для суперконденсаторов. [2]

Главная задача заключалась в том, чтобы вырастить тонкий слой ПАНИ непосредственно в порах активированной углеродной ткани, что достигается за счёт сорбции олигомеров анилина, которые станут центрами полимеризации в порах, поскольку окислительная полимеризация анилина является автокаталитическим процессом. Такое заполнение пор анилином не будет препятствовать транспорту электронов по углеродному волокну, что позволит сохранить электропроводность на уровне исходного бусофита.

На рисунке 1 представлена микрофотография среза одного из композитов. На микрофотографии видно, что ПАНИ формировался в основном в порах углеродной матрицы, оставляя достаточное количество неполностью заполненных пор, что важно для сохранения двойнослойной ёмкости.

Кривые ЦВА показывают явное увеличение общей ёмкости композиционного материала по сравнению с исходным материалом, причем на кривых всех образцов имеются заметные пики, свидетельствующие о прохождении окислительно-восстановительного процесса во время измерения, что говорит о появлении необходимой псевдоёмкости.

Расчеты удельной ёмкости также проводились по данным ЦВА, причем наибольшее увеличение удельной ёмкости по сравнению с исходным материалом составило 3,5 раза.

Оценка ёмкостной составляющей также проводилась с использованием метода ЦВА. Полученные данные показали, что увеличение общей ёмкости происходило в основном за счет увеличения ёмкости двойного слоя, при этом псевдоёмкость также

увеличивалась, но в значительно меньшей степени. Это означает, что полианилин увеличил емкость двойного слоя за счет увеличения удельной поверхности материала и накопления заряда на его поверхности.

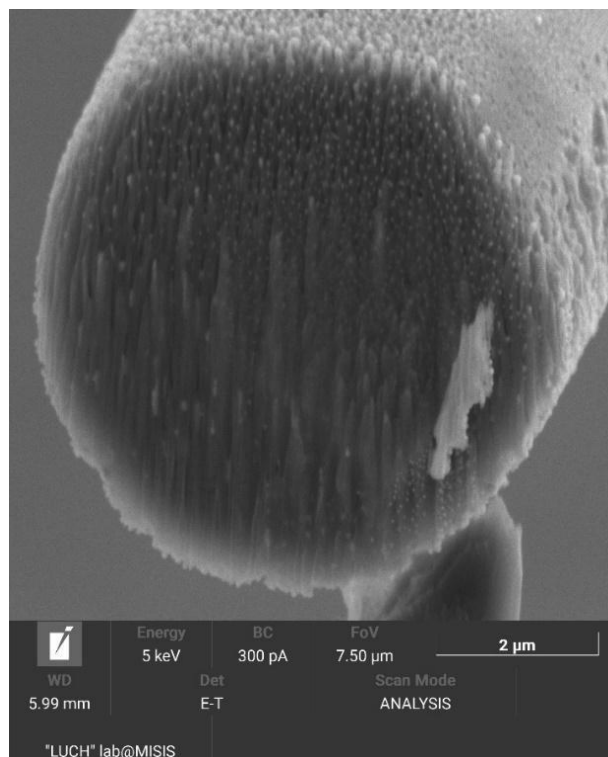


Рис. 1. Микрофотография образца композита.

Модификация Бусофита полианилином позволяет улучшить удельные ёмкостные свойства до 3,5 раз по сравнению с исходным материалом, а полученный композиционный материал обладает достаточно высокой ресурсной стабильностью. Созданный композиционный материал Бусофит-ПАНИ имеет уникальную морфологию, заключающуюся в том, что полианилин формируется в порах волокон активированного угля и покрывает поры тонким слоем, при этом на поверхности полимера практически не наблюдается. Это позволяет увеличить емкость материала без ухудшения электропроводности. Такая морфология наблюдается в образцах, модифицированных без использования избытка окислителей. Ожидалось, что полианилин увеличит общую емкость за счет псевдоёмкости, однако это происходит в основном за счет развития поверхности, что приводит к увеличению емкости двойного слоя.

Литература

1. International Energy Outlook 2016 — Washington: U.S. Energy Information Administration, 2016. — 290 p.
2. Polyaniline-containing composites based on highly porous carbon cloth for flexible supercapacitor electrodes / A. A. Klimont, S. V. Stakhanova, K. A. Semushin et al. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2017. — Vol. 11, no. 5. — P. 940–947.

EXPRESS METHOD FOR DETERMINING THE TRANSPORT CHARACTERISTICS OF ELECTROACTIVE SUBSTANCE IN ION-EXCHANGE MEMBRANE

Olga I. Istakova^{1,2}, Dmitry V. Konev^{1,2}, Mikhail A. Vorotyntsev²

1 – Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

2 – Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

oistakova@gmail.com

For rechargeable chemical current sources using an electrically active component in a dissolved state (Redox Flow Batteries), the problem of transmembrane penetration of electrolyte components of positive and negative electrodes – crossover – is of particular importance [1-3]. Therefore, the determination of the parameters characterizing the rate of this phenomenon for various membranes and electroactive components does not lose its relevance.

In this work we propose a technique for measuring the diffusion coefficient of a redox-active substance based on direct measurement of its diffusion flux through a membrane tightly attached to the electrode surface from one side and placed in contact with electrolyte from another one. The method is based on the measurement of current originated from electrochemical transformation of the studied species on the electrode/membrane interface under voltammetric and chronoamperometric regimes.

The membrane under study is pressed up toward the surface of the working electrode with the use of an originally designed device. By combination of the expressions for the diffusion flux through the membrane under steady-state and non-steady-state conditions, relations are derived that allow to calculate the diffusion coefficient of the studied component inside the membrane and its distribution constant at the membrane/solution interface from experimental current transient of bromide oxidation reaction. The proposed method is applied to estimate the parameters for bromide anion transport through sulfonic cation-exchange membrane (Nafion-212, The Chemours Company FC, LLC) in contact with sulfuric acid solution containing hydrobromic acid additions for a set of its concentrations [4, 5]. For the HBr concentration range from 0.125 to 0.75 M the values of the diffusion coefficient of the bromide-anion inside membrane and of its distribution constant at the membrane/solution interface are obtained: $(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and 0.18 ± 0.2 , respectively.

Acknowledgements : This work was supported by Russian Science Foundation, project RSF 23-13-00428.

References

1. C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, Q. Luo, J. Power Sources 195 (2010) 890.
2. R.M. Darling, A.Z. Weber, M.C. Tucker, M.L. Perry, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A5014.
3. J.Je. Kim, M. Kaviany, S.Y. Son, M.H. Kim, J. Power Sources 196 (2011) 8398.
4. D.V. Konev, O.I. Istakova, M.A. Vorotyntsev, Membranes 12 (2022) 1041.
5. D.V. Konev, O.I. Istakova, N.V. Kartashova, L.Z. Abunaeva, P.V. Pyrkov, P.A. Loktionov, M.A. Vorotyntsev, Russ. J. Electrochem. 58 (2022) 1103.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF EDOT AS A «REAGENT FREE» WAY TO PEDOT-PSS AQUEOUS DISPERSION

Olga I. Istakova^{1,2}, Dmitry V. Konev^{1,2}, Mikhail A. Vorotyntsev²

*1 – Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*2 – Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

oistakova@gmail.com

Aqueous dispersion of PEDOT-PSS (poly-3,4-ethylenedioxythiophene doped with polystyrene sulfonate anion) is a product in demand from a practical point of view for obtaining electrically conductive films, which are currently used as the main component of electrochromic coatings, photovoltaic converters, capacitors and other devices [1].

The most common method for the synthesis of a suspension is the oxidative polymerization of the EDOT monomer in aqueous solution of PSSA using sodium peroxodisulfate as an oxidizing agent and iron sulfate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as a redox mediator [2]. In this work, the reagent oxidation of EDOT with the peroxodisulfate anion is replaced by electrode process, which makes it possible to carry out the redox-mediated oxidation of EDOT on a porous electrode in a solution of polystyrene sulfonic acid (HPSS) without the use of oxidizing agent. The suspension was synthesized in an electrolyser consisting of the porous anode in contact with circulating EDOT- HPSS aqueous mixture and the cathode representing by gas diffusion hydrogen electrode with a Pt/C catalytic layer. Charge transfer through the membrane separating the electrodes is carried out by hydrogen ions formed at the anode during the polymer chain growth reaction. The developed installation implements a spectrophotometric method for monitoring the concentrations of reagents (EDOT and HPSS) using a flow cell of an original design. Measured spectra of the EDOT + HPSS mixture obtained during electrolysis were separated into the spectra of individual substances and reaction products according to a special algorithm [3] thus allowing to trace the kinetics of polymerization. Resulting dispersion was drop casted onto the plate with four band electrodes and the conductivity of synthesized PEDOT-PSS was determined at the level of 1.79 S/cm having the same order of magnitude that gives the film of commercially available product by the same technique: 2.04 S/cm.

Acknowledgements: The study was supported by RFBR (project № 20-03-00966 A) and carried out within the framework of the thematic map of the FRCPCPMC RAS №AAAA-A19-119061890019-5.

References

1. K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, J. Ouyang, J. Mater. Sci. Mat. in Electr. 26 (2015) 4438.
2. F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, Synth. Met. 135 (2003) 115.
3. D.V. Konev, O.I. Istakova, O.A. Sereda, M.A. Shamraeva, C.H. Devillers, M.A. Vorotyntsev, Electrochim. Acta 179 (2015) 315.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ 3,4 ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА ДОПИРОВАННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТАМИ МЕДИ И ЦИНКА

В.А. Кабанова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия*

KabanovaVar@gmail.com

Впервые водорастворимые фталоцианинаты - (окта(3',5'-дикарбоксифенокси) фталоцианинат цинка) и (окта(3',5'-дикарбоксифенокси) фталоцианинат меди) были использованы в качестве макромолекулярной матрицы при электрохимическом синтезе поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ). Эти фталоцианинаты обладают 16-ю ионогенными карбоксилатными группами, которые при электросинтезе ПЭДОТ могут выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в его цепи. Электрохимическими и спектральными методами изучено влияние центрального атома металла фталоцианината и соотношений ЭДОТ к карбоксилатным группам (1:2, 1:4, 1:6) на ход электрополимеризации.

Показано, что полимеризация ЭДОТ в присутствии фталоцианинатов меди и цинка происходит с большей скоростью, чем в присутствии низкомолекулярного электролита (ацетата натрия) при одинаковом соотношении ЭДОТ к карбоксилатным группам. При наибольшей скорости протекает синтез в присутствии фталоцианината меди. Установлено, что синтез в присутствии фталоцианинатов возможен только на предварительно осажденном тонком слое ПЭДОТ. Исследования электронной и химической структуры методами электронной спектроскопии в УФ, видимой, ближней ИК областях (Рис. 1) и спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что фталоцианинаты во всех случаях входят в состав слоя ПЭДОТ. В процессе исследования было установлено, что использование фталоцианината меди приводит к более высокому содержанию последнего в слоях ПЭДОТ, чем в случае использования фталоцианината цинка. Оптимальным оказалось соотношение ЭДОТ к карбоксилатным группам 1:2 – синтез в таком соотношении приводит к большему конечному содержанию фталоцианината в гибридном слое.

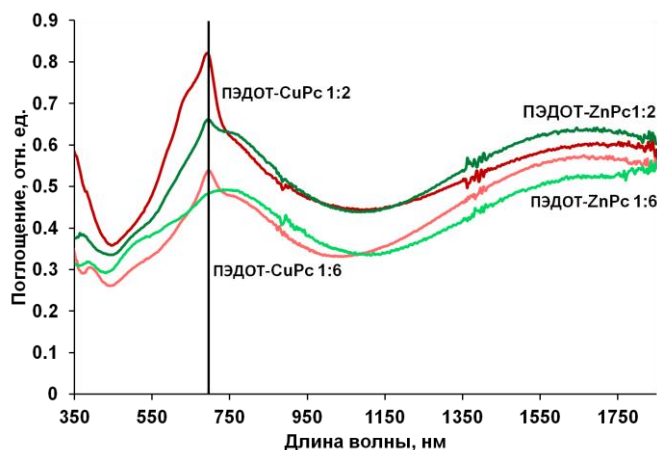


Рис. 1. Электронные спектры поглощения гибридных слоев ПЭДОТ с фталоцианинатами цинка и меди в соотношениях 1:2 и 1:6.

СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ ВТОРИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

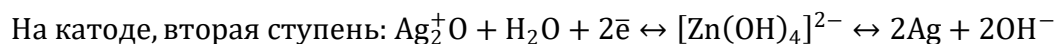
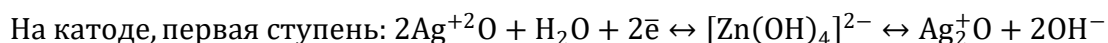
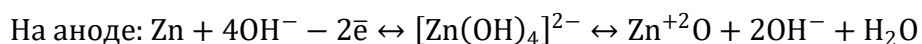
Д.А. Калитеевский, П.Г. Черенков

АО «Научно-производственное предприятие «Квант», Москва, Российская Федерация

kaliteevskij_da@npp-kvant.ru

На протяжении длительного периода, вторичные химические источники тока на основе серебряно-цинковой электрохимической системы обеспечивают электропитание систем космических аппаратов и ракет-носителей, а также прочих объектов ракетно-космической техники. Высокая удельная энергия, простота эксплуатации и обслуживания, высокая допустимая плотность тока, возможность проведения глубоких разрядов и перезарядов, низкая величина саморазряда, отдача по ёмкости, близкая к 100 %, позволяют использовать аккумуляторы и аккумуляторные батареи данного типа для решения любых задач, где требуется повышенная надежность и безопасность в сочетании с высокими удельными характеристиками.

Токообразующие реакции при разряде:



Актуальной задачей для серебряно-цинковых источников тока в настоящее время является увеличение сроков сохранности аккумуляторов после заполнения их электролитом, а также разработка новых сепарационных материалов, не затрудняющих ионный обмен, но при этом стойких к воздействию щелочи и препятствующих «оползанию» активной массы и возникновению цинковых дендритов, приводящих к появлению внутренних коротких замыканий. Самым надежным сепаратором для данного типа аккумуляторов в настоящее время является гидратцеллюлозная пленка, получаемая из триацетата целлюлозы.

Для уменьшения электрохимической коррозии цинковых электродов, уменьшения значения и длительности пиков перенапряжения при заряде аккумуляторов, увеличения срока службы, стабилизации щелочного цинкатного раствора разрабатывают и применяют добавки как для электролита, которым служит раствор едкого калия, так и для активной анодной массы цинкового электрода. Катод, основой которого является электрохимически активный серебряный порошок, обладает весьма развитой истинной поверхностью благодаря особой технологии производства порошка. Одним из путей сохранения ресурса аккумуляторов является также использование при электролизе асимметричных переменных токов оптимальной формы, предотвращающих образование дендритов цинка за счет более равномерного осаждения цинка при заряде.

Интерес представляет также исследование газовыделительных процессов на разных стадиях хранения и эксплуатации серебряно-цинковых источников тока, происходящих в результате побочных реакций. Для снижения их влияния на работоспособность аккумуляторов и уменьшения выделения водорода и кислорода, определяются оптимальные зарядно-разрядные режимы и условия хранения источников тока.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(ТЕМПО-ПИРРОЛА)

А.Ю. Кальнин¹, А.Г. Долматова¹, О.В. Левин¹

¹ *Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

arseniykalinin@gmail.com

Органические проводящие полимеры – класс олигомерных и полимерных соединений, обладающих свойством электрической проводимости. В мономерных звеньях таких соединений присутствуют ароматические группы, которые вместе образуют длинные участки сопряжённых химических связей. При окислении этих соединений в сопряжённой системе образуются радикал-катионы, способные к перемещению вдоль сопряжённой цепи, что обуславливает электрическую проводимость. Проводящие полимеры удобно получать электрохимическим окислением мономерных звеньев. Образующийся при этом полимер, при правильно подобранных условиях, осаждается на поверхности полимера в виде плёнки. Химические и электрохимические свойства таких плёнок зависят от свойств мономерных звеньев и могут задаваться путём модификации мономеров функциональными группами.

В данной работе обсуждается синтез и электрохимические свойства полимера, образуемого при электрохимической полимеризации пиррола, модифицированного 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом (ТЕМПО-пиррол, см. рисунок 1).

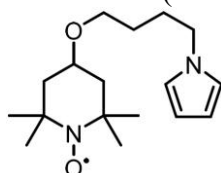


Рисунок 1 – химическая структура ТЕМПО-пиррола

Наличие двух электрохимически активных групп определяет общие свойства данного вещества. Так, пиррольная группа участвует в формировании олигомерных цепей, формирующих проводящую систему. ТЕМПО-группы, присоединённые к такой системе, проявляют характерные для них электрохимические свойства, позволяющие использовать их для запасания энергии. Кроме того, полимеры участвуют в химических реакциях с компонентами электролита. В работе исследуется цикл реакций, в ходе которых спирт окисляется в альдегид, а восстановленная форма ТЕМПО окисляется в ходе электрохимической реакции (рисунок 2), после чего окисленная форма ТЕМПО может снова реагировать со спиртом [1].

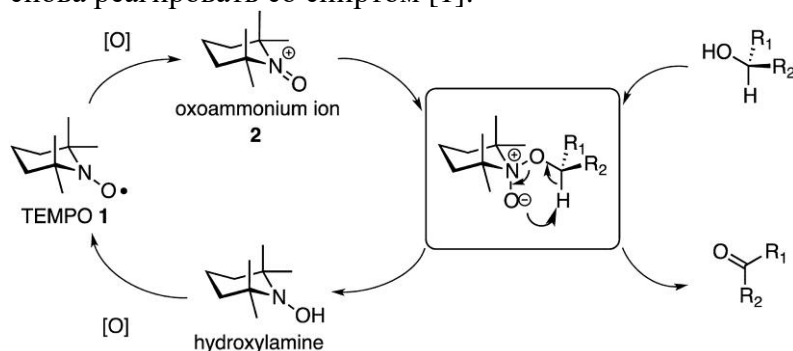


Рисунок 2 – предполагаемый механизм окисления спиртов с участием ТЕМПО

В таком цикле превращений регистрируемый ток зависит от концентрации спирта в электролите. Данное свойство открывает возможность для использования предлагаемого проводящего полимера в качестве электрохимического сенсора на спирты.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского Государственного Университета (проект 101746882, Практико-ориентированный подход к созданию аккумуляторов на основе органических материалов).

Литература

1. Yoshiharu Iwabuchi. Discovery and Exploitation of AZADO: The Highly Active Catalyst for Alcohol Oxidation // Chem. Pharm. Bull. 2013. vol 61, p. 1197-1950.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**И.А. Карпуничкина, Ю.М. Артемкина, В.Ю. Дзюба,
У.Н. Одинаев, В.В. Щербаков**

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

shcherbakov.v.v@muctr.ru.

Высокая вязкость ионных жидкостей (ИЖ) затрудняет их практическое использование в различных технологических процессах. Поэтому большой интерес представляют смеси ИЖ с полярными растворителями. Добавление таких растворителей к ИЖ существенно снижает вязкость и повышает удельную электропроводность (ЭП). Несмотря на большое число исследований физико-химических свойств растворов ИЖ в полярных растворителях практически отсутствуют научные подходы, позволяющие предсказать ЭП этих растворов. В настоящей работе на примере растворов ИЖ в ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) устанавливается связь удельной ЭП разбавленных растворов ИЖ с диэлектрическими характеристиками растворителей.

Измерение удельной ЭП проводилось в интервале температур 20 – 80 °С (в случае растворов АН – в интервале 20 – 60 °С) с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Перед приготовлением растворов ИЖ высушивались в течение пяти часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°С. Погрешность измерения удельной ЭП раствора ИЖ не превышает 0,5 %.

Полученные для различных концентраций и температур величины удельной ЭП к анализировались в зависимости от диэлектрических свойств растворителей, в частности от отношения абсолютной диэлектрической проницаемости (ДП) $\epsilon\epsilon_0$ (ϵ_0 – ДП вакуума; $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) к времени дипольной диэлектрической релаксации τ , рис. 1. Отношение этих величин определяет предельную высокочастотную ЭП полярного растворителя κ_∞ ($\kappa_\infty=\epsilon\epsilon_0/\tau$)[1].

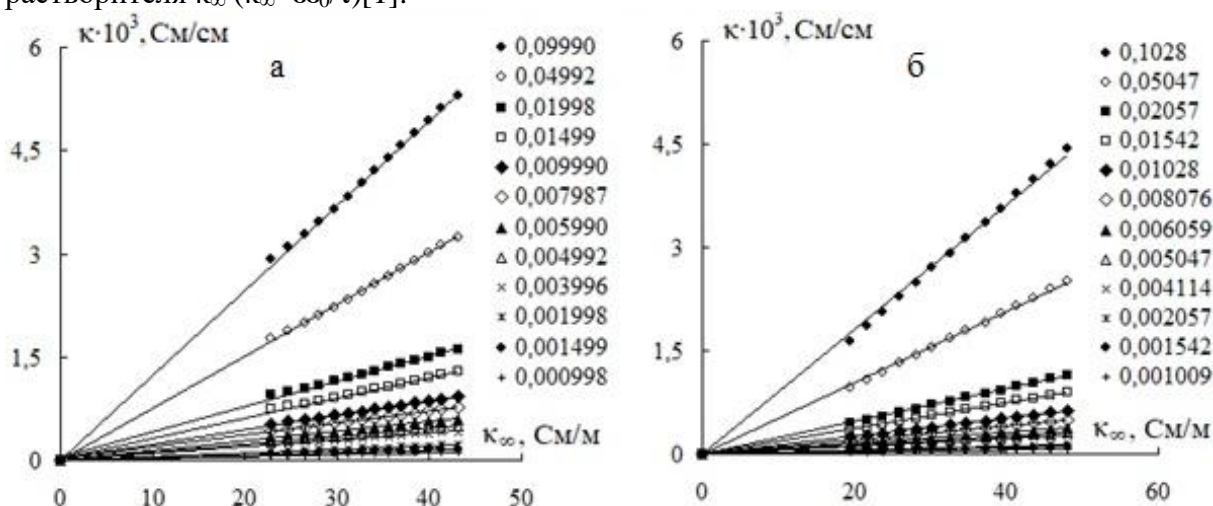


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП растворов тригексилтетрадецилфосфоний бромида в ДМФА (а) и в ДМСО (б) от предельной высокочастотной ЭП растворителей; значения концентраций приведены на графиках

При повышении температуры удельная ЭП растворов 1-бутил-3-метилимидазолий бис ((трифторметил) сульфонил) имида (ИЖ-1), 1-бутил-3-

метилпиридиний бис ((трифторметил) сульфонил) имида (ИЖ-2), тригексилтетрадецил-фосфоний хлорида (ИЖ-3), тригексилтетрадецил-фосфоний бромид (ИЖ-4), бутилтриметиламмоний бис(трифторметилсульфонил)имида (ИЖ-5) и 1-бутил-4-метилпиридиний тетрафторбората (ИЖ-6) возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителей. При этом коэффициент наклона прямых k зависимости $\kappa_{\infty} = k\kappa_0$ линейно увеличивается с ростом концентрации, рис. 2 и описывается уравнением [2]:

$$\kappa = k\kappa_0 = \frac{cN}{c_0} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\tau} = \frac{NMc}{10^3 \rho} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\tau}, \quad (1)$$

в котором c и c_0 – концентрации ИЖ и растворителя (моль/л) соответственно, N – количество молей растворителя, связанных с одним молем ИЖ [2], M – молярная масса растворителя, ρ – его плотность.

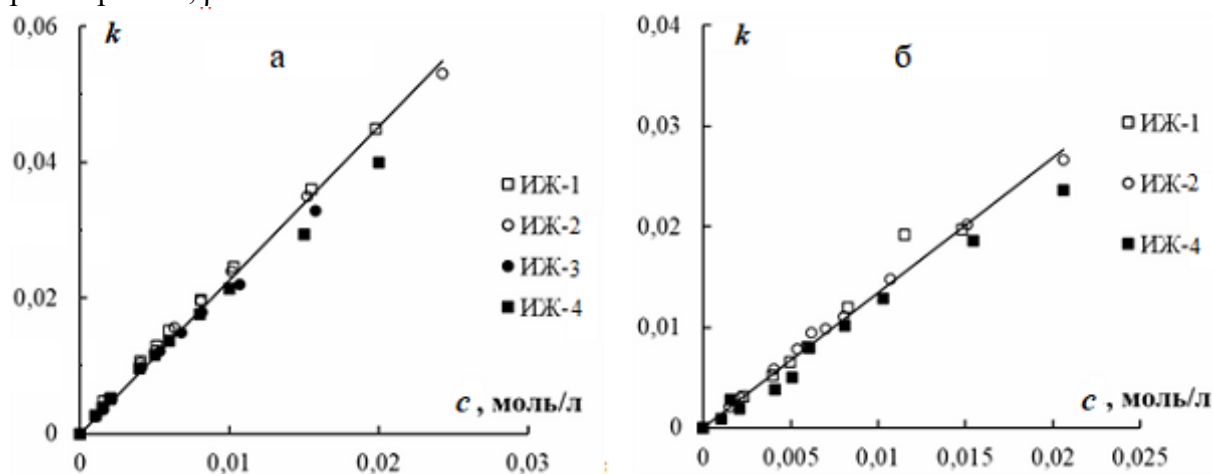


Рис. 2. Зависимость тангенса угла наклона (k) прямых $\kappa - \kappa_{\infty}$ (рис. 1) от концентрации растворов ИЖ в ДМФА (а) и ДМСО (б)

Уравнение (1) может быть использовано для оценки удельной ЭП разбавленных растворов ИЖ в АН ($N=3,5 \pm 0,4$), ДМФА ($N=3,0 \pm 0,3$) и ДМСО ($N=2,0 \pm 0,2$) на основании диэлектрических характеристик (ε , τ) растворителей, а также величин их плотностей ρ и молярных масс M .

Удельная ЭП разбавленных растворов исследованных ИЖ увеличивается в ряду $\kappa(\text{ДМСО}) < \kappa(\text{ДМФА}) < \kappa(\text{АН})$ потому, что в этом ряду повышается предельная ВЧ ЭП растворителей и увеличивается величина N . Для данного растворителя величины N различных ИЖ отличаются во втором знаке, в частности N уменьшается при переходе от ИЖ-1 к ИЖ-4.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Литература

1. Щербаков, В.В., Артемкина, Ю.М. Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокочастотная электропроводность. //Ж. Физ. Химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061.
2. Щербаков В., Артемкина, Ю., Ермаков, В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей // Saarbrücken, Palmarium Academic Publishing. 2012. -132 с.

ION-SELECTIVE ELECTRODES WITH IONOPHORE-BASED MEMBRANES IN NON-ZERO CURRENT MODES

V.M. Keresten, K.N. Mikhelson

Chemistry Institute c/o St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia

v_lukina@list.ru

Ion-selective electrodes (ISEs) with ionophore-based polymer membranes are well-established electrochemical sensors, which have been used in potentiometric (zero-current) mode for decades. However, recent developments proved that measurements with ISEs in non-zero current modes (voltammetry, chronoamperometry/coulometry) allow to improve their practically important characteristics.

Inspired by E. Bakker's voltammetry with solid-contact ISEs containing several ionophores [1], we tried to make voltammetric measurements possible for conventional ISEs with internal solution and internal reference electrode, which are attractive due to their long lifetime and piece-to-piece reproducibility of their potentials. To obtain a voltammetric response, we have modified the internal system of conventional ISEs: we use a redox couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ or ferrocenemethanol as a part of the internal filling solution and platinum internal reference electrode. The transition to classical ISEs with relatively thick membranes allowed to increase the lifetime of voltammetric ISEs from several days up to several months.

With Ca-, Li- and K-ISEs as model systems we will show a voltammetric response of the ISEs constructed in such a manner, with a Nernstian potential shift of the oxidation and reduction peaks. The voltammetric response originates from redox processes at the interface between the platinum wire and redox system in the internal solution. The shift of peak potentials is due to Nernstian change of the potential at the membrane/solution interface. We will also discuss how water sorption by ISE membranes, studied in detail recently by our group [2], influences the voltammetric curves.

Moreover, ISEs containing a redox system inside were also used in chronoamperometric mode and demonstrated some possible benefits. The proposed modification of ISE internal system allows to obtain chronoamperometric signal in a rather short time and use it for building a nice calibration without any capacitor connected in series with ISE. According to our data, the latter is not possible with classical ISEs without such redox system inside and not connected to a capacitor. At the same time, measurements with ISEs without electronic capacitors allow to avoid measurement errors associated with capacitor leakage currents. On the other hand, the use of a capacitor can provide with their own benefits. The capacitor can be recharged independently of the ISE itself, which allows to replicate peaks originated from a single concentration change. A possibility of increasing accuracy and reliability of analysis by such signal replication will be demonstrated.

References

1. Crespo, G.A.; Cuartero, M.; Bakker, E. Thin Layer Ionophore-Based Membrane for Multianalyte Ion Activity Detection // *Anal. Chem.* 2015. vol. 87, p. 7729-7737.
2. Keresten, V.M.; Bykov, A.G.; Gofman, I.V.; Solovyeva, E.V.; Vlasov, A. Yu.; Mikhelson, K.N. Non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based ion-selective membranes within the Nernstian response range: A semi-quantitative explanation // *J. Membr. Sci.* 2023. vol. 683, #121830.

ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

С.А. Клейникова¹, Е.В. Герасимова¹, Е.В. Золотухина^{1,2}

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия*

² *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Россия*

e-mail: ksofi3003@gmail.com

Процесс электроокисления спиртов на платиносодержащих катализаторах лежит в основе работы спиртовых топливных элементов прямого действия. Их широкой коммерциализации препятствуют такие проблемы как кроссовер топлива через мембрану на сторону катода, низкие скорости анодной и катодной реакций из-за высоких активационных перенапряжений; в свою очередь неполное окисление топлива приводит к низкой плотности мощности, а большие загрузки катализатора – к высокой стоимости устройства [1].

Решение этих проблем многие авторы ищут в создании катализаторов сложного состава, однако различие условий тестирования (метод определения ЭХАП, режимы поляризации, состав рабочего электролита и т.д.) не позволяет провести сравнение и обосновано выбрать состав катализатора. Это было продемонстрировано в статье [2] на примере нескольких систем. Чаще всего используются те же подходы, что и для чисто платиновых катализаторов, а роль добавленного металла глубоко не исследуется. С учетом электрохимических особенностей различных металлов для характеристики катализаторов сложного состава предлагается использовать:

- HClO_4 и H_2SO_4 в качестве электролитов, чтобы оценить влияние адсорбции сульфо-групп;
- различные катодные пределы ЦВА, чтобы выявить влияние pH приэлектродного слоя;
- метод добавок интермедиатов окисления спиртов для определения влияния промежуточных продуктов на токовый отклик;
- различные скорости развертки для определения потенциала начала окисления;
- набор потенциалов (от начала окисления до пика) для хроноамперометрических измерений, чтобы оценить токовый отклик, ожидаемый в топливной ячейке.

Особое место в описании катализаторов занимает определение электрохимически активной площади (ЭХАП). Наиболее распространенный метод – сорбция-десорбция СО, однако результат может зависеть от состояния поверхности [2]. Для возможности сравнивать данные необходим выбор «стандартных» условий для адсорбции/десорбции СО. Для катализаторов сложного состава на основе Pt и Pd можно выбрать стандартное состояние двумя способами:

- 1) Поверхность катализатора поддерживается в восстановленном состоянии, при этом адсорбция СО возможна на всей поверхности, измеряется общая ЭХАП;
- 2) Поверхность Pt/Pd восстановлена, остальные металлы, входящие в состав катализатора окислены, следовательно, их поверхность недоступна для адсорбции СО, измеряется ЭХАП Pt/Pd. Например, в случае состава Pt-Ru можно предварительно

окислить весь катализатор, а затем восстановить Pt, и измерить ЭХАП Pt (Рис. 1). На рис. 1 представлены ЦВА десорбции СО на восстановленной и предварительно окисленной поверхности Pt-Ru/C. В первом случае СО адсорбируется на всю поверхность, и ЭХАП равна 68 см^2 , во втором случае – только на поверхность Pt, и значение ЭХАП равно 49 см^2 .

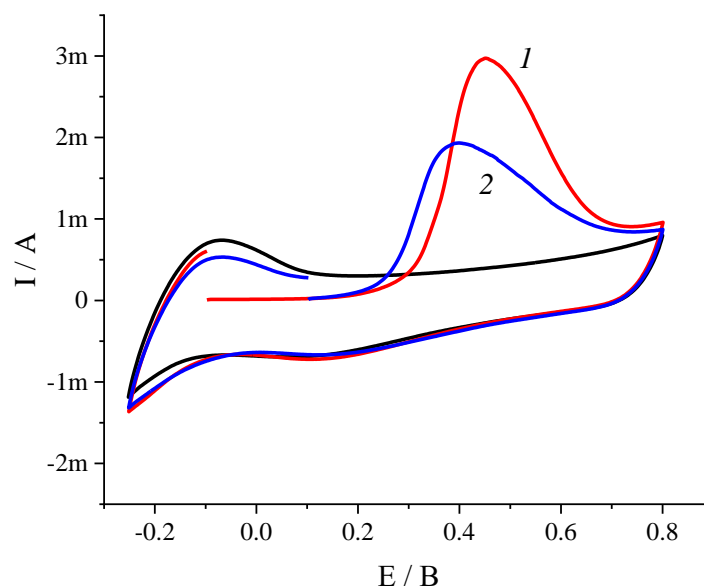


Рис. 1. ЦВА десорбции СО в 0.1 М HClO_4 на стеклоуглеродном электроде со слоем PtRu/C. 1 – восстановленная поверхность, 2 – окисленная поверхность.

Работа выполнена в рамках госзадания по тем.карте № АААА-А19-119061890019-5.

Литература

1. Yuda, A., Ashok A., Kumar, A. A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction // Catalysis review 2022. vol. 64, p. 126-228.
2. Gerasimova, E.V., Kleinikova, S.A., Talagaeva N.V., Gor'kov, K.V., Levchenko, M.G., Zolotukhina, E.V. New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt-group metals: important methodological aspects // International Journal of Hydrogen Energy 2023.

РАЗРАБОТКА ФОСФИДА ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Е.В. Ковтушенко, С.А. Ли, Т.Л. Кулова, А.М. Скудин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия*

jeny4880523@gmail.com

Ввиду ограниченности запасов лития научный мир стал задаваться вопросом о поиске альтернативной замены литий-ионным аккумуляторам. Натрий-ионные аккумуляторы, работающие по такому же принципу как литий-ионные аккумуляторы, могут рассматриваться в качестве такой альтернативы. Однако существенной проблемой является создание высокеемких электродных материалов, способных обратимо и стабильно внедрять ионы натрия.

Фосфид германия является одним из перспективных анодных материалов, имеющий высокую удельную емкость (теоретические значения достигают 1550 мАч/г), а также способный к обратимому взаимодействию с ионами натрия с образованием двух сплавов Na_yGe и Na_zP , где ($0 < y \leq 3,75$) и ($0 < z \leq 3$). В литературе описывается несколько способов получения фосфида германия, в настоящей работе было рассмотрено 4 метода синтеза и проведено сравнение электрохимических характеристик каждого образца.

Образцы фосфида германия были получены следующими способами:

1. Методом электрохимического осаждения из водных растворов солей с добавлением источника фосфора (гипофосфит натрия) [1].
2. Методом конденсации фосфора на поверхность германиевых наноструктур, синтезированных при постоянной плотности тока [2].
3. Методом конденсации фосфора на поверхность германиевых наноструктур, синтезированных при постоянном потенциале.
4. Методом испарения-конденсации красного фосфора на поверхность порошкового германия.

Ванадофосфат натрия является одним из популярных катодных материалов для натрий-ионного аккумулятора, он обладает высоким значением потенциала, стабильностью и возможностью работы при длительном циклировании. Именно такой материал был синтезирован с добавлением 5 % железа ($\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$), а его удельная емкость практически достигает теоретической (до 110 мАч/г).

Электрохимические измерения положительных и отрицательных электродов проводили в трехэлектродных ячейках, где в качестве рабочего электрода использовались полученные наноструктуры фосфида германия или ванадофосфат натрия, а вспомогательный и электрод сравнения изготавливали из металлического натрия, накатанного на подложку из никелевой фольги. Электроды разделяли полипропиленовым сепаратором толщиной 15 мкм. В качестве электролита использовали 1 М NaClO_4 в смеси пропиленкарбонат (ПК) – этиленкарбонат (ЭК) (1:1) и та же смесь, но с добавлением 2% винилкарбоната (ВК). Содержание воды в электролитах, определенное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm. Все операции по сборке ячеек и заливке их электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

По итогам электрохимических испытаний синтезированных материалов был выбран оптимальный анодный материал на основе фосфида германия ($\text{Ge}_2\text{CoP}_{0.1}$),

характеризующийся стабильным циклированием и удельной емкостью около 400 мАч/г при режиме циклирования 1С. Макет натрий-ионного аккумулятора на основе системы « $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C} - \text{Ge}_2\text{CoP}_{0.1}$ » с использованием 1 М NaClO_4 в смеси ПК–ЭК (1:1) + 2 % ВК в качестве электролита имел номинальную емкость 2 мАч.

По результатам гальваностатических испытаний установлено, что удельная энергия макета натрий-ионного аккумулятора составила около 210 Втч/кг (в расчете на массу активных веществ), а средняя деградация при циклировании – около 0.67 % за цикл. Уменьшение деградации может быть достигнуто путем подбора оптимального состава электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00160), <https://rscf.ru/en/project/21-13-00160/>.

Литература

1. Kulova, T.; Skundin, A.; Gavrilin, I. M.; Kudryashova, Y.; Martynova, I.; Novikova, S. Binder-Free Ge-Co-P Anode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries // *Batteries*, 2022, vol. 8, 98.
2. Kulova, T.; Gryzlov, D.; Skundin, A.; Gavrilin, I.; Kudryashova, Y.; Pokryshkin, N. Anode material synthesized from red phosphorus and germanium nanowires for lithium-ion and sodium-ion batterie // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2021, vol. 16, 211229.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ.

Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии

Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа,

dkolosnitsyn@gmail.com

Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) является эффективным и информативным методом изучения свойств электрохимических систем. Для успешного применения СЭИ исследуемая электрохимическая система должна быть причинной и стабильной, а импеданс конечным. Однако не все электрохимические системы в полном объеме удовлетворяют этим требованиям. Наиболее широко используемым методом анализа результатов СЭИ является метод эквивалентных электрических цепей (ЭЭЦ). Однако, зачастую при анализе годографов импеданса с помощью схем ЭЭЦ используется элемент постоянной фазы, физический смысл которого до конца не ясен, что затрудняет в полном объеме судить о свойствах исследуемой электрохимической системы. Другим методом интерпретации результатов СЭИ является метод построения функции распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times (DRT)). Во многих случаях этот метод оказывается более информативным чем метод эквивалентных цепей. Поэтому он все чаще используется для интерпретации СЭИ сложных электрохимических систем.

Примером сложной электрохимической системы является система литий-сера. Поскольку эта система обладает высокой теоретической удельной энергией (2600 Вт·ч/кг) предполагается, что на её основе может быть создано новое поколение энергоёмких электрохимических накопителей энергии – литий-серные аккумуляторы (ЛСА), удельная энергия которых будет в 1.5-2 раза выше удельной энергией литий-ионных аккумуляторов. Поскольку при заряде и разряде ЛСА образуются растворимые в электролите химически активные соединения – полисульфиды лития (ПС), электрохимические процессы сопровождаются химическими процессами – процессами диспропорционирования ПС и их прямого взаимодействия с литиевым электродом.

Импедансная спектроскопия широко применяется при изучении свойств литий-серных ячеек (ЛСЯ), однако её применение может быть осложнено не стационарностью системы при съёмке импедансного спектра. Для проверки соблюдения условий стационарности электрохимической системы литий-сера при импедансных исследованиях в процессе разряда были сняты спектры модельных ЛСЯ, в которых в качестве положительного электрода использованы маты из углеродных нанотрубок поровое пространство которых заполнено раствором Li_2S_8 в 1 М растворе LiClO_4 в сульфолане. Обработка полученных результатов показала, что по мере увеличения степени разряда ячейки, получаемые импедансы имели все большее расхождение с соотношением Крамерса-Кронига, т.е. происходило увеличение степени не стационарности системы (рис 1). Проверка полученных импедансных спектров методом, предложенным в работе [1] показала и наличие инструментальных ошибок (рис. 1б)

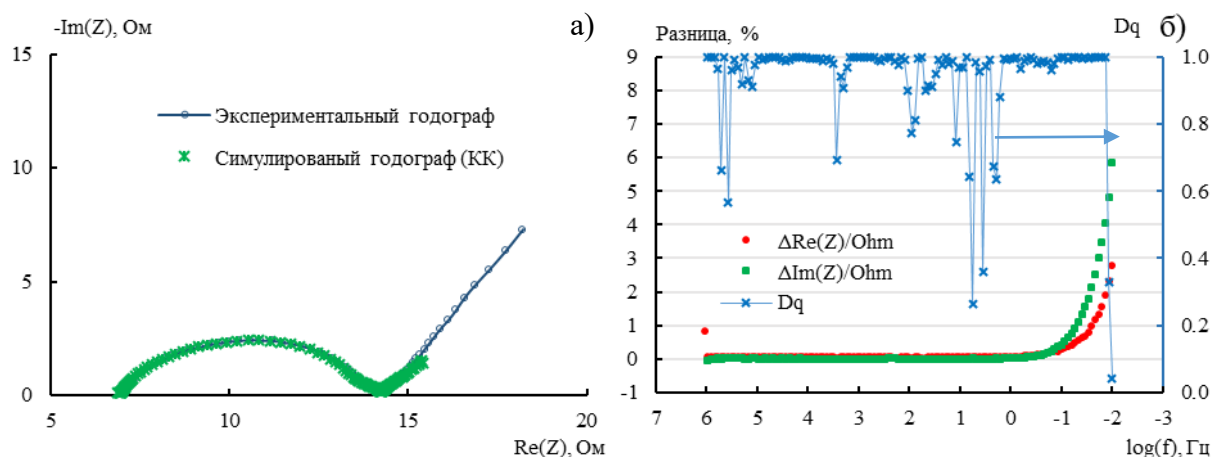


Рис. 1. Экспериментальный и симулированный (по Крамерсу – Кронигу) годографы (а) и разница между мнимой (ΔRe) и реальной (ΔIm) составляющими экспериментального и симулированного годографов, мера качества точек (Dq)(б).

По мере разряда ЛСЯ происходит существенное изменение формы годографов импеданса (рис 2а) и функций DRT (рис. 2б). Сравнение годографов импедансов и функций DRT показывает, что последние более информативны. Так на функциях DRT (Рис. 2б) наблюдается две группы пиков, которые можно условно разделить на высокочастотные ($\tau < 0$) и низкочастотные ($\tau > 0$). Сопротивление медленных процессов (диффузионных), по мере разряда ЛСЯ экспоненциально увеличивается, а сопротивление быстрых процессов (электрохимических) имеет более сложный характер – в начале разряда ячейки (до 200 $mA \cdot ч/г(S)$) оно увеличивается примерно в 2 раза, затем плавно снижается, и стремительно возрастает в конце разряда ячейки (рис. 2 в).

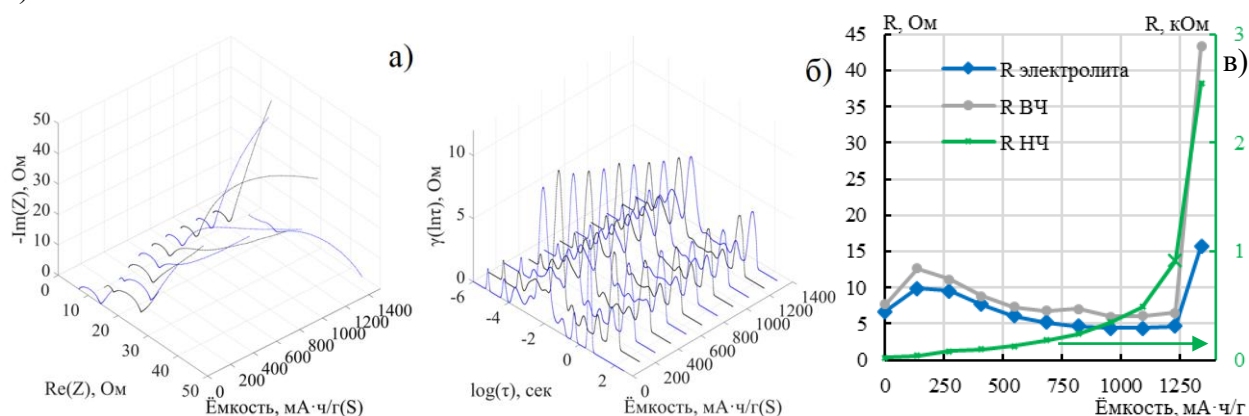


Рис. 2. Эволюция годографов импеданса (а), функций DRT(б) и изменение сопротивлений процессов(в) при первом разряде ЛСЯ.

Проведённое исследование показало, что использованием функции DRT для анализа СЭИ позволяет более наглядно проследить изменение свойств ЛСЯ в процессе разряда.

Литература

1 Стойнов, З.Б., Графов, Б.М., Савова-Стойнова, Б., Елкин, В.В. *Электрохимический импеданс*, М.: Наука, 1991. 336 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ГИДРАТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

С.А. Шкирская, М.В. Рыбалко, Д.А. Зотова, Н.А. Кононенко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

kononenk@chem.kubsu.ru

Модифицирование перфторированных мембран компонентами органической или неорганической природы является эффективным приемом для повышения их эксплуатационных характеристик в мембранных электролизерах, проточных редокс батареях или топливных элементах (ТЭ). Введение модификатора оказывает существенное влияние на содержание и состояние воды в мембране и, как следствие, на ее электротранспортные свойства. Условия модификации оказывают такое же сильное влияние на свойства мембраны, как и природа модификатора. Наиболее часто используемыми допантами являются гидратированные оксиды и кислые соли поливалентных элементов (кремний, цирконий и др.). Известно, что свойства гибридных мембран на основе перфторированной матрицы и кислого фосфата циркония (КФЦ) или оксида кремния (SiO_2) существенно зависят от концентрации прекурсора, температуры, pH осаждения и ультразвуковой обработки.

Нами установлена корреляция между изменением структурных и электротранспортных свойств мембран после модификации КФЦ и SiO_2 в различных условиях [1]. Если модифицирование сопровождается увеличением общего влагосодержания, то это приводит к увеличению электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости мембран. Такие эффекты характерны для перфторированных мембран, допированных КФЦ и SiO_2 без термической обработки в процессе модифицирования. Снижение проводимости и электроосмотической проницаемости обычно связано со снижением гидратных характеристик мембраны. Подобные эффекты имеют место в случае термообработки перфторированных мембран, модифицированных SiO_2 . Такие материалы с пониженными числами переноса воды и высокой селективностью перспективны для применения в процессах разделения. Показано, что предварительная обработка мембран спиртом перед модифицированием КФЦ и SiO_2 приводит к появлению полостей с эффективным радиусом более 100 нм, заполненных свободной водой с энергией связи менее 10 Дж/моль. Это приводит к увеличению диффузионной проницаемости гибридных мембран по сравнению с исходными, что ограничивает их эффективное применение как в электродиализных аппаратах, так и в топливных элементах.

При эксплуатации мембран в любом электрохимическом устройстве может происходить деградация ее свойств и снижение механической прочности. Поэтому перспективным направлением повышения ее устойчивости и сохранения эксплуатационных характеристик может являться введение в состав мембраны инертного фторполимера. В данной работе в качестве инертной добавки использовались коммерческие фторполимеры Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом) и Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида). Методика синтеза мембран с варьируемым содержанием инертного фторполимера описана в [2]. Для полученных образцов измерены обменная емкость по стандартной методике, общее и удельное влагосодержание гравиметрическим методом, а также распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в структуре

мембран методом эталонной контактной порометрии. Установлено, что максимальная пористость образцов и влагосодержание закономерно уменьшаются из-за дегидратации мембран с ростом массовой доли инертного полимера в ее составе. Это сопровождается уменьшением удельной площади внутренней поверхности и расстояния между функциональными группами, что может облегчать ионный перенос в модифицированной мембране. При этом плотность заряда на внутренней межфазной поверхности незначительно увеличивается при введении в состав мембраны 40% Ф-26.

Анализируя изменение доли гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны ($V_{\text{гель}}/V_0$), можно заключить, что после повышения массовой доли инертного компонента на 40% доля пор, заполненных водой с энергией связи более 100 Дж/моль, возрастает примерно на 10%. Поскольку при замене воды на раствор электролита коионы в такие поры проникнуть не могут, увеличение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$ свидетельствует о возрастании селективности мембраны. Объемная доля макропор в набухшей мембране ($V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$), которые при контакте с раствором электролита будут содержать равновесный раствор, уменьшается с увеличением массовой доли Ф-26 в мембране. Наибольшее изменение величины параметра $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$ наблюдается при увеличении доли инертного компонента до 30% и 40%. Полученные результаты качественно согласуются с уменьшением объемной доли равновесного раствора в межгелевых промежутках, определенной из концентрационных зависимостей удельной электропроводности этих образцов в рамках двухфазной модели проводимости, и объясняют минимальные значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран такого состава, поскольку диффузия электролита осуществляется преимущественно по межгелевым промежуткам.

Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости перфторированных мембран были определены числа переноса воды в растворах хлорида натрия. С учетом величины удельного влагосодержания мембран был рассчитан коэффициент Шпиглера, характеризующий долю воды, переносимой противоионами при наложении электрического поля, по сравнению с общим содержанием воды в мембране. Установлено, что у всех образцов, содержащих инертный фторполимер Ф-26, коэффициент Шпиглера выше, чем в исходной мембране МФ-4СК. Это означает, что присутствие инертного фторполимера усиливает гидрофобность перфторированной сульфокатионитовой мембраны, облегчая вовлечение воды в ее перенос с противоионами в электрическом поле.

Таким образом, проведенный анализ равновесных и динамических гидратных характеристик показал, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Литература

1. Shkirskaya, S.A.; Kononenko, N.A.; Timofeev, S.V. Structural and Electrotransport Properties of Perfluorinated Sulfocationic Membranes Modified by Silica and Zirconium Hydrophosphate // *Membranes*. 2022. vol. 12. 979. – 12 p.
2. Falina, I.; Kononenko, N.; Timofeev, S.; Rybalko, M.; Demidenko, K. Nanocomposite Membranes Based on Fluoropolymers for Electrochemical Energy Sources // *Membranes*. 2022. vol. 12. 935. – 13 p.

FUNCTIONALIZATION OF C(SP³)-H AND C(SP²)-H BONDS OF AROMATICS IN ELECTRO-OXIDATIVE AMIDATION REACTIONS

A. Kononov¹, S. Strekalova¹, A. Zlygostev², G. Saveliev², Y. Budnikova¹

¹ *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia*

² *A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia*

kononovsnz97@gmail.com

A significant part of drugs, agrochemicals, dyes and ligands include nitrogen-containing functional groups, and amide or amino groups or amino acid fragments are valuable building blocks. The search for new ways to build C-N bonds undoubtedly remains an urgent task. One of the attractive alternatives is the activation of C-H bonds with the introduction of an amide moiety under conditions of electrosynthesis. Electrochemical synthesis makes avoids the need for additional oxidizing and reducing agents, the process proceeds through the most efficient and low-waste path.¹⁻²

The aim of this work is to develop approach to the direct functionalization of aromatics' C-H bonds under electrochemical mild conditions with the participation of various amidating agents (sulfonamides, nitriles, amino acids, etc) and to establish the regularities of the processes.

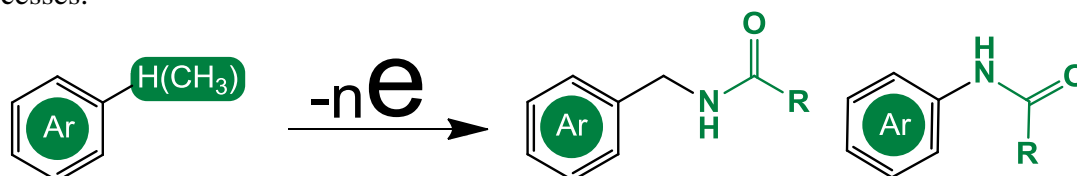


Figure 1. Electro-oxidative coupling of aromatics with amidating agents.

As a result, approaches to the amidation of aromatic and benzyl C-H bonds were proposed. Amidation products were obtained in up to 87% yield under electrochemical mild condition. Based on the CV and EPR data, a plausible scenario of the ongoing processes was proposed.³⁻⁵

The work was supported by the grant from the Russian Science Foundation, № 22-13-00017.

References:

1. Jiang, S.; Dong, X.; Qiu, Y.; Chen, D.; Wu, X.; Jiang, S. A new ligand for copper-catalyzed amination of aryl halides to primary (hetero) aryl amines. // *Tetrahedron Lett.* 2020. vol. 61, p. 151683.
2. Budnikova, Y.H. Electrochemical insight into mechanisms and metallocyclic intermediates of C-H functionalization // *Chem. Rec.* 2021. vol. 21, p. 2148-2163.
3. Budnikova, Y.; Bochkova, O.; Khrizanforov, M.; Nizameev, I.; Kholin, K.; Gryaznova, T.; Laskin, A.; Dudkina, Y.; Strekalova, S.; Fedorenko, S.; Kononov, A.; Mustafina, A. Selective C(sp²)-H Amination Catalyzed by High-Valent Cobalt(III)/(IV)-bpy Complex Immobilized on Silica Nanoparticles // *ChemCatChem.* 2019. vol. 11, p. 5615-5624.
4. Strekalova, S.; Kononov, A.; Rizvanov, I.; Budnikova, Y. Acetonitrile and benzonitrile as versatile amino sources in copper-catalyzed mild electrochemical C-H amidation reactions // *RSC Adv.* 2021. vol. 11, p. 37540-37543.
5. Strekalova, S.; Kononov, A.; Budnikova, Y. Amino acids in electrochemical metal-free benzylic CH amidation // *Tetrahedron Lett.* 2022. vol. 102, p. 153917.

GRAPHENE-PHOSPHORENE NANOCOMPOSITES AS AN EFFICIENT ELECTROCATALYSTS OF THE REACTION OF HYDROGEN EVOLUTION IN AN ALKALINE MEDIUM

V.K. Kochergin, R.A. Manzhos, N.S. Komarova, T.R. Prihodchenko, A.S. Kotkin, A.G. Krivenko

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

kochergin@icp.ac.ru

Growing energy demand and environmental concerns highlight the importance of researches on sustainable and environmentally friendly energy conversion and storage technologies. It is believed that one of the options for solving this problem is the transition to hydrogen energy. Hydrogen is considered a promising "green" fuel, since there are no harmful emissions during its combustion, and the amount of raw materials for its production is virtually unlimited. The most attractive way to obtain hydrogen is the electrolysis of water, however, the practical application of hydrogen large-scale production in such a way is very difficult due to limitations associated with electrocatalysts of the hydrogen evolution reaction (HER). At present, materials based on Pt nanoparticles and platinum group metals, which have high catalytic activity, are widely used as HER catalysts. However, limited resources, high cost and lack of stability hinder the large-scale use of such catalysts. Among the wide variety of electrocatalysts being developed, graphene-phosphorene nanocomposites decorated with transition metal atoms are the most promising materials in terms of the ratio of activity, stability, and cost. Phosphorene is a product of exfoliation of black phosphorus (BP) into monoatomic layers and resembles graphene in its structure. The lone electron pair of phosphorene can serve as the active center of HER, but at the same time, this can lead to low stability and durability of such materials. It is assumed that decorating the surface of phosphorene with transition metal atoms, as well as the subsequent creation of nanocomposites with graphene structures doped with nitrogen atoms, could significantly improve the electrocatalytic and resource characteristics of the final material. In this work, we present a simple and effective method of synthesis of a nanocomposite of few-layer graphene and phosphorene structures decorated with cobalt phosphide CoP nanoparticles, and also show its high electrocatalytic activity and stability in HER.

BP powder was obtained from red phosphorus by the technique described earlier in [1]. Further, obtained powder was pressed and BP electrodes were fabricated, which were polarized at -7 V for 10 min in a 0.025 M Bu_4NPF_6 solution in DMF. At the end of the experiment, the resulting suspension was subjected to mild ultrasonication, purified from electrolyte traces, washed with absolute ethanol, and vacuum dried. In this way, few-layer phosphorene structures (FLPS) were obtained. Nitrogen-doped few-layer graphene structures (FLGS) were obtained by plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite electrodes in an aqueous solution of 1 M NaNO_3 + 0.01 M melamine by applying alternating pulses of different polarity with a voltage of -180 V and 300 V, with a duration of 10 ms and a short rise time of ca. $0.5 \mu\text{s}$ [2]. 5 mg of N-FLGS and 5 mg of FLPS were added to a 0.0015 M CoCl_2 solution in DMF preliminarily deaerated by an Ar purging, subjected to mild ultrasonication, and placed in an autoclave at 165°C for 3 hours. After cooling the autoclave, the suspension was purified from traces of electrolyte, washed with absolute ethanol, and vacuum dried. Thus, a CoP/FLPS/N-FLGS nanocomposite was obtained.

SEM and TEM analysis indicates that the nanocomposite is a mixture of typical few-layer graphene and phosphorene structures with lateral sizes of about a few μm and a thickness of about 2–7 nm, the latter being uniformly covered with spherical nanocrystalline particles 2–5 nm in size, which can be identified as cobalt phosphide CoP nanoparticles (based on XRD and XPS data). The results of XPS also indicate the presence of a significant level of FLGS doping with nitrogen atoms (ca. 6 at. %).

The electrocatalytic activity of the nanocomposite towards HER was studied by the method of a rotating disk electrode in a 0.1 M KOH solution. The nanocomposite was found to exhibit excellent electrocatalytic HER characteristics with low overpotential (190 mV), low Tafel slope (78 mV dec^{-1}), and excellent stability. After 1000 cycles of the accelerated durability test, an increase in the HER overpotential by only ca. 10 mV was observed. Such results are due to the synergistic effect between graphene and phosphorene structures, as well as the presence of CoP nanosized particles on the surface of phosphorene structures.

Thus, graphene-phosphorene structures decorated with nanoparticles of cobalt phosphide CoP were obtained, which exhibit high catalytic activity towards hydrogen evolution reaction and have excellent stability.

The study was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-23-00774) and performed using the equipment of the Multi-User Analytical Center of FRC PCP MC RAS.

References

1. Kochergin, V.K.; Komarova, N.S.; Kotkin, A.S.; Manzhos, R.A.; Vasiliev, V.P.; Krivenko, A.G. Plasma Electrochemical Synthesis of Graphene-Phosphorene Composite and Its Catalytic Activity towards Hydrogen Evolution Reaction, *C*, 2022, vol. 8, p. 79.
2. Krivenko, A.G.; Manzhos, R.A.; Kotkin, A.S.; Kochergin, V.K.; Piven, N.P.; Manzhos, A.P. Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, p. 535–544.

PLASMA-ASSISTED ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF PdNi ALLOY FOR HIGHLY EFFICIENT ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION

**V.K. Kochergin, R.A. Manzhos, N.S. Komarova, A.S. Kotkin,
A.G. Krivenko**

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

kochergin@icp.ac.ru

The oxygen reduction reaction (ORR) plays an important role in various energy conversion and storage devices. Currently, Pt and platinum group metals are mainly used as ORR catalysts due to their high electrocatalytic activity. However, a number of disadvantages, such as high cost and low stability limit their wide application. One of the promising approaches to solving the problem of creating platinum-free catalysts is the development of composite materials based on few-layer graphene structures (FLGS) doped with various *p*-elements and decorated with metal nanoparticles or their oxides. In addition, Pd-based catalysts are known to exhibit high activity towards ORR in both alkaline and acidic media, while demonstrating long-term stability. It is important to note that the combination of Pd with other metals (Ni, Co, Cu) often leads not only to a decrease in cost, but also to an increase in the activity and stability of the catalyst. In particular, according to [1], PdNi alloy nanoparticles demonstrate high catalytic activity and stability towards ORR. Currently, electrochemical methods are often used to synthesize such materials. The main advantages are simplicity and convenience, along with the ability to synthesize nanocomposites with fairly well-defined sizes, shapes, and structures. In this work, a nanocomposite was synthesized as a result of a one-step process. The nanocomposite comprises FLGS doped with nitrogen atoms and decorated with PdNi nanoparticles.

Synthesis was carried out as a result of plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite and PdNi alloy (solid solution with equal at. % of components) in 1 M NaOH + 1 M NaNO₃ + 0.01 M melamine by applying high voltage pulses (70 V). The resulting nanocomposites were studied in detail using elemental analysis, scanning electron microscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy, and XPS. Also, using the method of a rotating disk electrode in a solution of 0.1 M KOH, the parameters of the ORR were determined, and comparative study of the stability of synthesized and commercial platinum-containing catalysts was carried out. It is shown that for the synthesized catalyst, oxygen is almost completely reduced to water in the region of low overpotentials. At the same time, it has a higher stability than Pt/C. The results of the work indicate the possibility of creating effective platinum-free ORR catalysts based on composites of carbon nanostructures and nanoalloys by simultaneous plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite and the corresponding alloy.

The study was carried out in the framework of the State Assignment no. AAAA-A19-119061890019-5 using the equipment of the Multi-User Analytical Center of FRC PCP MC RAS.

References

1. Hosseini, M. G.; Hosseinzadeh, F.; Zardari, P.; Mermer, O. Pd-Ni nanoparticle supported on reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, 2018, vol. 26, p. 675-687.

РАЗОБЩИТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ УМБЕЛЛИФЕРОНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ

В.С. Краснов^{1,2}, **Р.С. Кирсанов**², **Л.С. Хайлова**², **К.Г. Лямзаев**²,
Г.А. Коршунова², **Е.А. Котова**², **Ю.Н. Антоненко**²

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

² *Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, Москва, Россия*

volod169@mail.ru

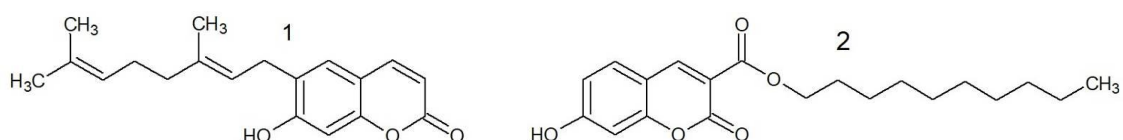
Кумарины (производные 2Н-1-бензопиранона-2) составляют большой класс гетероциклических соединений с широким спектром терапевтических свойств [1]. В 1970-х годах была показана разобшающая активность остраница **1** и некоторых других производных 7-гидроксикумарина (умбеллиферона) на митохондриях печени крысы [2].

Цель данной работы: синтез и исследование свойств протонофорных разобшителей окислительного фосфорилирования на основе умбеллиферона.

Умбеллиферон обладает депротонируемой группой с рКа, близким к физиологическому значению [3], что является хорошей предпосылкой для создания протонофорного разобшителя. С целью облегчения присоединения алкильных заместителей для обеспечения оптимальной для предполагаемого разобшителя липофильности, были выбраны производные умбеллиферона с карбоксильными группами, а именно, 7-гидроксикумарин-3-карбоновая и 7-гидроксикумарин-4-уксусная кислоты. Были синтезированы серии соответствующих сложных эфиров с заместителями C_nH_{2n+1} различной длины (n=6-12).

Исследования на модельных бислойных липидных мембранах (БЛМ), липосомах, выделенных митохондриях печени крысы показали, что в серии эфиров 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислоты наибольшую протонофорную и разобшающую активность проявлял октиловый эфир 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислоты **2**. Сброс мембранного потенциала и ускорение дыхания митохондрий наблюдались при его микромолярной концентрации. Однако, важнейшим свойством всех синтезированных эфиров оказалось исчезновение их разобшающей активности в митохондриях печени крысы в минутной шкале. С помощью химических методов (ТСХ, LC-MS) нам удалось показать, что в той же временной шкале в присутствии митохондрий печени крысы происходит гидролиз синтезированных эфиров. На основании результатов ингибиторного анализа мы пришли к заключению, что в качестве митохондриальной эстеразы в данном случае выступает альдегиддегидрогеназа 2 (ALDH2).

Отдельно можно отметить низкую токсичность сложных эфиров умбеллиферона на НЕК293 и первичных фибробластах человека.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 21-14-00062).

Литература

1. Venugopala K.N., Rashmi V., Odhav B. Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity // *BioMed Res. Int.* 2013, 963248.
2. Dadák V., Zbořil P., Šanek J., Svoboda A. Mode of effect of Ostruthin, a phenolic coumarin, on respiration and oxidative phosphorylation of rat liver mitochondria // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1980, 45, 653-664.
3. Nowak P.M., Sagan F., Mitoraj M.P. Origin of remarkably different acidity of hydroxycoumarins // *J. Phys. Chem. B.* 2017, 121, 4554-4561.

АНОД ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО GE-SN

Ю.О. Кудряшова¹, И.М. Гаврилин^{1,2}, Т.Л. Кулова¹, А.М. Скундин¹

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

² *Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», г. Зеленоград, г. Москва, Россия*

Yulia.kudryashova@mail.ru

За последнее время накопители энергии привлекают к себе все больше внимания, поскольку границы их применения стремительно расширяются. Увеличение спроса на наиболее распространенные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обусловлено их повсеместным применением (от мобильных телефонов до электробусов). Однако, требования к характеристикам подобных систем постоянно повышаются, что приводит к необходимости разработки современных материалов с более высокой теоретической емкостью и увеличенным сроком их службы.

Кремний (Si), олово (Sn) и германий (Ge) являются весьма перспективными анодными материалами для ЛИА из-за их высокой теоретической емкости. Однако, проблема большинства высокоемких материалов, в частности германия, заключается в огромном объемном расширении (более 350%) при внедрении и экстракции лития, что приводит к растрескиванию и рассыпанию материала, а затем и вовсе потере электрического контакта. Решением этих проблем стала разработка наноматериалов, таких как нановолокна Ge, которые предотвращают многократное увеличение объема кристаллической решетки при внедрении Li.

Для получения наноструктур германия был использован метод электрохимического осаждения GeO₂ из водных растворов. Такой метод не требует использования сложного технологического оборудования и высоких температур, а также дорогих и токсичных прекурсоров германия. Формирование структуры непосредственно на токопроводящей подложке позволяет исключить связующие добавки и дополнительные технологические операции, что также является преимуществом.

Особенностью этого метода является предварительное формирование на поверхности электрода частиц легкоплавких металлов, которые выступают в качестве центров кристаллизации. Так в качестве центров кристаллизации Ge можно успешно использовать частицы легкоплавкого In. Бюджетной альтернативой дорогостоящему индию является олово, которое не менее распространено и имеет чуть более высокую температуру плавления. Подобное выращивание нанонитей по механизму Electrochemical Liquid-Liquid-Solid возможно при использовании смешанного раствора электролита (содержащего ионы Ge и Sn) без предварительного нанесения металлических частиц, но при достаточно высоких плотностях тока около 100-300 мА/см² [1].

Циклические вольтамперограммы Ge-Sn для первых трех циклов, представленные на рис. 1, показывают, что на первом цикле катодной части ЦВА регистрируется большой необратимый пик в области потенциалов 1 В, который связан с двумя процессами: восстановлением электролита с образованием твердоэлектролитной пленки на поверхности Ge-Sn, а также восстановлением частично окисленных германия и олова с образованием германия, олова и оксида лития.

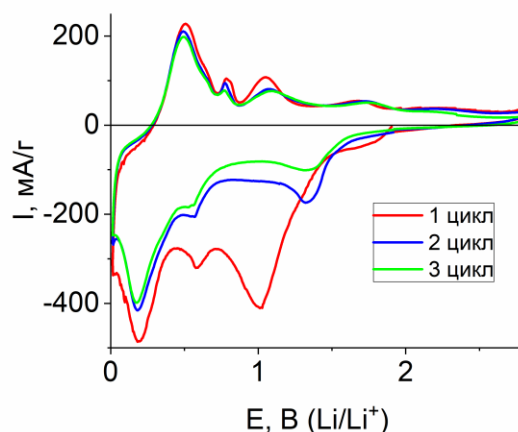


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы образца Ge-Sn при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с. Номера циклов указаны на рисунке.

Пики тока в катодной области ЦВА при потенциалах около 0.59 и 0.19 В и соответствующие им анодные пики при потенциалах около 0.52 и 0.79 В являются обратимыми и отражают процесс внедрения-экстракции лития в Ge-Sn. Обратимая емкость на первом цикле Ge-Sn составила около 519 мАч/г.

Гальваностатическое циклирование Ge-Sn, проведенное при плотности тока 250 мА/г, показало, что разрядная емкость сильно зависит от навески активного материала. Так при навесках 0.1 и 0.8 мг/см² разрядная емкость достигает 625 и 410 мАч/г, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00720), <https://rscf.ru/project/20-19-00720/>.

Литература

1. Siavash. Khabazian, Sohrab Sanjabi, Francisco Javier Del Campo, Eduardo Fernández Martín and Dino Tonti. Single-Step Electrochemical Liquid-Liquid-Solid-Assisted Growth of Ge-Sn Nanostructures as a Long-Life Anode Material with Boosted Areal Capacity // *Energy Mater.* 2022, Vol. 5, 5, p. 5589–5602.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ МОНОМЕТАЛЬНЫХ И БИМЕТАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

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

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

smk@isc-ras.ru

Реакция восстановления кислорода (ORR) имеет ключевое значение для развития новых технологий преобразования энергии, таких как топливные элементы и металл-воздушные аккумуляторы. Эффективные электрокатализаторы для ORR крайне необходимы из-за медленной кинетики этой реакции. Материалы на основе платины демонстрируют превосходную каталитическую активность в отношении ORR. Однако, высокая стоимость и ограниченные запасы этих драгоценных металлов в сочетании с низкой стабильностью платины в присутствии монооксида углерода приводят к возрастающему интересу для поиска альтернативных каталитических систем для ORR. Одним из интенсивно развивающихся направлений в настоящее время является дизайн молекулярных катализаторов на основе порфиринов, благодаря возможности точно настроить каталитическую активность металла за счет варьирования структуры макрогетероциклического соединения. Координационное взаимодействие металлоцентров, π - π взаимодействия макроциклов и межмолекулярные связи, образованные боковыми заместителями приводят к чрезвычайно разнообразному дизайну материалов на основе порфиринов, являющихся перспективными мультифункциональными катализаторами для процессов хранения и преобразования энергии.

Формирование электрокатализаторов на основе металлопорфиринов может быть осуществлено методами самоорганизации порфиринов в растворах и на границах раздела фаз, иммобилизации порфирина в подходящий материал-основу, химической и электрохимической полимеризации порфиринов и т.д. Отмечают, что каталитические системы на основе металлопорфиринов часто проявляют каталитическую активность в различных реакциях. При этом, наблюдается и синергетический эффект в случае формирования композитного материала, содержащего порфирины с металлоцентрами различной природы.

При разработке материалов для реакции восстановления кислорода часто используют комплексы синтетических порфиринов-лигандов с железом или марганцем. При относительно невысокой стоимости, Fe и Mn металлопорфирины малотоксичны и позволяют получать катализаторы с высокими скоростями реакции, как в гомогенных, так и в электрокаталитических условиях. Биметаллические Fe/Mn материалы способны проявлять кооперативный эффект. В частности, бинарные порфириновые структуры на основе противоположно заряженных Fe(III) и Mn(III) порфиринов показали более высокую активность в реакции разложения пероксида водорода, по сравнению с монометаллическими порфириновыми материалами.

В настоящей работе инициированная супероксид анион-радикалом ($O_2^{\bullet-}$) электрополимеризация применена для формирования пленок комплексов марганца, железа, кобальта и меди с 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфирином и биметаллических композитов на их основе из смешанных растворов с эквимолярной концентрацией индивидуальных порфиринов. Биметаллические композиты методом

инициированного супероксидом электрохимического осаждения сформированы впервые. На основании вольтамперограмм процессов формирования пленок мы демонстрируем эффективное взаимодействие супероксид анион-радикала с индивидуальными порфиринами, что запускает изученные ранее [1] механизмы формирования пленок металлокомплексов аминофенилпорфиринов.

На основании анализа процессов формирования и спектральных характеристик полученных композитов показано, что осаждаемые из эквимольных растворов биметалльные пленки, как правило, существенно обогащены одним из металлов. Проведено исследование морфологии пленок, площади их электроактивной поверхности и реакции электровосстановления кислорода на полученных катализаторах. Мы рассматриваем формирование биметаллических порфириновых композитов как подход, позволяющий получить более высокие характеристики катализатора, чем для материалов на основе индивидуальных металлокомплексов порфиринов. При этом, исследование выполнено гладкой (средняя шероховатость на образце размером 5x5 мкм не более 10 нм, по данным атомно-силовой микроскопии) пленки катализатора на полированной поверхности углеродного материала.

Более высокая активность биметаллических композитов по сравнению с пленками индивидуальных порфиринов в реакции электровосстановления кислорода наблюдалась для различных пар индивидуальных порфиринов. При этом, сдвиг волны тока электровосстановления кислорода в положительную сторону (рис. 1а) свидетельствует об улучшении энергетики протекания процесса, уменьшение тафелевского наклона (рис. 1б) указывает на улучшение кинетики процесса. Полученные результаты показали преимущество биметаллических систем над монометалльными в большинстве случаев.

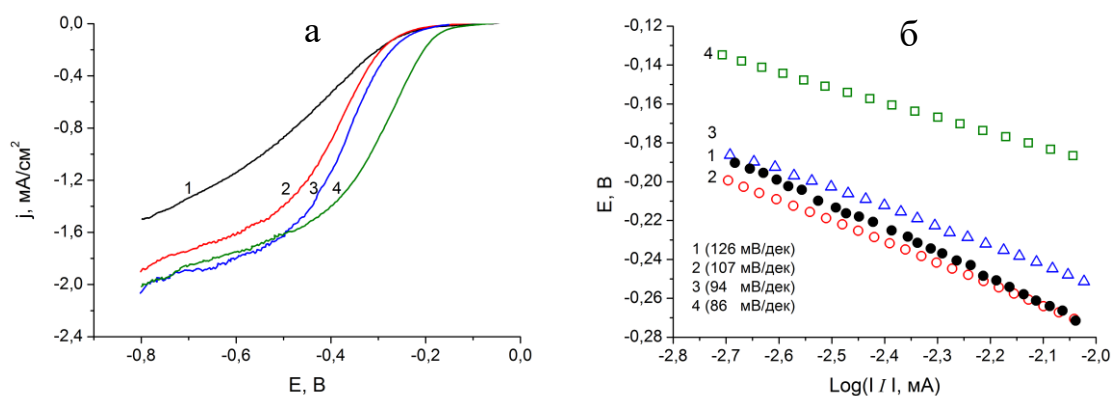


Рис. 1. Линейная вольтамперограмма ORR (а) и линейная в Тафелевских координатах область вольтамперограммы ORR (б) на: углесталле (1), полимере на основе железного комплекса 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфирина (2), полимере на основе марганцевого комплекса 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфирина (2), порфириновом биметаллическом Fe-Mn композите (4).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00868.

Литература

1. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Dmitrieva, O.A., Mamardashvili, N.Z., Koifman, O.I., V.I. Parfenyuk, 2H-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin films: electrochemical formation and catalyst property testing, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 918, art. No 116476

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

**Е.В. Кузьмина, Д.В. Колосницын, А.Г. Барков,
Н.В. Егорова, В.С. Колосницын**

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
РАН, г. Уфа, Россия*

kuzmina@anrb.ru, dkolosnitsyn@gmail.com,

Разупорядоченные углероды (РУ) могут быть использованы в качестве активных материалов отрицательных электродов литий-ионных и постлитий-ионных аккумуляторов. Благодаря более широкому диапазону обратимой электрохимической интеркаляции лития ($1.5-0$ В отн. Li/Li^+) в разупорядоченные углероды, возможность электрохимического выделения лития при катодной поляризации может быть сведена к нулю. Более того они способны к обратимой интеркаляции лития при больших токовых нагрузках по сравнению с графитами.

Несмотря на большое внимание к разупорядоченным углеродам существуют разногласия в трактовке механизмов внедрения лития в них. Все авторы сходятся в том, что при анодной поляризации литий интеркалирует в графитоподобные участки и адсорбируется в закрытые нанопоры, пустоты и дефекты. Однако авторы расходятся во мнении о последовательности озвученных стадий. Одни утверждают, что первоначально происходит электрохимическая интеркаляция лития и затем адсорбция [1], а другие - наоборот [2]. Независимо от последовательности внедрения лития в РУ, на первом цикле при катодной поляризации образуется барьерный слой твердого электролита, состоящий из продуктов восстановления компонентов электролитной системы. Свойства барьерного слоя оказывают влияние на кинетику процессов внедрения и извлечения лития. Состав и свойства образующегося слоя твердого электролита определяются как составом используемой электролитной системы, так и свойствами поверхности РУ.

Наиболее информативный метод, позволяющий *in-situ* исследовать закономерности процессов, протекающих в электрохимической ячейке, является метод спектроскопии электрохимического импеданса. Все большее распространение при анализе данных, полученных с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, приобретает метод анализа распределения времён релаксации (*Distribution of Relaxation Times – DRT*), который более информативен и обладает более высокой разрешающей способностью по сравнению с классическим методом эквивалентных схем [6].

В представленной работе методом электрохимического импеданса нами были исследованы закономерности процессов, протекающих при катодной и анодной поляризации разупорядоченного углерода и графита, методами электрохимического импеданса. Анализ спектров электрохимического импеданса проводили с использованием функций DRT (рис. а и б).

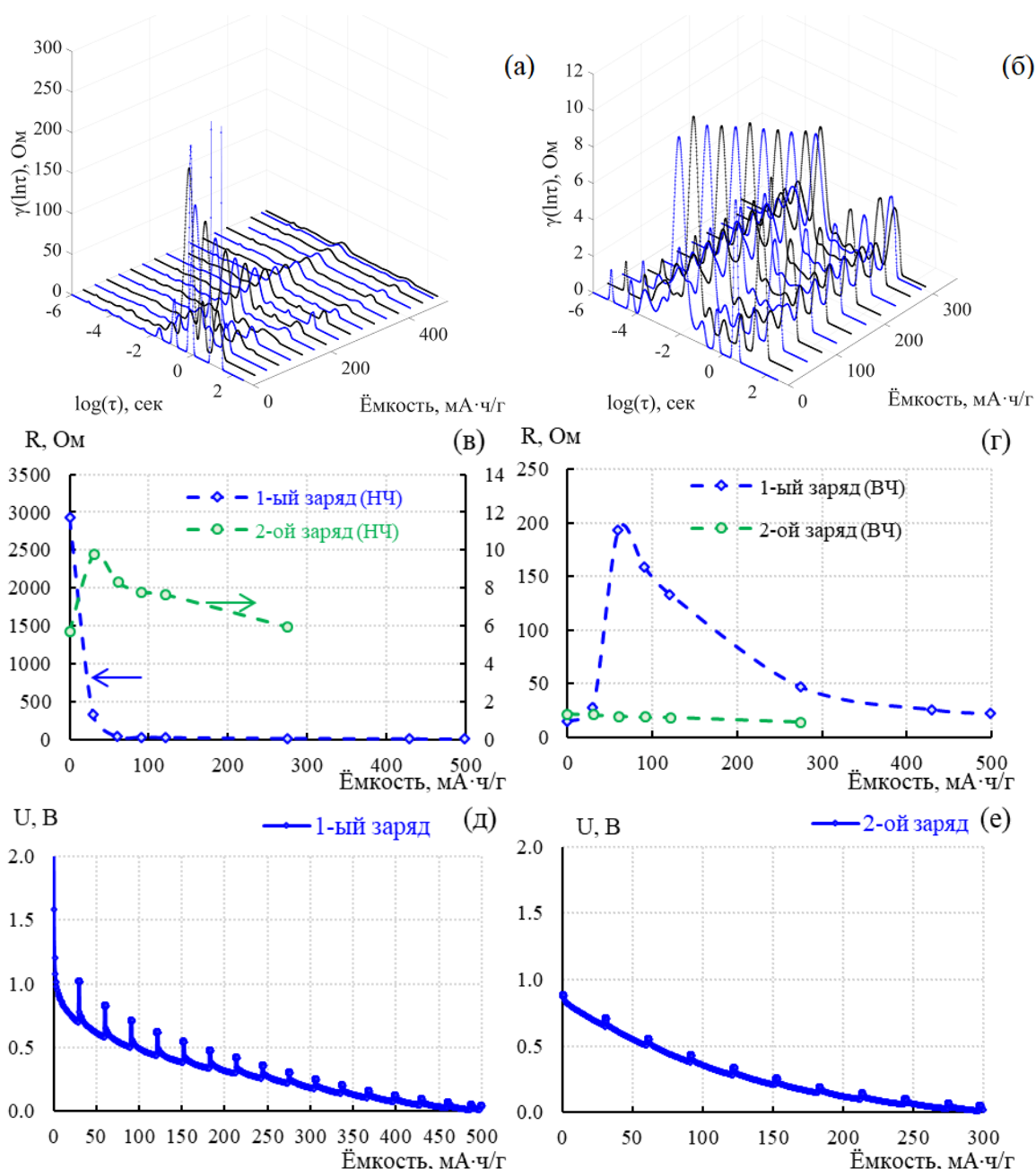


Рис. 1. Эволюция функций DRT (а и б), изменение сопротивлений высокочастотных и низкочастотных процессов (в и г) и разрядные кривые в процессе катодной поляризации углеродного электрода на основе РУ на 1 (д) и 2 (е) циклах.

Работа выполнена в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

Литература

1. Nagao, M.; Pitteloud, C.; Kamiyama, T.; Otomo, T.; Itoh, K.; Fukunaga, T.; Tatsumi, K.; Kanno, R. Structure Characterization and Lithiation Mechanism of Nongraphitized Carbon for Lithium Secondary Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2006. vol. 153, p. A914-A919.
2. Alvin, S.; Cahyandi, H.S.; Hwang, J.; Chang, W.; Kwak, S.K.; Kim, J. Revealing the Intercalation Mechanisms of Lithium, Sodium, and Potassium in Hard Carbon // *Adv. Energy Mater.* 2020. vol. 10, 2000283.
3. Колосницын Д.В., Осипова Д.А., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Колосницын В.С. Анализ спектров электрохимического импеданса литиевого электрода с использованием функции распределения времён релаксации. *Электрохимия.* 2023. Т. 59. С. 417.

ELECTROCHEMISTRY OF POLYMER HYBRID MATERIALS: ORGANOPLATINUM(IV) COMPLEX WITH ANTITUMOR ACTIVITY

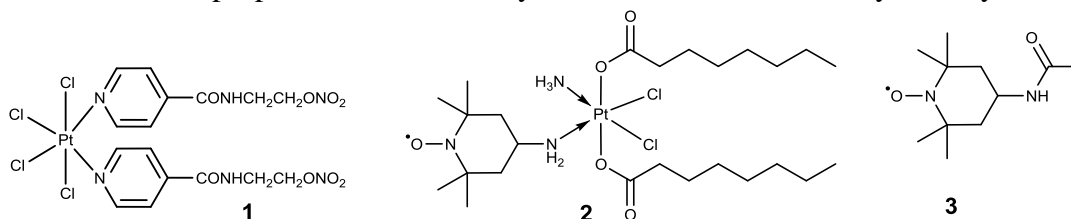
D.V. Koney^{1,2}, **V.D. Sen**², **S.V. Kurmaz**², **R.A. Manzhos**², **V.A. Kurmaz**²

¹ *Frumkin Institute Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

dkfrvzh@yandex.ru

The electrochemical behavior of new organic lipophilic Pt(IV) complexes, namely, cis-[bis-nitroxyethyl isonicotinamide-N]tetrachloride platinum(IV) (**1**) and e-amine-d-(4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)-a,f-bis(octanoato)-b,c-dichloroplatinum(IV) (**2**) was investigated in DMSO and MeCN solutions on Pt, Au and glassy carbon electrodes by cyclic (CVA) and square-wave voltammetry (SWVA). The results of the electrochemical studies were compared with those for a wide-spread drug cisplatin (Pt(NH₃)₂Cl₂), and, for **2**, with the stable free radical 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (**3**) which electrochemical properties occurred to be similar to the aminonitroxyl moiety of **2**.



The water-soluble hybrid materials of compounds **1** and **2** were prepared via solubilization these Pt(IV) complexes with copolymer nanoparticles of N-vinylpyrrolidone with (di)methacrylates, namely, triethylene glycol dimethacrylate, and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate [1-3]. They were characterized by dynamic light scattering (DLS), TEM, ESR, UV-Vis and IR-spectroscopy. According to TEM and DLS, the hybrid materials consist of spherical particles with a hydrodynamic radii mainly ~ (50–60) nm. The water-soluble hybrid forms of the complexes were studied in aqueous neutral phosphate buffer solutions (PBS) by electrochemical methods as well. The results were compared with those for their free and hybrid forms in DMSO and MeCN, and found to be quite different. Apparently, it is associated with a destruction of H-bonds within a polymer nanostructure in a non-aqueous solvent and a fast release of the complexes **1** and **2** from polymer's shells. CVA and SWVA curves of the water-soluble polymer particles loaded by compounds **1** and **2** and free Pt(IV) complexes in DMSO contain 3 to 5 irreversible diffusion cathodic peaks until $E \sim -(1.5-2.5)$ V vs. SCE, resp., whereas only two overlapped and poorly pronounced peaks were observed for **1** within the potential region in PBS during sufficiently long time. There were no any oxidation waves for the Pt(IV) complex **1**.

The free radical moiety of **2** exhibited one-electron irreversible cathodic at ca. -1.8 V, and one-electron reversible anodic peak at ca. +0.3 V in MeCN, and their potentials were essentially similar to those for reversible one-electron electrochemical oxidation of 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl radical **3** to the respective oxoammonium cation [4] (Fig. 1). The differences in several tenth of mV were apparently due to the influence of central Pt atom and the ligand environment in **2**, and with substituents in 4-acetylamino-positions of the radical **3**. This free radical moiety in **2** kept its mobility as far as ESR and redox characteristics at the same level as **3**. However, the respective oxidation waves

of **2** and **3** in DMSO solution occurred to be irreversible under the same conditions (the bulk concentrations of depolarysers and the scan rate in CVA; $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) [2]. According to [5], it could be associated with transfer of the O-atom from the $>\text{N}^+=\text{O}$ group of the acetylamino nitroxyl moiety of cyclic oxoammonium salts (or the respective cations in electrooxydation process of **2** and **3**) to the S-atom of DMSO and structural rearrangement of the remaining cationic framework, leading to the formation of hydrolytically unstable iminium salts.

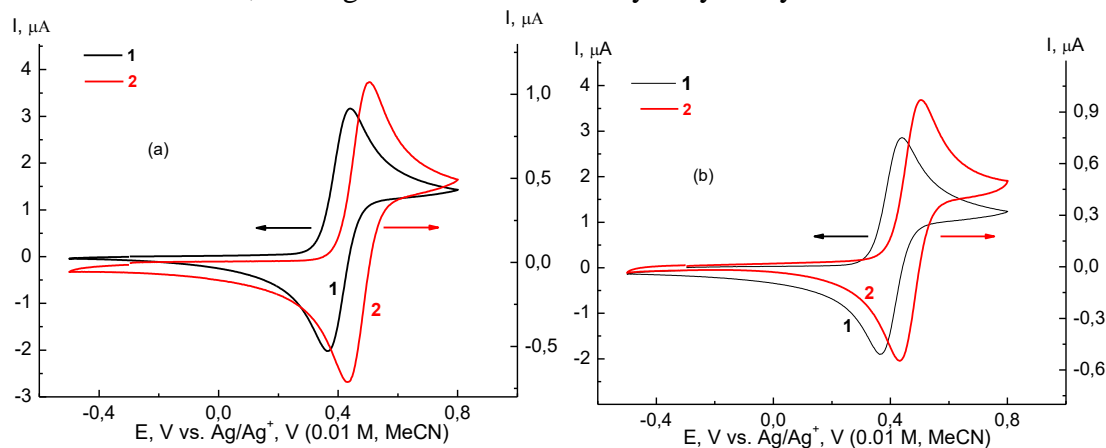


Figure 1. Anodic branches of CVA curves of the radical **3** (1) and the Pt(IV) complex **2** (2) on Pt (a) and glassy carbon (b) electrodes in MeCN + 0.1 M of TBAPF₆. $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Electrochemical and non-electrochemical data testified in favor of the inclusion of Pt(IV) complexes in polymer particles that were quite stable in aqueous medium but subjected to fast destruction in non-aqueous solvents under study. These prepared hybrid materials with antitumor activity [1, 2] can be promising as potential drugs with valuable controlled properties including, e.g., water solubility, bioavailability, prolonged action, duration of circulation in blood, accumulation in tumors, toxicity and foci of inflammation.

This work was performed in accordance with the state task, state registration No. AAAA-A19-119061890019-5 and AAAA-A19-119071890015-6 using the equipment of the Multi-User Analytical Center of FRC PCP MC RAS.

References

1. Kurmaz, S.V.; Fadeeva, N.V.; Fedorov, B.S.; Kozub, G.I.; Emel'yanova, N.S.; Kurmaz, V.A.; Manzhos, R.A.; Balakina, A.A.; Terentyev, A.A. New antitumor hybrid materials based on Pt^{IV} organic complex and polymer nanoparticles consisting of N-vinylpyrrolidone and (di)methacrylates // *Mendeleev Commun.* 2020. vol. 30. P. 22-24.
2. Kurmaz, S.V.; Sen', V.D.; Kulikov, A.V.; Konev, D.V.; Kurmaz, V.A.; Balakina, A.A.; Terent'ev, A.A. Polymer nanoparticles of N-vinylpyrrolidone loaded with an organic aminonitroxyl platinum(IV) complex. Characterization and investigation of their in vitro cytotoxicity // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2019, vol. 68. p. 1769-1779.
3. Kurmaz, S.V.; Fadeeva, N.V.; Fedorov, B.S.; Kozub, G.I.; Kurmaz, V.A.; Ignat'ev, V.M.; Emel'yanova, N.S. Amphiphilic copolymers of N-vinylpyrrolidone with (di)methacrylates as promising carriers for the platinum(IV) complex with antitumor activity // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2021, vol. 70, p. 1832-1844.
4. Kurmaz, S.V.; Konev, D.V.; Sen', V.D.; Kurmaz, V.A.; Kulikov A.V. Preparation and characterization of stable water soluble hybrid nanostructures of hydrophobic compounds by encapsulation into nanoparticles of amphiphilic N-vinylpyrrolidone copolymers of new generation // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* // 2020. vol. 848. p. 012043.
5. Sen', V.D.; Golubev, V.A.; Shilov, G.V.; Chernyak, A.V.; Kurmaz, V.A.; Luzhkov, V.B. Oxygen atom transfer in the oxidation of dimethyl sulfoxide by oxoammonium cations // *J. Org. Chem.* 2021. vol. 86. p. 3176-3185.

CONTROLLING THE TRANSPORT PROPERTIES OF A SOLID-STATE NANOPORE UPON OPTICAL RADIATION OF A WIDE VISIBLE SPECTRUM

**D.V. Lebedev^{1,2,3}, N.V. Vaulin^{1,2}, P.K. Afonicheva², A.A. Vorobyov¹,
A.M. Mozharov¹, Yu. D. Ivanov⁴, A.N. Ableev⁴, A.S. Bukatin^{1,2},
A.A. Evstrapov², I.S. Mukhin^{1,2}**

¹ St. Petersburg Academic University, 8/3 Khlopina str., St. Petersburg 194021, Russia

² Institute for Analytical Instrumentation RAS, 31-33 Ivana Chernykh str., St. Petersburg 198095, Russia

³ Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab, St. Petersburg 199034, Russia

⁴ Institute of Biomedical Chemistry, 10-8 Pogodinskaya str., Moscow, 119121, Russia

denis.v.lebedev@gmail.com

Nanopores in solid-state membranes present prospects for emerging technologies and multiple promising applications in fabricating brand new nanodevices [1]. Nanopore approach is featured by high throughput and sensitivity that makes it one of the advanced label-free techniques for single molecule detection [2]. There are two types of nanopores: biological based on pore-forming proteins (α -HL; Ael; ClyA etc.) and solid-state made of inorganic materials (silica-based materials, polymers, anodic alumina etc.). In contrast to solid state nanopores, biopores have some limitations such as strict requirements for storage and usage conditions (temperature, electrolyte concentration and pH) and short shelf life. Overcoming these downsides, solid state nanopores are going to take the leading role as single molecule tools. As a result, the development of the nanopore devices includes studying ion transport through nanopores combined with optical measurements. Illuminating a nanopore with a monochromatic light can modulate the surface charge density [3] providing an optical control of ion transport inside a pore [4]. Besides, there is a kind of plasmonic nanopores which are based on gold bowtie nanoantennas with a solid state nanopores located between them [5]. Such approach of using plasmonic nanopores paves the way to label-free DNA/RNA and biomolecules (e.g. proteins) detection and optical trapping of single molecules. Despite the advantages of optical approach such methods are demanding and require complicated equipment, which allows one to imply precise beam focusing on the nanopore and fine tuning of laser power settings.

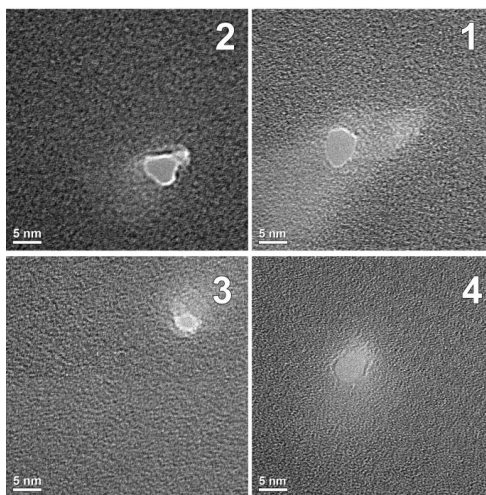


Figure 1. Typical transmission electron microscopy images of single solid-state nanopores.

In the present work, we study the influence of the optical radiation of a wide spectral range compared to a monochromatic laser light on the ion transport in plasmonic nanopores. That is a less complicated approach and allows us to reach a noticeable and stable increase in nanopore conductance. Typical images of the solid-state nanopores under study are presented in Fig. 1.

We investigated how optical radiation influences the ion transport in the nanopores. For these experiments we employed membranes with nanopores of 5 nm diameter with and without bow-tie antennas. Firstly, we focused the laser beam to the nanopore. This experiment shows that the laser radiation of 632 nm wavelength slightly enhances the ion transport (the change of conductivity of 6%), moreover this effect is more prominent for plasmonic nanopore (the change of conductivity of 10%).

More interestingly, the exposure with a broad-band halogen lamp significantly boosts the conductivity of nanopores. The lamp irradiation with 35 mW/cm² power provides 21% increase of conductivity for nanopore without antenna. While nanoantenna-decorated nanopore experiences 35% increase of conductivity at the same power of irradiation. It is worth mentioning that over time the current did not decrease to its initial values and remained at a constantly high level. Note, that reducing the lamp power by half results in the current increase at only 5% (compared to initial value). Our analysis suggests that the observed enhancement in the conductivity is due to photocatalytic surface processes. The observed results can be useful for the study and detection of individual proteins and single molecules controlled by optical signals.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project 075-15-2021-1057).

References

1. Hu, Rui, et al. Solid-State Quad-Nanopore Array for High-resolution Single-Molecule Analysis and Discrimination. *Advanced Materials* (2023): 2211399.
2. Babaei, Elham, Demelza Wright, and Reuven Gordon. Fringe dielectrophoresis nanoaperture optical trapping with order of magnitude speed-up for unmodified proteins. *Nano Letters* 23.7 (2023): 2877-2882.
3. Soni, Neeraj, et al. Over 30-Fold Enhancement in DNA Translocation Dynamics through Nanoscale Pores Coated with an Anionic Surfactant. *Nano Letters* (2023).
4. Yi, Wei, et al. Solid-State Nanopore/Nanochannel Sensing of Single Entities. *Topics in Current Chemistry* 381.4 (2023): 13.
5. Nicoli, Francesca, et al. DNA translocations through solid-state plasmonic nanopores. *Nano letters* 14.12 (2014): 6917-6925.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА НА ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ

С.А. Ли, Е.В. Ковтушенко, Т.Л. Кулова, А.М. Скудин

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

li.sergey.99@mail.ru

Литий-серные аккумуляторы представляют интерес, как перспективная замена литий-ионным аккумуляторам, благодаря своей высокой теоретической удельной энергии (2600 Вт·ч/кг). Однако, данные аккумуляторы имеют ряд недостатков: быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования, высокая скорость саморазряда, низкое практическое значение удельной энергии, которые объясняются изоляционной природой серы, хорошей растворимостью серы и промежуточных продуктов её окислительно-восстановительной реакции с литием в жидком электролите, явлением челночного переноса. Для решения этих проблем необходимо варьировать состав серного электрода и электролита.

Для улучшения проводимости были использованы различные углеродные проводящие добавки, а именно сажа, углеродные нанотрубки и мезопористый углерод.

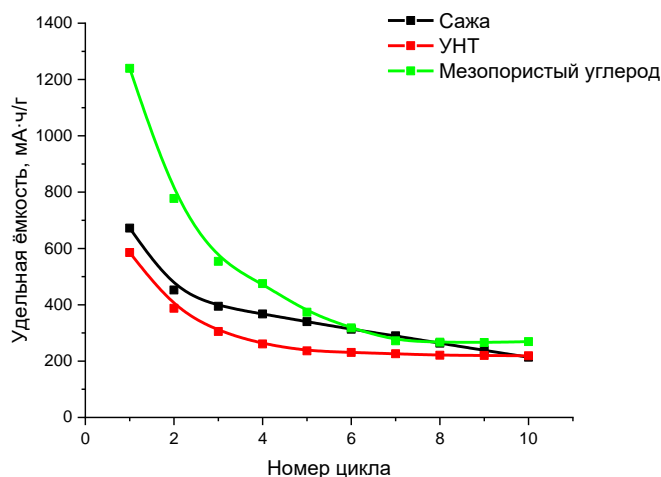


Рисунок 3. Сравнение разрядной ёмкости литий-серного аккумулятора с различными углеродными добавками серного электрода

Из рисунка 1 можно сделать вывод, что использование мезопористого углерода больше всего повлияло на улучшение электропроводности по сравнению с другими добавками.

Для дальнейшего улучшения физических характеристик серного электрода мезопористый углерод был легирован такими добавками, как железо, серебро, селен, оксид титана IV.

На рисунке 2 представлена зависимость разрядной ёмкости от номера цикла серных электродов с легирующими добавками. Хотя электрод, легированный железом, и показал наибольшую разрядную ёмкость на первом цикле, но это значение практически не отличается от ёмкости серного электрода без легирующих добавок на том же цикле, что указывает на отсутствие причин легирования.

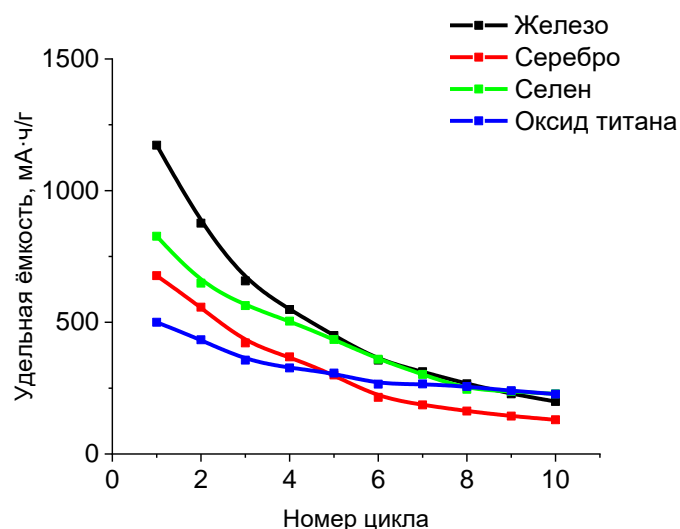


Рисунок 4. Сравнение разрядной ёмкости литий-серного аккумулятора с различными углеродными добавками серного электрода

Для решения проблемы растворения серы и полисульфидов лития жидкий электролит (1М имид лития в смеси ДО-ДМЭ 1:1) заменили на полимерную мембрану Nafion-117 в Li^+ форме.

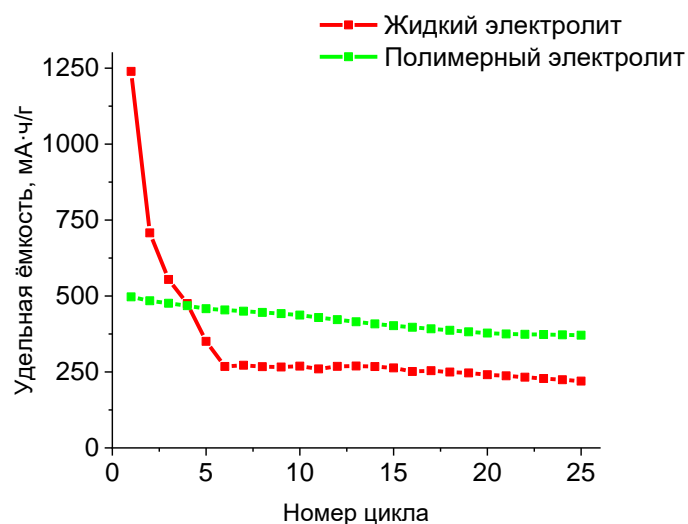


Рисунок 5. Сравнение разрядной ёмкости литий-серного аккумулятора с жидким и полимерным электролитом от номера цикла

Аккумулятор с полимерной мембраной показал значительно лучшую циклическую стабильность, но также имел меньшую разрядную ёмкость. Снижение разрядной ёмкости объясняется высоким сопротивлением полимерной мембраны по сравнению с сепаратором из полипропилена, пропитанного электролитом.

Таким образом, в данной работе рассмотрены варианты достижения конкурентоспособных характеристик литий-серного аккумулятора по отношению к литий-ионному. Мезопористый углерод оказался оптимальной углеродной проводящей добавкой из приведённых в работе. Легирование мезопористого углерода не показало значительного улучшения характеристик. Применение полимерной мембраны показалось перспективным вариантом решения вышеуказанной проблемы, будут проводиться дальнейшие исследования в этой области.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОИАНИЛИНОМ

Н.А. Кутенко, Н.В. Лоза, И.В. Фалина

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

nata_loza@mail.ru

Мембранные технологии весьма перспективны, а в ряде случаев незаменимы для решения задач очистки и разделения жидких сред в различных отраслях экономики. Эффективность электромембранных технологий определяется свойствами ионообменных мембран. Гетерогенные электродиализные коммерческие мембраны не всегда полностью отвечают требованиям конкретного технологического процесса. Путем модифицирования мембран различными допантами органической или неорганической природы можно управлять свойствами ионообменных мембран с целью их оптимизации для решения конкретных задач. Актуальным вопросом электродиализной переработки сточных вод предприятий является не просто удаление всех имеющихся примесей, а селективное разделение раствора на компоненты для их повторного использования. В связи с этим появляется задача разделения одно- и многозарядных ионов, что возможно в том случае, если мембраны обладают специфической зарядовой селективностью по величине заряда иона. Одним из способов управления селективностью мембраны является создание на ее поверхности слоя модификатора, содержащего функциональные группы с противоположным мембране-подложке знаком заряда. В этом случае из-за более сильного электростатического отталкивания многозарядных ионов перенос через мембрану будет осуществляться преимущественно за счет транспорта однозарядных ионов [1]. Синтез сульфированного полианилина (СПАНИ) на поверхности анионообменных мембран должен решать эту задачу. В связи с этим целью настоящей работы является получение композитов на основе анионообменных мембран и сульфированного полианилина и определение основных транспортных свойств полученных материалов.

В качестве исходных мембран использовались два типа промышленно производимых материалов марки МА-40 и МА-41 производства ОАО "Щекиноазот". Обе мембраны являются гетерогенными и состоят из смеси полиэтилена, анионообменной смолы и армирующей капроновой ткани. Для изготовления мембраны МА-40 используется анионообменная смола смешанной основности ЭДЭ-10П, в состав мембраны МА-41 входит сильноосновная анионообменная смола АВ-17. Синтез модификатора осуществлялся в двухкамерной ячейке, камеры которой были разделены анионообменной мембраной, предварительно насыщенной окислителем, в качестве которого использовался персульфат аммония. Одна из камер содержала воду, а вторая – раствор мономера. В таких условиях СПАНИ образуется на поверхности мембраны, которая контактировала с раствором окислителя. Образование модификатора в мембранах доказано на основании анализа ИК НПВО спектров образцов.

Были определены обменная емкость, вольтамперные характеристики (ВАХ), концентрационные зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности исходных и модифицированных мембран в растворах хлоридов натрия, кальция, сульфата натрия и серной кислоты.

Изучение влияния модификатора на удельную электропроводность анионообменных мембран показало, что в случае МА-40 наблюдается ее снижение в

среднем в 1.5-2 раза по сравнению с исходной мембраной во всех исследованных растворах. Установлено, что в растворах серной кислоты коэффициенты диффузионной проницаемости в 3-5 раз выше по сравнению с другими растворами во всем диапазоне исследованных концентраций как для модифицированных, так и для исходных мембран. В растворе хлорида натрия диффузионная проницаемость композита на основе мембраны МА-40 увеличивается в 2–3 раза в зависимости от концентрации раствора по сравнению с исходной мембраной. Однако на величину диффузионной проницаемости мембраны МА-41 модификатор практически не оказывает влияния.

Обнаружено, что модифицирование мембран МА-40 и МА-41 СПАНИ приводит к возникновению асимметрии ВАХ, которая заключается в увеличении протяженности плато предельного тока в случае ориентации композитов модифицированной стороной к потоку противоионов. Кроме того, для композита МА-40/СПАНИ величина плотности предельного тока также зависит от ориентации мембраны к потоку противоионов. Обнаруженная асимметрия ВАХ композитных мембран наиболее выражена в растворах сульфата натрия и серной кислоты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938>.

Литература

1. Sata T.; Sata T.; Yang W. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis // *J. Membr. Sci.* 2002. vol. 206, p. 31.
2. Лоза, Н.В., Таран, К.А., Кутенко, Н.А. Получение и исследование анионообменных мембран, модифицированных сульфированным полианилином. Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 365.

ПРОВОДЯЩИЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОМОГЕННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

Ю.С. Лоза, Н.В. Лоза, И.В. Фалина

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

julialoza@list.ru

Перфторированные гомогенные сульфокатионитовые мембраны применяются для осуществления электрохимического синтеза, в водородных топливных элементах, для электродиализа. Существенным недостатком является резкое ухудшение их свойств в условиях низкой влажности и высокой температуры. Для повышения эксплуатационных характеристик перфторполимера проводят его модифицирование различными компонентами, например, кислым фосфатом циркония. Как правило, в результате получают мембраны с более высоким влагосодержанием и улучшенной протонной проводимостью. Однако при соответствующих условиях, когда мембрана подвергается воздействию высокой температуры, можно получить органо-неорганическую гибридную мембрану с пониженным содержанием воды и низкой электроосмотической проницаемостью [1]. В то время как мембраны с повышенным влагосодержанием интересны для применения в топливных элементах, мембраны с пониженным влагосодержанием перспективны для использования в мембранном электролизе и электродиализе [2].

Целью работы было получение композитов на основе гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК производства ОАО «Пластполимер» (С.-Петербург, Россия) и кислого фосфата циркония, исследование их проводящих и диффузионных свойств для выявления влияния модификатора на свойства исходной мембраны МФ-4СК.

Мембрану, находящуюся в H^+ -форме, модифицировали путем последовательного выдерживания в растворах этилового спирта, цирконил хлорида и ортофосфорной кислоты при нагревании и перемешивании. Модифицированный образец отмывали деионизованной водой. Электропроводность образцов была определена в диапазоне концентраций HCl от 0,1 до 0,5 М, диффузионные характеристики – от 0,1 до 1 М. Также были измерены вольтамперные характеристики исходной и модифицированной мембраны в 0,05 М HCl .

Показано, что плотность диффузионного потока соляной кислоты, плотность предельного тока и удельная электропроводность увеличиваются в результате модифицирования мембраны МФ-4СК кислым фосфатом циркония. Это делает полученный материал перспективным для применения в топливных элементах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Литература

1. Zabolotskii, V.I.; Protasov, K.V.; Sharafan, M.V. Sodium chloride concentration by electrodiagnosis with hybrid organic-inorganic ion-exchange membranes: An investigation of the process // Russ. J. Electrochem. 2010. vol. 46, p. 979–986.
2. Strathmann, H.; Grabowski, A.; Eigenberger, G. Ion-exchange membranes in the chemical process industry // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. vol. 52, p. 10364–10379.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В НИТРАТ-БОРАТНЫХ РАСТВОРАХ

С.А. Лоза, Н.А. Романюк, В.И. Заболоцкий

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

s_loza@mail.ru

Борная кислота находит широкое применение в промышленности при изготовлении стекла, керамики, огнестойких материалов, в медицине и ветеринарии, [1], альтернативной энергетике [2]. Наиболее важным её применением является использование в качестве поглотителя нейтронов на атомных электростанциях в цикле борного регулирования избыточной реактивности ядерных реакторов [3].

Для создания эффективных электромембранных технологий переработки борсодержащих растворов необходимо произвести изучение электрохимических характеристик ионообменных мембран в боратных растворах.

В данной работе методом вращающегося мембранного дискового электрода исследован механизм переноса ионов и борной кислоты через анионообменную мембрану Ralex АМНРЕS при $\text{pH} = 9,5$, при этом в растворе борная кислота присутствует в форме молекул и тетрагидроборат анионов. Вольтамперные характеристики мембраны Ralex АМНРЕS исследовали методом вращающегося мембранного диска с равнодоступной в диффузионном и электрическом отношении поверхностью [4], рисунок 1.

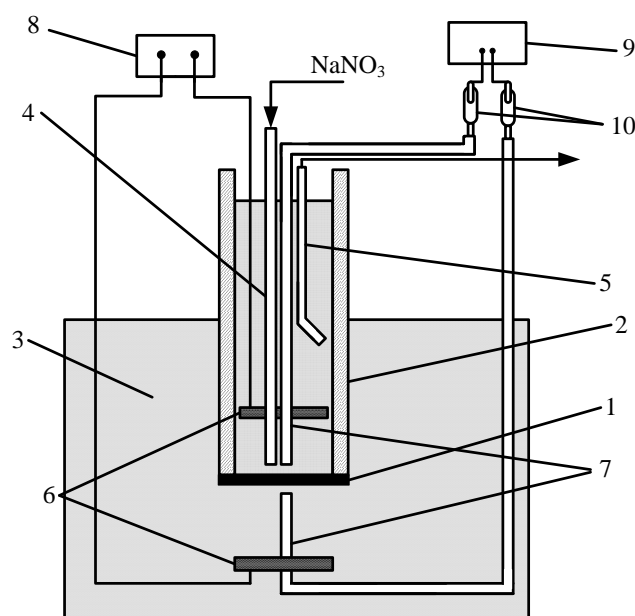


Рисунок 1. Схема установки с вращающимся мембранным диском: 1 – мембранный диск ($S=1.53 \times 10^{-4} \text{ м}^2$); 2 – вращающаяся стеклянная трубка; 3 – емкость с исследуемым раствором; 4 – подающий раствор капилляр; 5 – капилляр для отбора раствора; 6 – поляризующие платиновые электроды; 7 – капилляры Лuggина-Габера; 8 – источник постоянного тока; 9 – милливольтметр; 10 – хлорсеребряные электроды.

Исследования проводили в 0,01 М растворе нитрата натрия с различным содержанием борной кислоты (0-0,05 М). Скорость вращения мембранного диска варьировали от 50 до 400 об/мин и измеряли с помощью оптико-механического преобразователя со встроенным цифровым блоком. Регистрацию вольтамперных

характеристик проводилась при помощи потенциостата-гальваностата Elins P-250SM, разность потенциалов на мембране определяли с помощью хлорсеребряных электродов и иономера И-130. Состав исходного раствора поддерживали постоянным.

Показано, что в слабощелочных растворах при $\text{pH}=9,5$, электромассоперенос анионов $\text{B}(\text{OH})_4^-$ через анионообменную мембрану начинается уже при низких плотностях тока, в отличие от слабокислых растворов.

В растворах нитрата натрия зависимость предельного тока от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска линейная и экстраполируется в начало координат, что соответствует теории Левича. В смешанных растворах нитрата натрия и борной кислоты данная зависимость не экстраполируется в начало координат. При нулевой скорости вращения, когда толщина диффузионного слоя становится бесконечно большой (без учета естественной конвекции), значение предельного тока не равно нулю. Это ненулевое значение предельного тока в нитрат-боратных растворах увеличивается с ростом суммарной концентрации бора в растворе. По-видимому, это связано с наличием кинетических ограничений в системе и существованием реакционного слоя. Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану тетраборат-ионов, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм включает в себя замедленную химическую реакцию диссоциации борной кислоты и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксидборат анионов.

Полученные новые знания о механизме переноса борной кислоты через анионообменную мембрану могут быть использованы для повышения степени разделения нитратов и боратов электродиализом с ионообменными мембранами при переработке отходов атомной промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439/>

Литература

1. Intharapat, P., Nakason, C., Kongnoo, A. Preparation of boric acid supported natural rubber as a reactive flame retardant and its properties // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. vol. 128, p. 217-227.
2. Campari, E.G., Bianchi, M., Tomesani, L. Boron as a storage medium for solar energy // *Energy Procedia*. 2017. vol. 126, P. 541-548.
3. Vaghetto, R., Childs, M., Kee, E., Hassan, Y. Observations and measurements of boric acid precipitation scenarios // *Progress in Nuclear Energy*. 2016. V. 91. P. 302-309.
4. Заболоцкий, В.И., Шарафан, М.В., Шельдешов, Н.В., Ловцов, Е.Г. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска // *Электрохимия*. 2008. т. 44, № 2, с. 155-160.

LOW-VOLTAGE ELECTROCHEMICAL EXPANSION OF BLACK PHOSPHORUS AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHENE-PHOSPHORENE STRUCTURES DECORATED WITH COBALT ATOMS

**R.A. Manzhos, N.S. Komarova, A.S. Kotkin, V.K. Kochergin,
T.R. Prikhodchenko, A.G. Krivenko**

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

rmanzhos@yandex.ru

At present, due to the rapid development of “green” energy, hydrogen is of great interest as the cleanest type of fuel, which is positioned as a promising replacement for traditionally used fossil fuels. Hydrogen is also used as a raw material in various chemical industries, for example, for the purification of metals, in the synthesis of ammonia, as well as in the production of semiconductors. It should be noted that in the latter case, high purity hydrogen is required, which can only be obtained by water electrolysis. In this case, the hydrogen evolution reaction (HER) requires economical and efficient electrocatalysts to improve the energy efficiency of the process. Thus, the search for new HER catalysts that do not contain platinum group metals is an urgent task, for which phosphorene structures can be used. The electrocatalytic performance of this material, which has been intensively studied in recent years, can be significantly improved by doping or functionalization. In the present work, using low-voltage electrochemical expansion of black phosphorus followed by ultrasonic exfoliation, we obtained composites of nitrogen-doped few-layer graphene structures with phosphorene structures decorated with cobalt atoms and studied their catalytic activity towards HER.

The catalysts were produced by multistage synthesis. First, nitrogen-doped few-layer graphene structures (N-FLGS) were obtained in an aqueous solution of 1 M NaNO_3 + 0.01 M melamine as a result of plasma-electrochemical exfoliation of graphite by applying alternating voltage pulses with an amplitude of 300 V/–180 V to the electrodes. The electrochemical expansion of black phosphorus (BP) was carried out in a solution of 0.025 M Bu_4NPF_6 + 0.005 M CoCl_2 in DMF by BP electrode polarization at –2 V for 90 min. The electrode was then exfoliated in DMF by high-power sonication for 2 hours while cooling the solvent in an ice bath and purging with argon. According to X-ray photoelectron spectroscopy and EDX analysis, the addition of melamine to the solution for graphite exfoliation made it possible to obtain few-layer graphene structures with a high degree of doping with nitrogen atoms (up to 8.5 at.%), and the expansion of black phosphorus in a Co-containing solution promoted the formation of phosphorene structures decorated with cobalt atoms (ca. 0.6 at. % Co). The resulting dispersions of N-FLGS and phosphorene structures were mixed in various proportions to prepare a composite catalyst. The catalytic activity of the obtained composites towards HER was estimated using a rotating disk electrode technique in 0.1 M KOH. Both N-FLGS and phosphorene structures modified with Co atoms demonstrated a noticeable catalytic activity towards the reaction of hydrogen evolution with an overpotential (η) of ca. 0.63 and ca. 0.53 V (vs. reversible hydrogen electrode), respectively, at a current density of 10 mA cm^{-2} (cf. $\eta \approx 1.06$ V for glassy carbon). When small amounts of N-FLGS were added to phosphorene structures, a noticeable decrease in the overpotential of hydrogen evolution to ca. 0.46 V was observed, which unambiguously indicates the presence of a synergistic effect resulting from the mixing obtained materials. At the same time, the catalysts showed

sufficient stability in the course of 1000 cycles of potential scanning in the range from 0 to – 600 mV.

Thus, phosphorene structures decorated with Co atoms were obtained by low-voltage electrochemical expansion of black phosphorus in cobalt-containing solutions followed by ultrasonic exfoliation. The combination of phosphorene structures with N-doped few-layer graphene structures results in the increase in their catalytic activity towards hydrogen evolution reaction.

The study was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-23-00774) and performed using the equipment of the Multi-User Analytical Center of FRC PCP MC RAS.

EFFECT OF PLASMA-ASSISTED ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BORON-DOPED DIAMOND ON ITS ELECTROCHEMICAL ACTIVITY TOWARDS ASCORBIC ACID AND DOPAMINE OXIDATION REACTIONS

**R.A. Manzhos, N.S. Komarova, A.S. Kotkin, V.K. Kochergin,
A.G. Krivenko**

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

rmanzhos@yandex.ru

Boron-doped diamond (BDD) is widely discussed in the world literature as an electrode material for electrochemical sensors. The obvious necessary requirements for such materials are the widest range of ideal polarizability, high electronic conductivity, minimum double-layer capacitance, and biocompatibility. To the greatest extent, these properties are typical for various sorts of BDD electrodes. In particular, for heavily boron-doped diamond with a boron concentration of $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, the “electrochemical” window is about 3.2 V in aqueous solutions, 4.6 V in organic solutions, and 4.9 V in ionic liquids. However, one of the disadvantages of BDD electrodes is their relatively low electrochemical activity, which leads to the development of a large number of physical, chemical, and electrochemical methods of diamond electrode modification. In this work, we studied the effect of plasma-assisted electrochemical treatment of the BDD electrode surface on the kinetics of irreversible electrode reactions on the example of ascorbic acid (AA) and dopamine.

The electrodes for research were a BDD film 10–20 μm thick deposited on a silicon substrate. According to the EDX microanalysis data, the boron content was ca. 3 at. %. The electrodes were modified in a two-electrode thermostated cell by applying five voltage pulses with an amplitude of -150 V , a duration of 10 ms, and a rise time of ca. $0.5 \mu\text{s}$ in a 1 M Na_2SO_4 solution [1]. Cyclic voltammograms (CVs) were measured on the initial and modified BDD electrodes in solutions containing various amounts of AA (0.1 M Na_2SO_4) or dopamine (0.1 M phosphate buffer pH = 7). Plasma-assisted electrochemical treatment led both to an increase in the current of the AA oxidation peak and to its shift to negative potentials, i.e. to a decrease in the overpotential of AA oxidation by ca. 200 mV. The dependence of the peak current of AA oxidation on its concentration is linear up to 10 mM, and the limit of detection of ascorbic acid is 0.1 mM. Unfortunately, the study of dopamine solutions did not reveal a significant change in CVs, namely for treated BDD electrode, the shift of the dopamine oxidation peak to negative potentials did not exceed 20–30 mV, and the oxidation current remained virtually the same as for the initial electrode. In this case, a significant interfering factor was the blockage of the electrode surface due to the adsorption of dopamine and/or its oxidation products. This led to the need for electrochemical cleaning of the electrode by polarizing it at -2 V after recording each voltammogram. The threshold value of the determined concentration of dopamine is in the range of 0.2–0.3 mM, with the upper limit of the measured concentrations being 4 mM. The effect of electrode treatment observed for AA and dopamine can be explained both by a change in the BDD surface morphology during plasma-assisted modification and by the functionalization of the BDD surface by oxygen-containing groups, which result in a different effect on the kinetics of the considered electrode reactions.

The study was carried out in the framework of the State Assignment no. AAAA-A19-119061890019-5 using the equipment of the Multi-User Analytical Center of FRC PCP MC RAS.

References

1. Krivenko, A.G.; Manzhos, R.A.; Protasova, S.G. Effect of impulse high voltage anodic and cathodic electrochemical treatment of a glassy carbon electrode on the oxygen reduction reaction in alkaline media // *Electrochem. Commun.* 2018. vol. 96, p. 57–60.

РАЗРАБОТКА РЕАКТОРОВ НОВОГО ТИПА КАК МЕТОД РАЗВИТИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В.В. Маслова, Г.А. Райков, В.И. Быков, С.И. Ильина, Л.В. Равичев

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия*

Vasilisamaslova14@mail.ru

Активное использование невозобновляемых ископаемых источников энергии привело к значительному уменьшению их запасов и, как следствие, все больший интерес проявляется как к возобновляемым источникам энергии (зеленая энергетика), так и к технологиям замкнутого цикла.

Себестоимость зеленой энергии достаточно высока [1]. Одним из методов чистой энергетики может стать обратный электродиализ.

Метод заключается в том, что соленая и пресная вода прокачивается через камеры с поочередно расположенными анионообменными и катионообменными мембранами, за счет чего на электродах образуется разность потенциалов, а следовательно – электрический ток.

После проведенных экспериментов и расчетов было установлено, что наиболее эффективен обратный электродиализ при концентрации соленого потока, превышающей концентрацию обессоленного потока в 15-20 раз [2].

Такое технологическое решение можно использовать на многих промышленных предприятиях, где перекачиваются потоки с разной соленостью, которые являются частью процесса производства. Например, проведение умягчения воды методом катионообменного умягчения – в таком процессе необходима периодическая регенерация раствором NaCl, которые готовят путем растворения соответствующей соли. Можно проводить растворение в два этапа: на первом этапе получать растворы соли высокой концентрации, а последующее разбавление проводить в аппарате путем обратного электродиализа. В таком случае помимо необходимого раствора NaCl нужной концентрации получаем некое количество электроэнергии.

Электродиализные аппараты имеют длительный срок службы и, при грамотном использовании, требуют минимума капитальных затрат [3]. Фактически электродиализатор будет играть роль гальванического элемента, а значит можно в последствии использовать любые потоки, например, кислоту и щелочь.

Это позволит использовать электродиализ с ионообменными мембранами как реактор для проведения ионного обмена, если камеры заполняются кислотой и щелочью. В данном случае будет происходить реакция нейтрализации и можно будет получить разность потенциалов, которую можно использовать для производственных нужд предприятия. Реакция нейтрализации часто применяется для очистки сточных вод химических, фармацевтических и пищевых предприятий.

Однако для эффективного применения этого метода аппараты должны быть изготовлены из материалов, соответствующих определенным требованиям: термической стойкостью, устойчивостью к агрессивным средам, небольшим электрическим сопротивлением.

Учитывая условия для проведения электродиализа при повышенных температурах, стоит обратить внимание на термическую нестойкость матриц ионообменных мембран на основе полистирола, например, МК-40 и МА-40. На наш взгляд было бы перспективным использовать матрицы на основе силиконовых

каучуков. Одним из распространённых силиконовых полимеров является полидиметилсилоксан (ПДМС). Ионообменные мембраны на основе ПДМС способны выдерживать температуры до 250 °С [4], что может позволить применять их в рассматриваемой установке электродиализа.

Помимо температурной стойкости, необходимо учесть электрическую проводимость и химическую стойкость используемых мембран. Мембраны на основе ПДМС обладают низкой электрической проводимостью, однако, данную проблему можно решить путём введения в объём силиконового полимера электропроводящих материалов, таких как наночастицы серебра, технический углерод. В силу высокой цены на серебро его применение нецелесообразно. Технический углерод, напротив, широкодоступен. Как видно из исследования [5] при введении порядка 25% масс. технического углерода в матрицу ПДМС электрическая проводимость составила 25 См/м, что значительно превосходит показатели проводимости чистого ПДМС.

Учитывая, что в процессе электродиализа камеры могут заполняться щёлочью, стоит принять во внимание химическую неустойчивость ионообменных мембран на основе силикона в сильнощелочных растворах [6], что ставит вопрос о необходимости создания альтернативной, более химически устойчивой, мембраны.

Итак, мы пришли к выводу, что фактически можно создать новый тип проточных реакторов, в которых помимо синтеза веществ попутно можно получать электрическую энергию. В связи со сложившейся экологической обстановкой развитие альтернативной энергетики является необходимым условием технического прогресса. Это приводит к необходимости разработки новых решений в аппаратном оформлении процессов и новых материалов для ионообменных мембран с заданными свойствами.

Литература

1. Сообщество потребителей энергии – URL: Smart Energy Summit, Москва, 31 марта 2017 года, Возобновляемые источники энергии: Мировые тренды и опыт России. Виктор Набойченко, директор по регулированию рынка Enef, Россия — Презентации и выступления — Сообщество потребителей энергии (np-ace.ru) (дата обращения 17.08.2023)
2. В. И. Быков, С. И. Ильина, В. Я. Логинов, Л. В. Равичев, А. А. Титов Мембранные методы получения электрической энергии// Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т.36. - №10. – С. 11-13.
3. В. И. Быков, С. И. Ильина, В. Я. Логинов, Л. В. Равичев, А. А. Свитцов Электродиализ: история и перспективы развития // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. - №7. – С. 5-10.
4. В.И. Платонов, Ю.Г. Кураева, Л.А. Онучак, Д.М. Казуров, И.С. Гончарова, Сорбционные свойства смешанной стационарной фазы “полидиметилсилоксан-перметилированный β- циклодекстрин” в условиях газовой хроматографии, 2012.
5. Cyril Baby K., Ubaidul Fikri and Norbert Schwesinger. Resistive Characterization of Soft Conductive PDMS Membranes for Sensor Applications, 2016. С. 1-6.
6. X. Z. Niu, S. L. Peng, L. Y. Liu, W.J. Wen, and P. Sheng, "Characterizing and patterning of PDMS-based conducting composites" Advanced Materials, 2007, Vol. 19, No.18. С. 1-5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(n-C_4H_9)_4NBF_4-A$ ($A=MgO$, НАНОАЛМАЗЫ)

Ю.Г. Матейшина¹⁻², И.А. Стебницкий¹⁻², Н.Ф. Уваров¹⁻²

¹ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

YuliaM@solid.nsc.ru

Развитие современной техники требует создания новых электрохимических устройств (аккумуляторы, батареи, суперконденсаторы) для аккумуляции электрической энергии, обладающих высокой удельной энергией, хорошей циклируемостью и безопасностью. Энергетические и эксплуатационные характеристики электрохимических устройств определяются свойствами используемых функциональных материалов (электродов, электролита).

В качестве твердых электролитов относительно недавно было предложено использовать органические ионные пластические кристаллы (ОИПК), представителем которых являются органические соли замещенного аммония [1]. Будучи твердотельным аналогом ионных жидкостей ОИПК отличаются электрохимической стабильностью в широком диапазоне напряжений, легкая переориентация органических групп, особенно в высокотемпературных фазах, пластическими механическими свойствами, негорючестью, относительно высокими значениями ионной проводимости в высокотемпературных фазах, однако недостаточной для использования в электрохимическом устройстве.

Перспективным способом улучшения транспортных свойств ОИПК является гетерогенное допирование инертными высокодисперсными добавками. Установлено, что в результате образуется гибридный наноккомпозит. Однако влияние морфологии и поверхностной химической активности добавок на транспортные и термодинамические свойства органической соли в наноккомпозитах требует систематического изучения. В настоящей работе были получены гибридные наноккомпозитные твердые электролиты на основе тетра-*n*-бутиламмоний тетрафторбората, с добавками нанокристаллического оксида магния и наноалмазов и детально исследованы их термодинамические, структурные и транспортные свойства комплексом физико-химических методов анализа (рентгенофазовым анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, импедансной спектроскопией). Результаты исследований обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

Литература

1. MacFarlane, D.R.; Forsyth, M., Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics// Adv. Mater. 2001. vol. 13, p. 957-966.
2. Уваров Н.Ф., Композиционные твердые электролиты, Изд. СО РАН, Новосибирск, 2008, 258 с.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{NaNO}_2\text{-A}$ ($\text{A}=\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$)

Ю.Г. Матейшина¹⁻², И.А. Стебницкий¹⁻², Д.М. Шивцов²⁻³, Е.В. Ильина³

¹ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

YuliaM@solid.nsc.ru

Поиск новых электролитов для электрохимических устройств – это актуальная задача ионики твердого тела. К характеристикам твердых электролитов можно отнести высокую механическую прочность, термическую стабильность, однако в то же время достаточно низкое значение ионной проводимости [1]. Переход к композиционным твердым электролитам типа «ионная соль-оксидная добавка» позволяет влиять на характеристики электролитов, варьируя состав и концентрацию инертной оксидной добавки. В качестве ионной соли предпочтительно использование солей щелочных металлов, что связано с их возможным практическим применением. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на поиске альтернативы литиевым электролитам, к которым относятся натриевые или калиевые электролиты. Например, NaNO_2 термически стабилен до 271°C , что позволяет рассматривать его как потенциальную ионную соль в твердом композиционном электролите.

К оксидным добавкам предъявляются следующие требования: большая удельная поверхность, химическая и термическая устойчивость. Перенос ионов в таких системах происходит через межфазные границы [1]. Традиционно в качестве добавок используются такие нанокристаллические оксиды как MgO , SiO_2 , Al_2O_3 и др. Например, введение SiO_2 (средний диаметр пор ≈ 7 нм) в NaNO_2 приводит к увеличению значений проводимости в ~ 194 раза (до $s = 7 \cdot 10^{-4}$ См/см при $T = 455$ К [2]).

В настоящей работе предлагается исследовать влияние высокодисперсных оксидных добавок Al_2O_3 и MgO с различной удельной поверхностью на транспортные свойства NaNO_2 . Оксидные добавки синтезировались по аэрогельной технологии, использование которой позволяет получать нанокристаллические образцы, характеризующиеся развитой удельной поверхностью ($S_{\text{уд.}} = 300\text{-}440$ м²/г) и пористой структурой [3]. Полученные композиты были исследованы комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ДСК и спектроскопия электрохимического импеданса). С помощью гетерогенного допирования удастся повысить значение проводимости до четырех порядков по сравнению с исходной солью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500065-5; государственного задания ИК СО РАН, проект № 121011390054-1.

Литература

1. Уваров Н.Ф., Композиционные твердые электролиты, Изд. СО РАН, Новосибирск, 2008, 258 с.
2. L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, *Ferroelectr.* 444 (2013) 100-106.
3. E. Plyina, I. Mishakov, A. Vedyagin, S. Cherepanova, A. Nadeev, A. Bedilo, K. Klabunde, *Micropor. Mesopor. Mater.* 160 (2012) 32-40.

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА С ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Е.И. Мельникова^{1,2}, О.Л. Грибкова¹, А.А. Некрасов¹, В.А. Тверской²

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

²«МИРЭА-Российский технологический университет» Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

catia.melnickowa2017@yandex.ru

В работе продемонстрировано влияние молекулярного веса поликислоты и соотношения мономер/поликислота на кинетику синтеза и свойства полученных водорастворимых комплексов полианилина (ПАНИ).

Химическую полимеризацию анилина проводили в присутствии полимерных сульфокислот различного строения: гибкоцепной поликислоты с равномерным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы - поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислотой) (ПАМПСК), а также жёсткоцепной поликислоты с неравномерным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы - поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислоты)дифенилентерефталамида (тере-ПАСК). В первом случае использовали поликислоту различного молекулярного веса, а во втором случае меняли соотношение мономера к поликислоте. Показано, что при уменьшении молекулярного веса ПАМПСК и в случае жёсткоцепной тере-ПАСК при недостатке поликислоты возможно образование дефектных структур и замедление скорости синтеза.

Методом спрей-напыления синтезированных растворов были получены слои комплексов ПАНИ и исследованы их проводящие, спектральные и спектроскопические и электрохимические свойства.

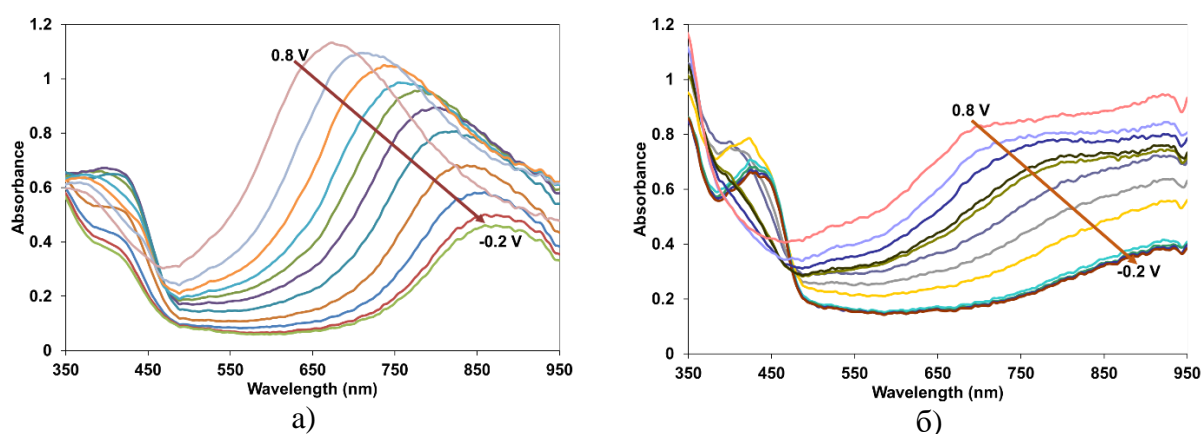


Рис.1. Спектры оптического поглощения в УФ-видимой-ближней ИК областях слоев ПАНИ-ПАМПСА (а) и ПАНИ-тере-ПАСК (1:2.5) (б), измеренных при фиксированных потенциалах в 1М HCl.

Слои комплексов ПАНИ-ПАМПСК продемонстрировали характерные для полианилина спектроскопические и электрохимические свойства. А слои комплексов ПАНИ-тере-

ПАСК характеризуются высоким поглощением в ближней ИК-области и в случае недостаточного количества допирующей поликислоты затруднённым формированием хиноидных структур при окислении (Рис.1).

Наименьшее поверхностное сопротивление демонстрируют слои ПАНИ–тере-ПАСК при соотношении анилин:сульфокислотные группы 1:2 – 1:2.5. Поверхностное сопротивление слоев комплексов ПАНИ находится в диапазоне 7×10^4 – 5×10^6 Ом/□, что подходит для их использования в качестве защиты от статического электричества, электромагнитных помех, электрохромных слоев и зарядо-транспортных слоев в перовскитных фотоэлементах.

Мельникова Е.И. выражает благодарность Российскому Научному Фонду (проект №РНФ-23-19-00884) за финансовую поддержку.

КОНВЕРСИЯ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, С ПОМОЩЬЮ БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.О. Мещерякова, И.А. Казаринов

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

mto24@mail.ru

Построение стабильного общества требует сокращения зависимости от ископаемого топлива и снижения загрязнений. Обработка сточных вод — область, в которой две эти цели могут быть совмещены. Промышленные сточные воды, например, от отраслей пищевой промышленности и пивоваренных заводов, и сельскохозяйственные сточные воды от животных ферм являются идеальным сырьём для биообработки, поскольку они содержат высокие уровни легкодеградируемого органического материала, что приводит к чистой положительной энергии или экономической выгоде, даже когда требуется подогревание жидкости. Кроме того, они уже имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость добавлять воду.

Существуют несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод [1, 2]: очистка с помощью микробных топливных элементов (МТЭ); метаногенное анаэробное ферментативное расщепление; биологическое производство водорода и ферментация для получения ценных продуктов. Три из представленных стратегий обработки сточных вод приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая - к ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

Одним из важнейших достоинств биотопливных элементов является то, что они представляют собой экологически чистые источники электрической энергии. Они работают в нормальных условиях – при температуре и давлении окружающей среды.

Такие технологии, использующие микробные топливные элементы для конвертирования энергии, запасенной в химических связях органических соединений, вызывают в последнее время огромный интерес [3].

В работе показаны возможности микробных биоэлектрохимических технологий очистки сточных вод, содержащих органические вещества, с помощью МТЭ.

В качестве субстратов были выбраны растворы глюкозы, сахарозы и лимонной кислоты, как модели сточных вод от пищевой промышленности. Окисление субстратов проводилось в медиаторной биоэлектрохимической системе «субстрат–медиатор–клетки *Escherichia coli*» на стационарном углеродном электроде [1, 4].

В таблице приведены кинетические данные об изменении концентрации глюкозы в биоэлектрохимической системе в процессе очистки рабочего раствора. Было установлено, что скорость окисления глюкозы со временем снижается с выходом на постоянное значение, которое соответствует значению фонового тока, измеренному ранее, что свидетельствует о почти полной конверсии субстрата.

Скорость реакции анодного окисления глюкозы на стационарном углеродном электроде в рабочем электролите, содержащем клетки *E. coli* и $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора метиленового синего возрастает пропорционально концентрации субстрата, т.е. по субстрату реакция имеет первый порядок.

Таблица

Значения концентрации глюкозы от времени процесса очистки раствора в системе «медиатор-глюкоза-клетки *E. coli*», содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора и 5 мг вл. веса/мл бактериальной суспензии при потенциале +0.40 В в условиях интенсивного перемешивания.

Время, сек	I_{\max} , мКА	C, моль/л
0	1.6	0.024
60	1.0	0.012
900	0.41	0.006
1800	0.28	0.0045
2700	0.27	0.004
3600	0.20	0.003
4500	0.13	0.002

Обработка кинетических данных соответствии с уравнением для реакции первого порядка позволила определить значение константы скорости процесса конверсии глюкозы на медиаторном аноде с помощью клеток *E. coli*. Величина константы скорости составила 0.0214 мин^{-1} . Время полупревращения глюкозы на медиаторном биоаноде с помощью клеток *Escherichia coli* составило 33 мин.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модельная система «медиатор-глюкоза-клетки *Escherichia coli*» работоспособна, позволяет понизить концентрацию глюкозы в рабочем растворе до значения фонового тока, что свидетельствует о почти полной конверсии органического субстрата. Однако при решении практических задач, с целью повышения эффективности очистки стоков от органических веществ необходима оптимизация биоэлектрохимической системы как по концентрации медиатора, так и по концентрации бактериальных клеток, либо концентрация клеток должна быть избыточна.

Литература

1. Казаринов, И.А., Мещерякова, М.О., Карамышева Л.В. Конверсия органических отходов в электрическую энергию с помощью микробных электрохимических технологий. Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, № 4. С. 207-225.
2. Largus, T. A.; Khursheed, K.; Muthanna, H. A. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater // TRENDS in Biotechnology. 2004. vol.22, №. 9, p. 478-485.
3. Logan, E.; Rabaey, K. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies // Science. 2012, vol. 337, p. 686–690.
4. Казаринов, И.А., Игнатова, А.А., Наумова, М.Н. Кинетика электрокаталитического окисления глюкозы клетками бактерий *Escherichia coli* в присутствии экзогенных медиаторов. Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 87.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С ВАРЬИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Е.Е. Мещерякова, М.А. Бровкина, О.И. Чернышова, И.В. Фалина

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

katerina6327095@gmail.com

В настоящее время гетерогенные ионообменные мембраны находят широкое применение в электродиализных процессах для очистки воды, химического синтеза и извлечения ценных компонентов [1]. Известно, что электрическая и геометрическая неоднородность поверхности оказывает значительное влияние на массоперенос в сверхпредельных токовых режимах за счет гетероэлектроконвекции [2]. Варьирование степени дисперсности частиц ионообменной смолы оказывает существенное влияние как на поляризационные, так и транспортно-структурные характеристики гетерогенных мембран. Целью работы является изучение влияния степени дисперсности частиц ионообменной смолы в составе экспериментальных гетерогенных ионообменных мембран на их проводящие и диффузионные свойства для получения мембран с улучшенными свойствами отечественного производства.

В качестве объектов исследования использовалась серия экспериментальных гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 (производство ОАО «Щекиноазот», Россия) с различной степенью дисперсности частиц ионообменной смолы от 72 до <20 мкм. При этом соотношение ионообменная смола/инертное связующее не изменялось. Основу структуры мембраны МК-40 составляет сильнокислотный ионообменник КУ-2, мембраны МА-41 – сильноосновная ионообменная смола АВ-17, а также полиэтилен в качестве инертного связующего и капроновая армирующая сетка. Катионообменные мембраны содержали сульфокислотные фиксированные группы, анионообменные – четвертичные аминогруппы. Экспериментально определены обменная емкость методом смещения равновесия, характеристики пористой структуры мембран методом контактной эталонной порометрии, а также диффузионная проницаемость с использованием непроточной двухкамерной ячейки и удельная электропроводность ртутно-контактным методом исследуемых мембран в растворах хлорида натрия.

Зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности от степени дисперсности частиц ионообменной смолы в растворе хлорида натрия представлены на рисунке 1. Видно, что уменьшение размера частиц ионообменной смолы в составе катионообменных мембран МК-40 не оказывает значительного влияния на обе характеристики. Однако, увеличение степени дисперсности приводит к увеличению проводимости и проницаемости анионообменных мембран МА-41. Наблюдаемые различия, вероятно, обусловлены различной обменной емкостью образцов. Так величина обменной емкости катионообменных мембран больше, чем анионообменных в 2.3 раза, и составляет 1.36 ± 0.03 ммоль/г_{наб. мемб} для МК-40 и 0.59 ± 0.03 ммоль/г_{наб. мемб} для МА-41 соответственно.

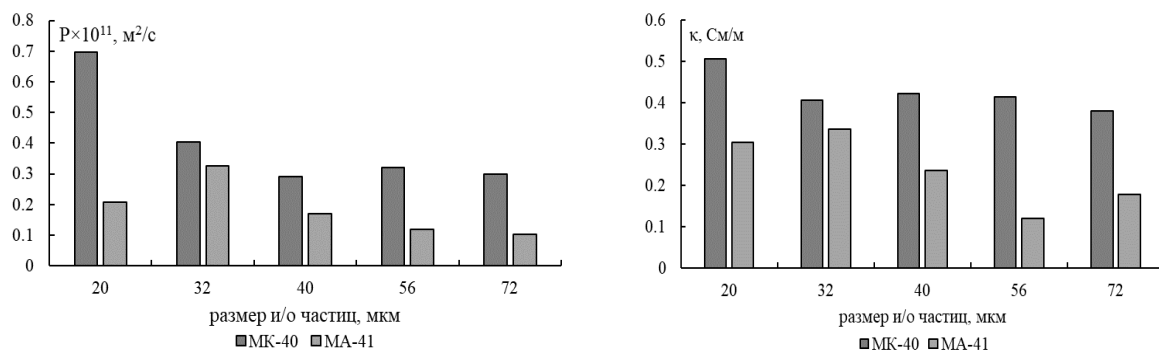


Рисунок 1. Зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран МК-40 и МА-41 от размера частиц ионообменной смолы в 0.1 М растворе хлорида натрия.

На основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности были рассчитаны транспортно-структурные параметры расширенной трехпроводной модели [3], согласно которой ток в мембране переносится по трем параллельным каналам: голь, внутренний равновесный раствор или канал, представляющий собой чередование геля и раствора. Результаты оценки транспортно-структурных параметров показывают, что уменьшение размера частиц ионита приводит к увеличению проводимости гелевой фазы. С увеличением степени дисперсности частиц ионита происходит перераспределение долей тока между гелевым и смешанным каналом с уменьшением вклада переноса по гелю для катионо- и по смешанному каналу для анионообменных мембран. Перенос тока по каналу раствора для обеих серий мембран возрастает с уменьшением размера частиц смолы.

Анализ характеристик пористой структуры показывает, что в структуре гетерогенных мембран имеются также неоднородности с эффективным радиусом более 1000 нм. Это полости, образующиеся между частицами смолы, полиэтилена и армирующей капроновой сеткой при изготовлении мембраны. Именно в этой области порометрической кривой для анионообменных мембран наблюдаются наиболее значимые изменения в пористой структуре. Данный эффект наиболее выражен для образцов с размером частиц ионита менее 20 мкм и указывает на увеличение вклада неселективного переноса ионов через мембрану. В целом варьирование размера частиц ионита в диапазоне 30 – 70 мкм значимого влияния на удельную электропроводность и диффузионную проницаемость не оказывает.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/en/project/21-19-00397/>

Литература

1. L. Bazinet, T.A. Geoffroy. *Membranes*. 10 (2020) 221.
2. E.M. Akberova, V.I. Vasil'eva, V.I. Zabolotsky, L. Novak. *Journal of Membrane Science*. 566 (2018) 317.
3. O.A. Demina, N.A. Kononenko, I.V. Falina. *Membranes and Membrane Technologies*. 4 (2014) 83.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ Fe₂O₃/FeOOH: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Т.А. Молодцова, А.А. Ульянкина, Н.В. Смирнова

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

molodtsovatat@yandex.ru

В настоящее время для замены электрокатализаторов, содержащих благородные металлы, активно ведутся исследования по разработке альтернативных дешевых и высокоактивных материалов с целью более экономически выгодного производства водорода электролизом воды. В свете этого интенсивно используются наноструктуры на основе оксидов/гидроксидов переходных металлов первого ряда (Fe-, Ni- и Co), которые являются потенциальными кандидатами для реакций выделения кислорода и водорода [1]. В данной работе предложен метод электрохимического окисления железных электродов с применением переменного импульсного тока как одностадийный и экологически безопасный способ получения электроактивных материалов на основе окси(гидрокси)дов железа - наноразмерных структур Fe₂O₃/FeOOH. Показано, что замена сильноосновного электролита (2М NaOH) электросинтеза на хлорид натрия, который обладает своими преимуществами (менее вредная и агрессивная среда), позволяет изменять и, таким образом, регулировать физико-химические свойства получаемых наноструктур (оксигидрид)оксидов на основе Fe (рисунок 1). В результате существенно изменяются и функциональные свойства синтезируемых материалов, а именно: электрокаталитическая активность в реакции выделения кислорода и водорода.

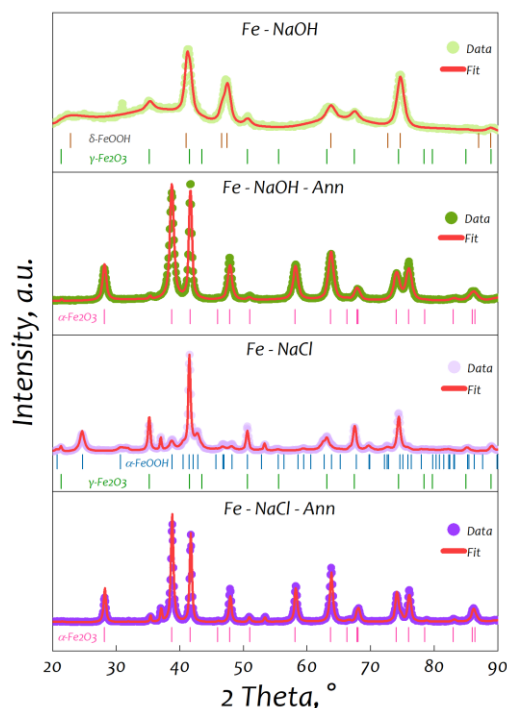


Рис.1 – Рентгенограммы образцов, полученных с использованием переменного импульсного тока

Таким образом, электрохимический метод получения материалов с использованием переменного импульсного тока демонстрирует большие перспективы для разработки высокоэффективных катализаторов многофункционального назначения.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10219.

Литература

1. Huanxin Li, Qiang Zhou, Fuyu Liu, Wenlong Zhang, Zhong Tan, Haihui Zhou, Zhongyuan Huang, Shuqiang Jiao, Yafei Kuang. Biomimetic design of ultrathin edge-riched FeOOH@Carbon nanotubes as high-efficiency electrocatalysts for water splitting // Applied Catalysis B: Environmental. V. 255, 117755.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МА-41 ПОЛИПИРРОЛОМ НА ЕЁ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В.Д. Рулева, М.А. Пономарь, М.В. Порожный, В.В. Никоненко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

v_nikonenko@mail.ru

Модифицирование синтетических ионообменных мембран (ИОМ) дает возможность получать на основе коммерческих образцов мембраны с улучшенными свойствами. Электропроводящие полимеры, например, полипиррол, рассматриваются как перспективные модификаторы, позволяющие усовершенствовать электрохимические и транспортные характеристики ИОМ.

В данной работе приводятся результаты характеристики модифицированной полипирролом коммерческой мембраны МА-41 (ООО «Щекиноазот», Россия) и модифицированного образца МА-41-mod4. Модифицирование проводили выдерживанием мембраны в водном 0.4М растворе пиррола, а затем в 1М FeCl₃ растворе для проведения окислительной полимеризации. В результате модифицирования наблюдается изменение характеристик поверхности ИОМ. На оптических снимках модифицированного образца МА-41-mod4 (рисунок 1) заметно образование полипиррола черного цвета.

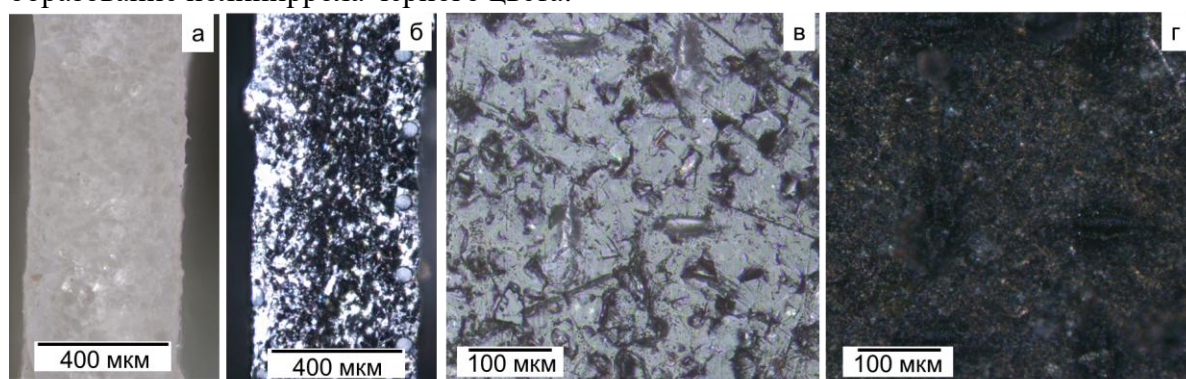


Рисунок 1. Оптическое изображение среза МА-41 (а) и МА-41-mod (б), а также поверхности МА-41 (в) и МА-41-mod4 (г)

Полимеризация пиррола на поверхности мембраны приводит к увеличению параметра Ra, характеризующего шероховатость, с $1,3 \pm 0,1$ до $2,3 \pm 0,2$ мкм. Изменение шероховатости, а также появление дополнительных ионообменных центров в процессе модифицирования приводят к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности. В результате поверхность становится более гидрофильной: контактный угол смачивания, θ [1], уменьшается с $69 \pm 1^\circ$ до $46 \pm 3^\circ$. Удельная электропроводность мембраны МА-41-mod4 выше, чем значение этой характеристики не только для исходной мембраны, но и для гомогенной мембраны Neosepta AMX (производство Astom, Япония), одной из лучших на мировом рынке (рисунок 2а). Диффузионная проницаемость модифицированной мембраны, напротив, является наиболее низкой в сравнении с исследованными мембранами (рисунок 2б). Как результат высокой проницаемости мембраны для противоионов и ее низкой проницаемости для коионов, значения чисел переноса противоионов являются наиболее высокими в сравнении с другими мембранами (рисунок 2в).

Высокие значения транспортных характеристик модифицированной мембраны могут быть объяснены тем, что образующийся в исходной мембране полипиррол заполняет ее мезо- и макропоры мембраны, которые не являются селективными, а также закрывает трещины, образующиеся между полиэтиленом и армирующей сеткой в местах выхода волокон сетки на поверхность мембраны. Однако такие высокие характеристики имеет только свежеприготовленная мембрана. Уже через пять часов воздействия электрического тока на эту мембрану наблюдалось снижение ее электропроводности, что, впрочем, привело лишь к незначительному снижению её селективности (рисунок 2).

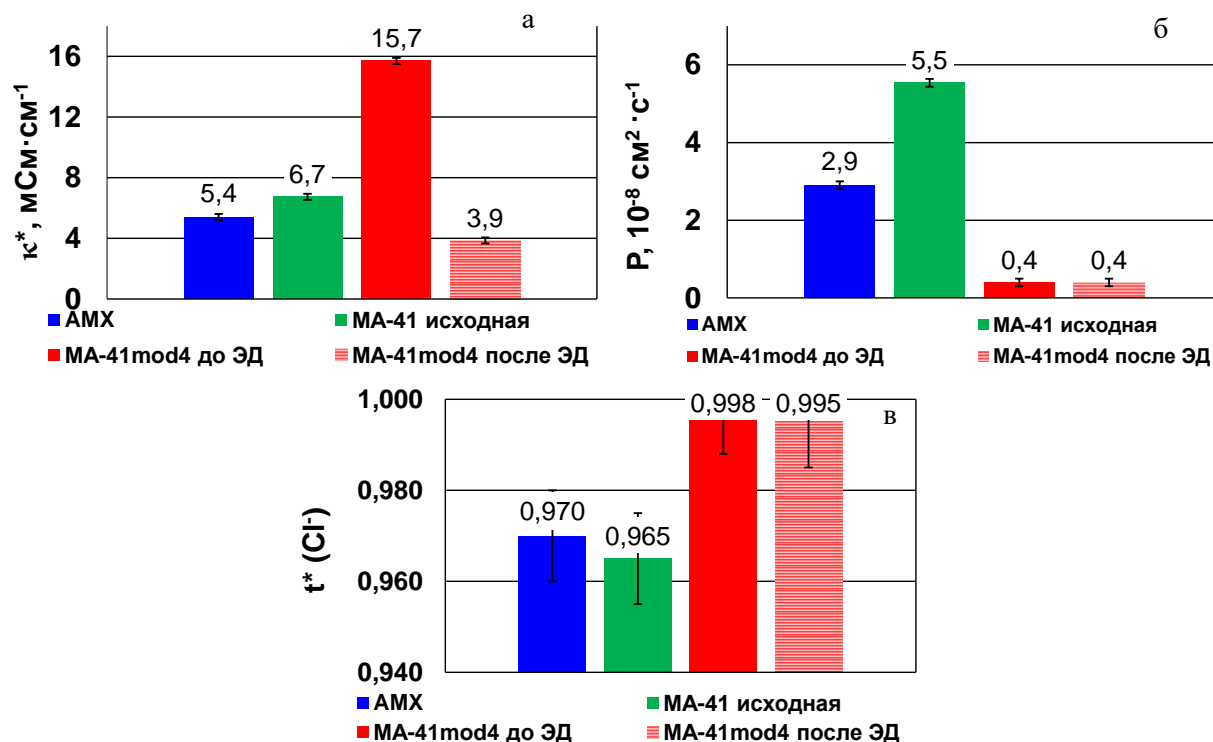


Рисунок 2. Удельная электропроводность (а) и диффузионная проницаемость (б) коммерческих мембран AMX, MA-41 и модифицированного образца MA-41_mod4 до и после эксплуатации при электродиализе (ЭД), а также числа переноса ионов Cl^- в этих мембранах (в). Все характеристики получены в 2,0 М растворе NaCl [2]

Полученные результаты показывают перспективность использования модификатора, подобного полипирролу. Однако способ модифицирования требует совершенствования. Последнее может включать рассмотрение альтернативных способов инициирования окислительной полимеризации и введение допантов в структуру полипиррола.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-49-00009, <https://rscf.ru/project/21-49-00009/>.

Литература

1. Ponomar, M.; Butylskii, D.; Nikonenko, V.; Xu, T.; Pismenskaya, N., Sessile Drop Method: Critical Analysis and Optimization for Measuring the Contact Angle of an Ion-Exchange Membrane Surface // Membranes. 2022. vol. 12. p. 765.
2. Kozmai, A.; Porozhnyy, M.; Ruleva, V.; Gorobchenko, A.; Pismenskaya, N.; Nikonenko, V. // Membranes. 2023. vol. 13. p. 103.

TWO-DIMENSIONAL CHARGE CARRIER RECOMBINATION IN AMORPHOUS POLY- AND OLIGO-THIOPHENES

S.V. Novikov^{1,2}

1 – A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leninsky prosp. 31, Moscow 119071, Russia

2 – National Research University Higher School of Economics, Myasnikskaya Ulitsa 20, Moscow 101000, Russia

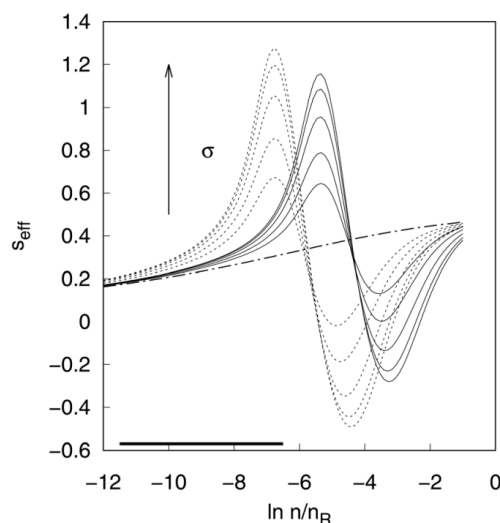
novikov@elchem.ac.ru

Poly- and oligo-thiophenes are popular materials for the use in electronic and optoelectronic organic devices (solar cells, OLEDs etc.) Quite frequently they are synthesized by the electrochemical process involving many stages, one of those could be the electron-hole recombination. It turns out that the charge carrier recombination in thiophene-based materials is a rather peculiar process. Poly- or oligo-thiophenes are prone to the formation of lamellar structures with a huge difference (up to the factor of 100) in the carrier mobility in plane and out of plane [1]; hence, the recombination could be described as the 2D process. Diffusion-controlled 2D recombination demonstrates an unusual kinetics, especially for the case of spatially correlated energetic disorder, ubiquitous in organic materials [2]. Formal kinetics of the recombination for equal density of electrons and holes $n = p$ when the range of density variation is moderate can be approximately described as

$$\frac{dn}{dt} = -Kn^{2+s}$$

and the exponent s is a slowly varying function of n . For the true bimolecular reaction $s = 0$ and for the 2D recombination in high density limit and absence of disorder $s = 1/2$. Deviation of the true kinetics from the ordinary bimolecular one is a fingerprint of the low-dimensional diffusion, where the diffusive flow cannot provide enough substance to sustain a stationary solution; hence, the effective bimolecular rate “constant” depends on n and goes to 0 for the infinite dilution [2].

Effects of the disorder provides additional complications and s_{eff} could even become negative (see Figure for the case of the disorder having the Gaussian correlation function, here n_R is the maximal carrier density with all sites occupied and the bar shows typical experimental density range) with the formal kinetics close to the first order one with $s = -1$. Unusual recombination kinetics in thiophene-based photovoltaic materials is frequently attributed to the microscopic phase segregation, but it could be well described by the 2D recombination in the correlated random landscape.



Effective exponent s_{eff} for the correlation length equals to 5 nm (solid lines) or 10 nm (broken lines). Rms energetic disorder σ varies from 0.05 eV to 0.15 eV.

References

1. H. Sirringhaus et al., Nature 401 (1999) 685.
2. S.V. Novikov, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 1174.

PERFLUOROSULFONIC ACID MEMBRANES FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES

**S.A. Novikova¹, D.Yu. Voropaeva¹, S.A. Li²,
T.L. Kulova², A.B. Yaroslavtsev¹**

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

novikova@igic.ras.ru

Lithium-sulfur (Li-S) batteries promises a much higher capacity compared to common Li-ion batteries (theoretical capacity of Li and S amount to 3860 and 1672 mAh*g⁻¹) [1]. Moreover, sulfur is an abundant, low-cost, and non-toxic element. Unfortunately, a migration of soluble lithium polysulfides between electrodes are still hindering their wide commercial application. Approaches such as inserting a selective separators or supplementary interlayer are used to overcome this problem. Due to the system of pore and channels with the size of several nanometers containing functional groups that determine the transport properties the ion-exchange membranes are considered to be promising materials for various applications. The functional -SO₃⁻ groups allow Li⁺ mobility but prevent transport of negative ions, such as polysulfide anions (S_n²⁻). Conductivity of Nafion-type membranes depends on the degree of solvation and the nature of the sorbed organic solvent [2]. Mixture of dioxolane and dimethoxyethane (DOL-DME) is one of the most successfully employed and most commonly used as a solvent for Li-S batteries [3] due to that ethers do not react with polysulfides, unlike organic carbonates, which are commonly used in lithium-ion batteries [4].

This work represents the study of the swelling, thermal stability, mechanical strength, conductivity and selectivity of Nafion membranes in Li⁺ form intercalated by DOL-DME mixture (Nafion-Li⁺-DOL-DME). The comparative study of the electrochemical properties of Li-S batteries with a liquid electrolyte (1M Li(CF₃SO₂)₂N in DOL-DME) with a polypropylene film (PP) or Nafion-Li⁺-DOL-DME and S/C composites with mesoporous carbon as cathode materials is performed.

The Nafion-117 membranes obtained after solvation by a DOL-DME mixture for 1 day were a film swollen by 14%, with a thickness of ~190 μm. According to IR spectroscopy, the presence of solvents in the membrane is detected by the characteristic bending vibrations of the C-H bands in the frequency range of 3000 - 2800 cm⁻¹ and by the stretching vibrations of the C-O-C band with a maximum at 865 cm⁻¹.

In the XRD patterns of the dry lithiated Nafion-117 and the membrane solvated by DOL-DME there are two broad signals centered at 2 Θ ~ 17.5° and ~ 39.9° corresponding to d-spacings of about 0.51 and 0.23 nm. The first broad signal corresponds to the diffraction from the (100) plane of polytetrafluoroethylene (PTFE) with CF₂-CF₂ chains. The structure of the discussed PTFE chains in Nafion-type polymers is analogical to the PTFE where d-spacings decrease slightly with the equivalent weight increase and approaches the value for PTFE (0.49 nm). The secondary broad peak is associated with the intrachain distances from overlapped peaks from amorphous and crystalline phases. The fraction of the crystalline state X_{cr} in Nafion-117 is found to be approximately 26 %. While X_{cr} is about ~22 % for a membrane solvated by DOL-DME.

The solvation degree of the obtained membranes practically did not change regardless of the number of days the membrane was in contact with DOL-DME and amounted to 1.9 solvent molecules per membrane sulfo-group. It should be noted that despite comparable solvent uptake, the ionic conductivity of the membranes solvated for 1 and 5 days differs by 6 times (0.78×10⁻⁷, and 4.4×10⁻⁷ S·cm⁻¹, correspondingly). With further Nafion-Li⁺ membrane treatment in the DOL-DME mixture, the conductivity changes within the error of determination. The data obtained is unusual. According to previously published data, an increase in membrane conductivity correlates with an increase in the degree of solvation [2].

However, in this case the conductivity increase is observed at the constant solvent uptake and the charge carriers concentration that can be explained by the increase in the mobility of polymer chains when kept in an organic solvent.

The obtained solvated membrane shows high values of Young's modulus (38 ± 4 MPa), tensile stress (9 ± 1 MPa), and elongation on break ($234 \pm 15\%$), indicating robust network of polymer matrix.

The DSC curve of the Nafion-Li⁺-DOL-DME shows one broad endothermic peak above 50°C accompanied by the mass loss due to the evaporation of part of the solvent. Furthermore, there is a bend in the low temperature region beginning at -55°C. We assumed that it corresponds to the glass transition of the Nafion non-ionic matrix.

The dependences of the ionic conductivity of the investigated samples on temperature follows the Arrhenius law and are linear in the $\log \sigma T - 1000/T$ coordinates that indicates no phase transitions in the temperature range under consideration (0-50°C). After aging for 14 days the ionic conductivity is $4.1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (room temperature). The value of the activation energy of conductivity is 34 ± 1 kJ/mol.

The Li⁺ transference number (T_{Li^+}) was found to be 0.95. That indicates that Li⁺ only are carried through the membrane while the $-\text{SO}_3^-$ fixed on the polymer matrix are immobile.

CV measurements for Li-S battery cells with PP separator were carried out within a 1.4–3 V potential range. One broad oxidation wave at ~2.4 V and two cathodic peaks at ~2.3 and ~2.0 V result from the electrochemical conversion of elemental sulfur and lithium polysulfides that is typical for Li-S batteries [3]. The first cycle discharge capacities of S/C composite amount to $730 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. During cycling the discharge capacity values decreased rapidly. The discharge capacity was $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ on the 10th cycle (0.1 mV s^{-1}). The decrease of capacities resulting most likely from the dissolution of polysulfides and their transfer to the opposite electrode. CV measurements for Li-S cells with Nafion-Li⁺-DOL-DME instead of PP separator were performed within a 0.5–3.5 V potential range. The CV curves of the cell with a membrane are different compared with the cell with a PP separator. There are one broad anodic wave at ~3 V and two broad cathodic waves at ~2.1 and ~1.4 V. The peak currents are lower due to the worse kinetics of the battery. The main reason is too high membrane resistance due to its relatively low conductivity and large thickness.

Discharge capacity, calculated from CV for the cell with Nafion-Li⁺-DOL-DME at the first cycle is $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. With 10 cycles, no significant changes in peak intensity and potential were observed, that indicates more electrochemical stability of the Li-S cell with the use of membrane. The discharge capacity of S/C in the cell with Nafion-Li⁺-DOL-DME reduced to $365 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 10 cycles and to $290 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 40 cycles.

The obtained values of capacity are much lower compared to the theoretical capacity of sulfur. This may be due to the high values of the membrane resistance, both due to low conductivity and large thickness of Nafion-117. However, it should be noted that there was a much more stable operation of cells with a membrane compared to a cell with a similar cathode with a PP separator. Thus, the capacity drop of the cell with the PP separator is 78 % by the 10th cycle. While a cell with a membrane retains relatively stable capacities when cycling for 40 cycles. The drop in the capacity of the cell with the Nafion-Li⁺-DOL-DME membrane is ~19 % per 10 cycles. Coulombic efficiency is about 86 % (average per first 10 cycles). At following 30 cycles the Coulombic efficiency is closed to 100 %.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project 23-19-00642)

References

1. Voropaeva, D.Y.; Safronova E.Y.; Novikova S.A.; Yaroslavtsev A.B. Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries. // *Mendeleev Commun.* 2022. vol. 32, p. 287-297.
2. Voropaeva, D.Y.; Novikova S.A.; Yaroslavtsev A.B. Polymer electrolytes for metal-ion batteries. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. vol. 89, p. 1132-1155.
3. Yu, X.W.; Manthiram A. A progress report on metal-sulfur batteries. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. vol. 30, 2004084.
4. Gao, J.; Lowe M.A.; Kiya Y.; Abruña H.D. Effects of liquid electrolytes on the charge-discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: Electrochemical and in-situ x-ray absorption spectroscopic studies. // *J. Phys. Chem. C.* 2011, vol. 115, p. 25132–25137.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ САЛЕНОВОГО ТИПА $\text{POLY}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSALEN})]_n$ И АНАЛИЗ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ю.В. Новосёлова, О.В. Левин, Д.А. Лукьянов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

julivit.n@yandex.ru

Полимеры на основе координационных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа ($[\text{M}(\text{Schiff})]$) являются перспективными материалами для создания энергозапасующих, сенсорных и оптоэлектронных устройств, а также фото- и электрокаталитических систем благодаря их достаточной химической стабильности и электропроводности. В настоящее время получение полимеров на основе комплексов саленового типа в основном проводится методом электрохимической полимеризации. Этот метод приводит к образованию достаточно прочных, но сравнительно тонких (1-5 мкм) покрытий на поверхности электрода, что, в свою очередь, создаёт определённые препятствия для масштабирования в условиях промышленных производств.

В качестве альтернативного подхода может быть использован метод химической полимеризации, позволяющий получать полимер с высоким количественным выходом и минимизировать затраты энергии на проведение производственного процесса (рис. 1). Несмотря на это на сегодняшний день отсутствует подтверждение идентичности электрохимических свойств полимеров саленового типа, полученных методами химической и электрохимической полимеризации. Для решения этой задачи необходима разработка и оптимизация синтетических подходов, и технологических процессов нанесения полимеров на проводящие подложки, с последующей проверкой свойств полученных покрытий.

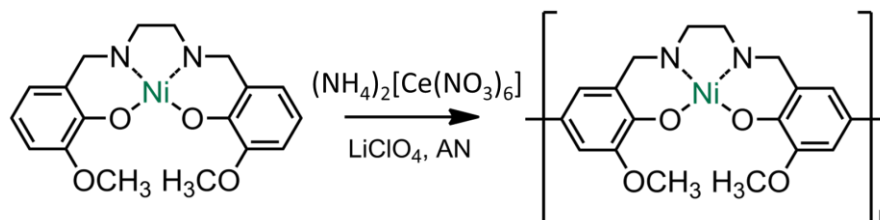


Рисунок 1. Синтез $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]_n$ методом химической полимеризации.

В работе представлены два метода получения полимеров на основе комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ с использованием химической и электрохимической полимеризации. Выявлены основные структурные факторы, влияющие на их электрохимические свойства.

Научные исследования частично выполнялись в центрах физических методов исследования поверхности, нанотехнологий, магнитного резонанса, оптических и лазерных методов исследования вещества Научного парка СПбГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №22-43-04414).

МЕТОД ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗАДЕРЖКИ РОСТА ПЛОДА

Ю.А. Филимонова^{1,2}, В.И. Парфенюк¹, С.М. Кузьмин¹, С.Б. Назаров²

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

² *Ивановский научно-исследовательский институт материнства и детства имени В.Н. Городкова Минздрава России, Иваново, Россия*

yaf@isc-ras.ru

В настоящее время задержка роста плода (ЗРП) является одной из важнейших проблем современного акушерства, согласно нескольким источникам, частота ЗРП в России составляет 5-18% [1]. Известно, что ЗРП ассоциирована с ростом заболеваемости и смертности новорожденных и имеет непосредственную связь с такими перинатальными осложнениями, как преждевременные роды, антенатальная гибель плода, детский церебральный паралич, смерть в неонатальном периоде, а также такими патологическими состояниями в старшем возрасте, как ожирение, артериальная гипертензия, сахарный диабет II типа.

Ведущим методом диагностики задержки роста плода является ультразвуковая диагностика, которая основана на сопоставлении фетометрических показателей, полученных в результате исследования, с нормативными показателями для данного срока беременности. Известно, что универсальное ультразвуковое исследование в третьем триместре выявляет менее двух третей новорожденных с задержкой роста, причем уровень выявления еще ниже, если полагаться только на клиническое подозрение [2]. Современные биомедицинские исследования активно проводят изучение новых аналитических подходов, включая диагностику заболеваний путем обнаружения и определения биомаркеров в крови, что имеет наибольшую прогностическую ценность [3]. Одним из перспективных для этой цели методов анализа являются электрохимические, а в частности циклическая вольтамперометрия (ЦВА), которая является перспективным для применения в медицине и смежных с ней областях, а именно при: оценке качества лекарств в фармацевтике, определении содержания фенолов и антиоксидантов в продуктах питания и вине, оценке антиоксидантного статуса в биологических системах

В рамках данного исследования была изучена возможность применения метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) для определения биомаркеров различной природы в плазме крови беременных женщин с задержкой роста плода. Забор крови осуществляли путем венопункции в вакуумные пробирки с антикоагулянтом гепарином лития. Материалом исследования являлась плазма крови, которую получали центрифугированием при 1500 об/мин в течение 15 минут. Объем образца плазмы крови для измерения составлял 2 мл.

Электрохимические измерения проводили в режиме циклической развёртки потенциала со скоростью 100 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0 до 1300 мВ при в кварцевой кювете. Платиновый электрод использовали в качестве рабочего, Ag/Ag⁺ служил электродом сравнения, в качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку. Перед каждым измерением платиновый электрод подвергался предварительной обработке в том же диапазоне потенциалов в растворе фонового электролита (0,15 М NaCl).

Как показали наши исследования, в плазме крови на ЦВА-кривых (Рис. 1) наблюдалось две волны окисления в области потенциалов ~600 и ~900 мВ. Согласно

литературным данным, указанные волны отвечают процессам электроокисления низкомолекулярных антиоксидантов, находящихся в плазме крови. Первая волна электроокисления, вероятно, вызвана комбинацией аскорбиновой и мочевой кислот. Вторая волна, возможно, связана с электроокислением липоевой кислоты и других антиоксидантов, таких как карнозин, цистеин, токоферол, мелатонин и др., но эти данные еще требуют уточнения.

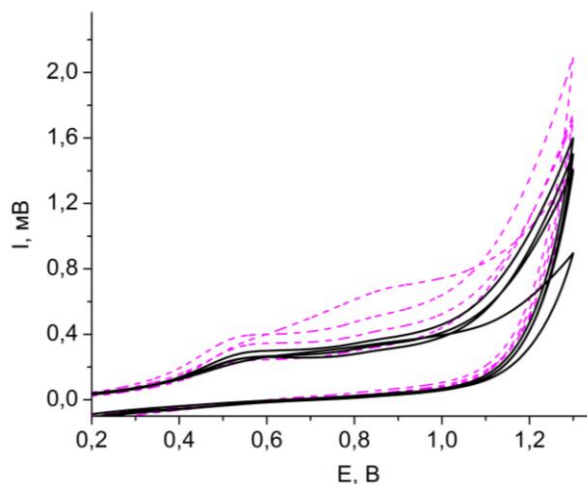


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы плазмы крови: женщин, беременность которых протекала без физиологических осложнений (сплошная линия) и пациентов с задержкой роста плода (пунктирная линия)

Таким образом, внедрение электрохимических методов анализа для оценки состояния пациентов с различными патологическими состояниями является перспективным направлением в медицине, вследствие их простоты, чувствительности и относительно невысокой стоимости. При этом комплексное использование электрохимических методов оценки баланса про- и антиоксидантов является актуальной задачей и позволит получать больше информации для прогнозирования состояния с целью повышения качества лечения.

Литература

1. Долгушина, В.Ф., Вереина, Н.К., Фартунина, Ю.В., Надвикова, Т.В. Задержка роста плода: всегда ли гипотрофия новорожденного?. Практическая медицина. 2020. Т. 18(2). С. 28-34.
2. Diksha, P., Permezel, M., Pritchard, N. Why we miss fetal growth restriction: Identification of risk factors for severely growth-restricted fetuses remaining undelivered by 40 weeks gestation. *Aust N Z J Obstet Gynaecol.* 2018. vol. 58, p. 674-680.
3. Дегтярёва, Е.А., Захарова, О.А., Куфа, М.А., Кантемирова, М.Г. Уроки предсказания прогнозирования, профилактика и ранняя диагностика задержки роста плода. Обзор методов с акцентом на мировые рекомендации. *StatusPraesens.* Гинекология, акушерство, бесплодный брак. 2019. Т. 1, С. 45-52.
4. Wang, H.-W., Bringans, C., Hickey, A.J.R., Windsor, J.A., Kilmartin, P.A., Phillips, A.R.J. Cyclic voltammetry in biological samples: a systematic review of methods and techniques applicable to clinical settings. *Signals.* 2021. vol. 2, p. 138-158.

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИПОРФИРИНЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

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

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

vip@isc-ras.ru

Способность порфиринов участвовать в окислительно-восстановительных процессах определила возможность их использования в качестве катализаторов многих реакций, в частности - катодного восстановления молекулярного кислорода. Реакция электровосстановления кислорода является важным электрохимическим процессом, протекающим в устройствах преобразования и хранения энергии, таких как топливные элементы и металл-воздушные батареи [1, 2]. Обычно в качестве катализаторов реакции электровосстановления кислорода используют металлы платиновой группы, однако их высокая стоимость и дефицитность являются препятствиями для широкомасштабного применения в энергетике [3, 4]. Актуальной задачей научных исследований является поиск эффективных неплатиновых катализаторов реакции электровосстановления кислорода.

В настоящей работе методом электрохимической полимеризации получены полипорфириновые пленки на основе Fe- и Mn-металлокомплексов тетра-пиридил-замещенного порфирина: поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфин (поли-FeClT(4-Py)P) и поли-Mn(III)Ac-5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфин (поли-MnAcT(4-Py)P), а также композитные пленки на основе их смеси. Исследована морфология поверхности осажденных полипорфириновых пленок (рис. 2) и изучена их каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода.

Электрополимеризация порфиринов проводилась из раствора в дихлорметане методом циклической вольтамперометрии в области положительных значений потенциала (рис. 1). По результатам электронной спектроскопии для всех полученных пленок наблюдается сохранение характерного порфиринового пика Core, что свидетельствует о сохранении π -сопряженной порфириновой платформы порфиринов в пленках. Спектр композита на основе двух металлокомплексов близок по интенсивности и форме к спектру поли-FeClT(4-Py)P, что может быть объяснено более высокой концентрацией Fe-комплексов по сравнению с концентрацией Mn-комплексов в композите.

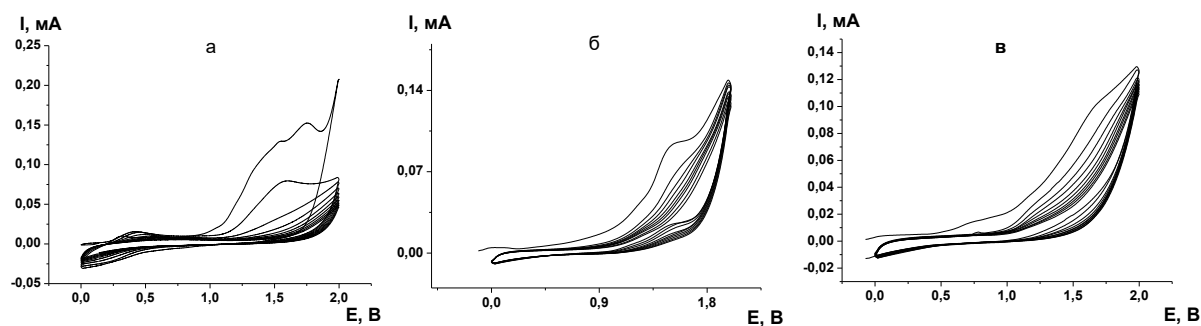


Рис. 1. ЦВА электроосаждения пленок: поли- FeClT(4-Py)P (а), поли-MnAcT(4-Py)P (б), 3 - композита на основе поли-(FeClT(4-Py)P + поли-MnAcT(4-Py)P) (в) из раствора в дихлорметане. Представлены циклы с 1 по 10-й.

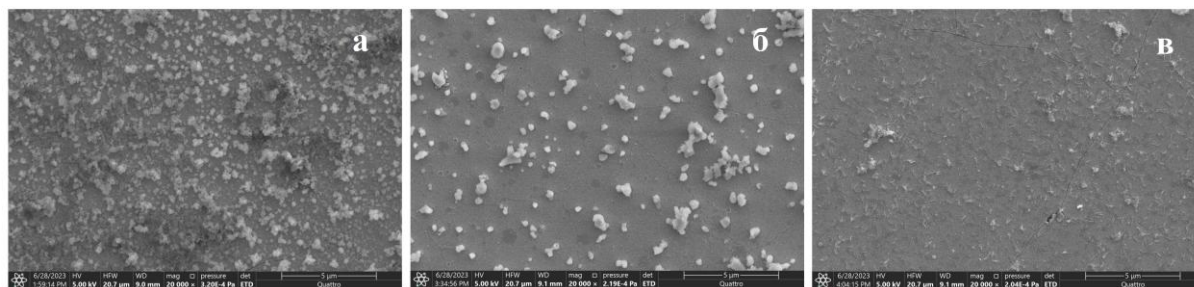


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности полипорфириновых пленок: а – поли-FeCl(4-Пу)P, б – поли-MnAcT(4-Пу)P, в – поли-(MnAcT(4-Пу)P + FeCl(4-Пу)P).

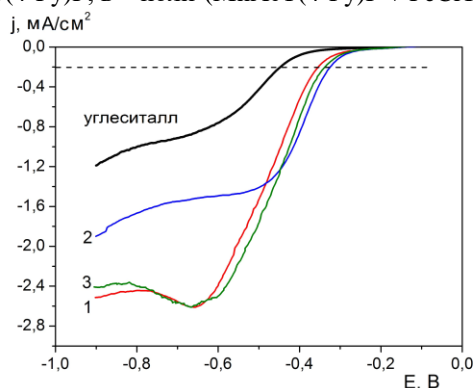


Рис. 3. ЛВА электровосстановления кислорода на углеситалле и полипорфириновых пленках: поли-FeCl(4-Пу)P (1), поли-MnAcT(4-Пу)P (2), поли-(MnAcT(4-Пу)P + FeCl(4-Пу)P) (3).

Электрокаталитические характеристики полученных пленок определены в процессе электровосстановления кислорода в щелочной среде (рис. 3). Смещение волны тока в сторону положительных потенциалов свидетельствует о меньших энергетических затратах в процессе электровосстановления кислорода на полипорфириновых пленках по сравнению с углеситаллом и о наличии электрокаталитического эффекта. При использовании композитной пленки процесс восстановления молекулярного кислорода протекает по четырехэлектронному механизму (восстановление до воды), тогда как при использовании полипорфиринов на основе индивидуальных порфиринов происходит восстановление кислорода до пероксида. Данный факт является значимым при использовании пленок в качестве электрокатализаторов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00868.

Литература

1. Yuan, R.; Wei, Y.; Xue, Z.; Wang, A.; Zhang, J.; Xu, H.; Zhao, L. Effects of support material and electrolyte on a triphenylamine substituted cobalt porphyrin catalytic oxygen reduction reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. vol. 665. p. 131214.
2. Bao, F.; Hu, C.; Huang, Y.; Liu, H.; Zhu, T.; Cong, G.; Yu, J.; Zhu, C.; Xu, J.; Ji, M. Co nanoparticles/N-doped carbon nanotubes: facile synthesis by taking Co-based complexes as precursors and electrocatalysis on oxygen reduction reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. vol. 653. p. 129912.
3. Dey, S.; Mondal, B.; Chatterjee, S.; Rana, A.; Amanullah, S.; Dey, A. Molecular electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nat. Rev. Chem*. 2017. vol. 1. p. 0098.
4. Chen, W.; Cao, J.; Fu, W.; Zhang, J.; Qian, G.; Yang, J.; Chen, D.; Zhou, X.; Yuan, W.; Duan, X. Molecular-Level Insights into the Notorious CO Poisoning of Platinum Catalyst. *Angew. Chem*. 2022. vol. 134. p. e2022001.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПМО-СЕНСОРОВ

Ю.А. Перфилова, Я.Р. Абдуллин, А.А. Мухамедьянова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

julijajarkaeva05@gmail.com

Определение антибиотиков является одной из важных практических задач аналитической химии в связи с их широким применением и, как следствие, широкой распространенностью в окружающей среде и пищевых продуктах. В последнее время активно внедряются и применяются электрохимические методы, в частности вольтамперометрия, для определения и распознавания лекарственных соединений, в частности антибиотиков. В этом случае перспективны вольтамперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО).

ПМО, или молекулярно импринтированные полимеры, представляют собой синтетические аналоги природных биологических систем типа антитело-антиген или фермент-субстрат. При этом ПМО могут обладать специфичностью и селективностью на уровне биологических рецепторов, но с такими преимуществами как физическая прочность, надежность, инертность к различным химическим веществам, стабильность, а также длительность хранения в условиях окружающей среды и низкая стоимость. При создании сенсоров на основе ПМО обычно используется классический метод, который заключается в полимеризации (химической, электрохимической, фотополимеризации) молекул мономера в присутствии темплата с его последующим вымыванием из образовавшегося полимера, оставляя полости, комплементарные темплату по размеру, форме и молекулярным взаимодействиям. Также существуют и другие методы получения ПМО, например, метод инверсии фаз (ИФ) (phase inversion), который заключается в применении готовых полимеров, которые осаждают на поверхность рабочего электрода из раствора в присутствии темплата испарением растворителя из полимера в процессе нагревания.

В докладе представлена обширная информация о применяемых в определении антибиотиков вольтамперометрических сенсорах на основе ПМО. Приведены также результаты применения ПМО на основе электрополимеризованных полианилина и поли(2-метокси-анилина) [1], а также полученных методом инверсии фаз полиариленфталидов, при изготовлении сенсоров для распознавания и определения амоксициллина, кларитромицина и линкомицина [2], особенности изготовления. Также приведены морфология сенсорной поверхности, электрохимические и аналитические характеристики сенсоров.

Литература

1. Yarkaeva, Y., Maistrenko, V., Dymova, D., Zagitova, L., Nazyrov, M. Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 433, 141222.
2. Yarkaeva, Y.A., Dymova, D.A., Nazyrov, M.I., Zagitova, L.R., Maistrenko, V.N. Voltammetric sensor based on molecular imprinted polymer for lincomycin detection // *Chim. Techno Acta*. 2023. Vol. 10(2), 202310210.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОТИАЗИНА И ПОЛИФЕНОКСАЗИНА

**Е.Ю. Писаревская¹, С.Ж. Озкан², В.А. Петров², О.Н. Ефимов³,
Г.П. Карпачёва²**

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Москва, Российская Федерация

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Российская Федерация

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

elena_pisarevska@bk.ru

Получены новые электродные редокс-активные покрытия на основе незамещенных полулестничных полимеров - полифенотиазина (ПФТА) и полифеноксазина (ПФОЗ). Покрытия представляли собой как индивидуальные полимеры, так и их композиты с углеродными наноматериалами (УНМ) – восстановленным оксидом графена (ВОГ), одностенными и многостенными углеродными нанотрубками (ОУНТ и МУНТ). Синтез ПФТА и ПФОЗ проводили окислительной межфазной полимеризацией мономеров, в качестве окислителя использовали персульфат аммония. Композиты с УНМ получали при добавлении их в раствор полимера в ДМФА. Методами ЦВА изучено электрохимическое поведение электродных покрытий, созданных как на основе самого полимера, так и его композитов с УНМ, для чего соответствующие суспензии со спиртом или с ДМФА наносились капельно на планарный электрод (SPCE). Обнаружено, что все образцы проявляют электроактивность в 1М серной кислоте. Показано, что введение углеродных наноматериалов приводит к увеличению обратимости электродных процессов, что связано с образованием наноуглеродного токопроводящего каркаса в композите с высокоразвитой поверхностью, наполненного тонкими слоями полимера. Изучены электронные спектры ПФТА, ПФОЗ и их композитов, нанесенных на проводящие стекла с напыленным SnO₂. Спектры регистрировали в том числе in-situ в электрохимической ячейке при изменении потенциала рабочего электрода. На SnO₂ покрытия наносили из суспензий в ДМФА. Для композита ПФТА-ВОГ обнаружено влияние потенциала на электронные спектры поглощения.

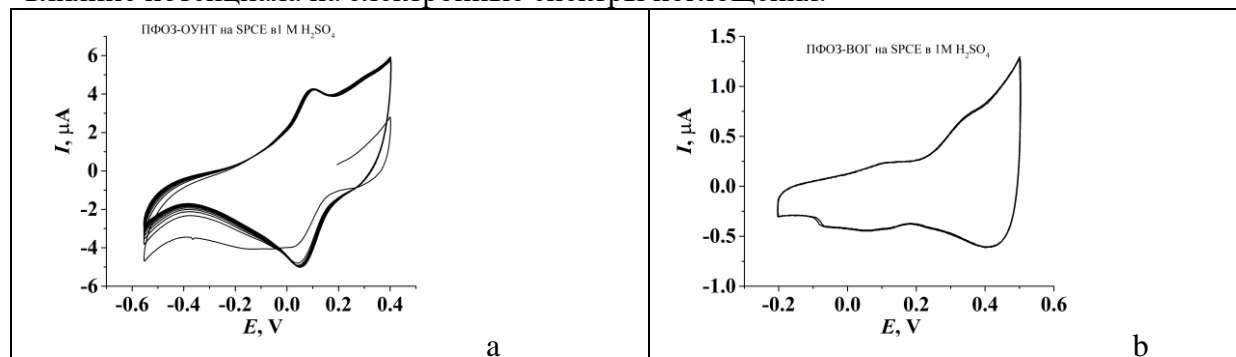


Рис.1. ЦВА композитов ПФОЗ с ОУНТ (а) и ВОГ (б) в 1 М H₂SO₄. Электрод сравнения Ag/AgCl.

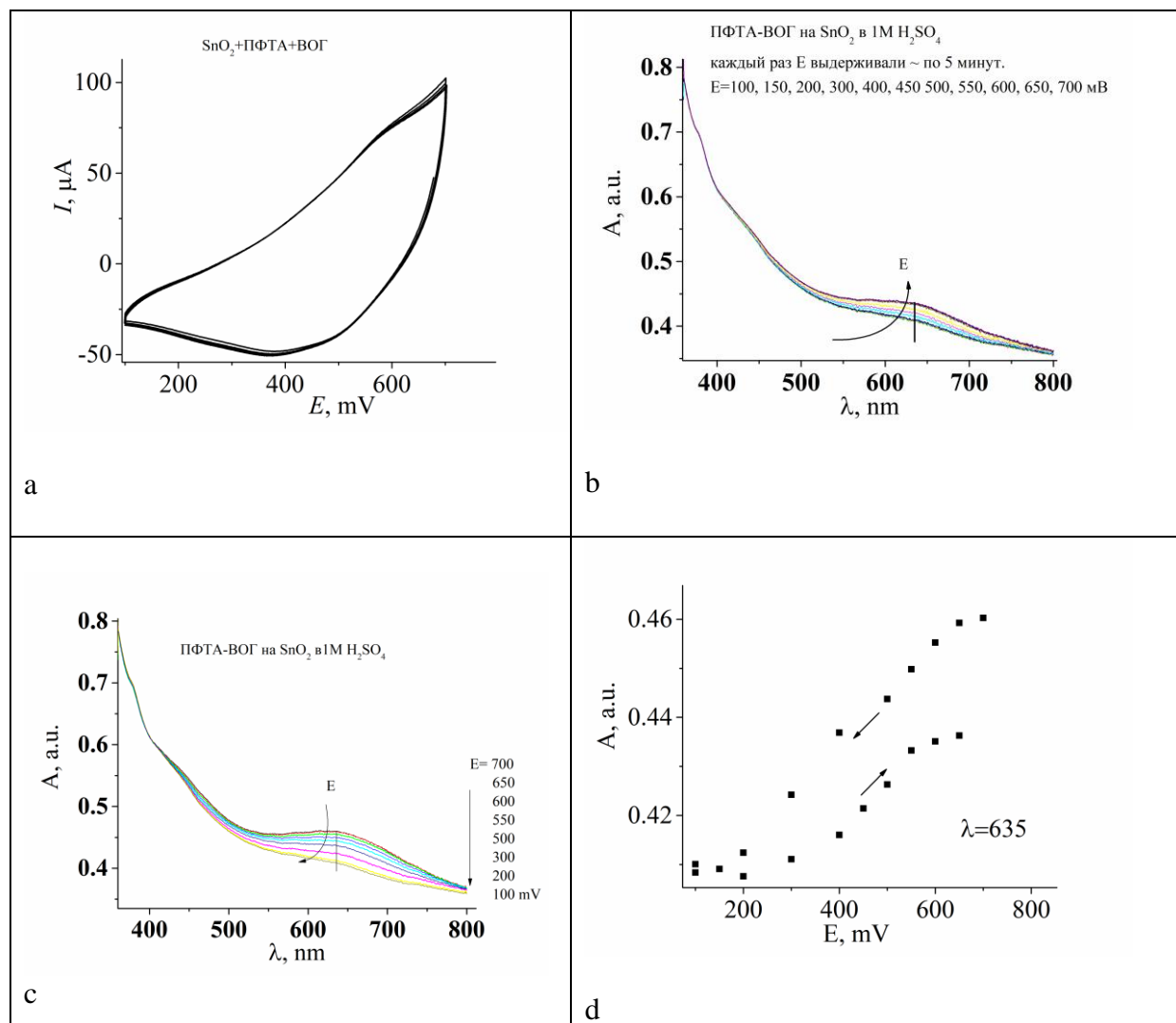


Рис.2. ЦВА композита ПФТА-ВОГ на стекле, покрытом SnO₂ (а); его электронные спектры поглощения в 1 М Н₂SO₄ при ступенчатом переключении E в анодную (b) и в катодную (c) стороны; зависимость A_{max} от E .

Литература

1. Karyakin, A. A.; Vagin, M. Yu.; Ozkan, S. Zh. and Karpachova, G. P. Thermodynamics of Ion Transfer Across the Liquid/Liquid Interface at a Solid Electrode Shielded with a Thin Layer of Organic Solvent // *J. Phys. Chem.* 2004. vol. B 108, p. 11591-11595.
2. Ozkan, S. Zh.; Tkachenko,; Efimov, O. N.; Karpacheva, G. P.; Nikolaeva, G. V.; Kostev, A. I.; Dremova, N. N.; Kabachkov, E. N. Advanced Electrode Coatings Based on Poly-N-Phenylanthranilic Acid Composites with Reduced Graphene Oxide for Supercapacitors // *Polymers.* 2023. vol. 15, p. 1896.3. Pisarevskaya, E. Yu.; Ozkan, S. Zh.; Petrov, V. A.; Efimov, O. N.; Karpacheva, G. P. Electrochemical Behavior of Electrode Composite Coatings Based on Polyphenothiazine and Carbon Nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics.* Under review.

АЛМАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ-КОМПАКТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ: АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.В. Плесков¹, М.Д. Кротова¹, Е.А. Екимов²

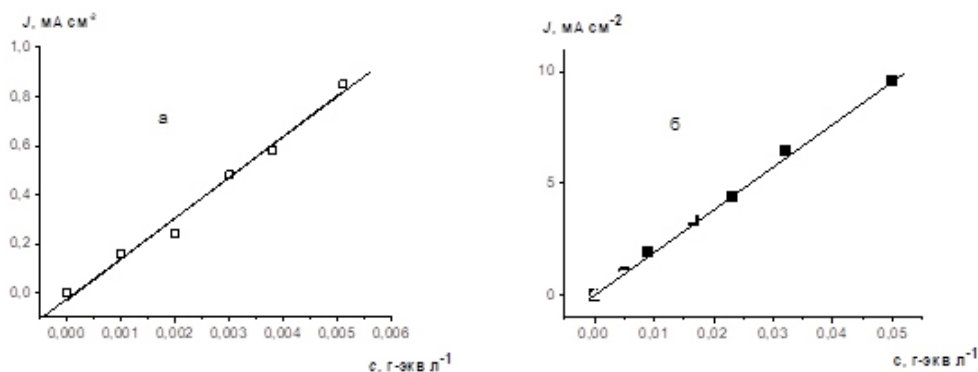
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Москва, Троицк, Россия

pleskov33@mail.ru

Алмазные электроды-компакты с предельно высоким уровнем легирования бором и с добавками платины, полученные при давлении 8—9 ГПа и температурах ~2500 К из ростовых смесей В–С, Pt–С и Pt–С–В, обладают высокой электроактивностью в реакции анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты (весьма употребительного умягчителя воды и, соответственно, её распространенного загрязнителя). Известно, что электроактивность алмаза возрастает с ростом их объемной электропроводности. Имея в виду эту тенденцию, мы приготовили алмазные электроды с чрезвычайно высоким (близким к предельному) уровнем легирования бором. Преимущество алмазных компактов перед традиционными CVD-алмазными тонкопленочными электродами заключается в том, что первые позволяют достичь гораздо более высокого уровня легирования бором (~4 ат %). Другой подход, который мы использовали для того, чтобы придать алмазным компактам большую электроактивность, это добавка каталитически активного металла, платины, в объем алмаза в ходе роста. Каталитические включения Pt, выходящие на поверхность алмаза, как можно ожидать, будут устойчивы в ходе электролиза.

На обоих типах электродов ток окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты является линейной функцией её концентрации в диапазоне 0.001–0.05 г-экв/л (рисунок).



Калибровочные кривые для сильно легированного компакта с концентрацией бора 3–4%, снятые в области (а) малых и (б) более высоких концентраций этилендиаминтетрауксусной кислоты в 1 М растворе KCl.

Средняя чувствительность составляет 188 (мА л)/(г-экв см²). Данная система может быть основой для разработки электроаналитического метода определения этилендиаминтетрауксусной кислоты [1].

Литература

1. Ю.В. Плесков, М.Д. Кротова, Е.А. Екимов, Алмазные электроды-компакты с повышенной электроактивностью: анодное окисление этилендиаминтетрауксусной кислоты, *Электрохимия*, 2023. Т. 59. № 9.

СРАВНЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СРЕДАХ ВОДЫ И АЦЕТОНИТРИЛА

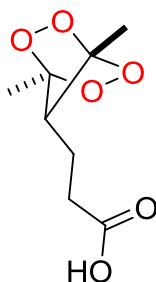
М.В. Поляков¹, М.Д. Веденяпина¹, А.М. Скундин²

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

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

SatPolyak@yandex.ru

Исследование электрохимического поведения пероксидов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) описано в литературе. Подобные исследования проводились для решения двух различных задач: оценка потенциальной биологической активности пероксида [1] или изучение механизма гомолитического разрыва O–O связи [2,3]. Тем не менее, стоит отметить, что при исследовании электрохимического поведения пероксидов в неводных средах использовался практически всегда стеклоуглеродный электрод в качестве рабочего [2,3], а при таких же исследованиях в водной среде использовались металлы платиновой группы [4,5]. Таким образом, электрохимическое поведение электродов из благородных металлов с присутствием органических пероксидов в неводных средах в сущности не исследовано, как и возможное влияние природы различных металлов на процессы электрохимического восстановления и окисления в зависимости от среды.



1. Строение изученного 1,2,4,5-тетраоксана

В настоящей работе изучено поведение мостикового 1,2,4,5-тетраоксана (1) на гладком золотом электроде в среде воды и в среде ацетонитрила. Установлено, что в зависимости от среды процессы электровосстановления и электроокисления отличаются: для восстановления субстрата 1 в водной среде требуется 4 электрона, в то время как в среде ацетонитрила необходимо 2 электрона; окисление в водной среде практически не выражено, в ацетонитриле, напротив, окислительный процесс выражен значительно.

Литература

1. H. L. Jiang; K. X. Chen, Y. Tang, J. Z. Chen, Y. Li; Q. M. Wang, R. Y. Ji, Q. K. Zhuang, Theoretical and cyclic voltammetry studies on antimalarial mechanism of artemisinin (Qinghaosu) derivatives // *Ind. J. Chem. Sect. B*. 1997. vol 36B, p 154-160
2. D. C. Magri, M. S. Workentin, A radical-anion chain mechanism following dissociative electron transfer reduction of the model prostaglandin endoperoxide, 1,4-diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.1]heptane // *Org. Biomol. Chem*. 2008. vol 6, no 18, p 3354.

3. D. C. Magri, M. S. Workentin, Dissociative Electron Transfer to Diphenyl-Substituted Bicyclic Endoperoxides: The Effect of Molecular Structure on the Reactivity of Distonic Radical Anions and Determination of Thermochemical Parameters // *Molecules*. 2014. vol. 19, no 8, p. 11999.
4. М. Д. Веденяпина, А. М. Скундин, В. А. Виль, М. М. Казакова, Я. А. Барсегян, Электрохимическое поведение золота в водном растворе спироциклопентил малонил пероксида // *Журн. Физ. Хим.* 2021. Т. 95, С. 147; [M. D. Vedenyapina, A. M. Skundin, V.A. Vil', M. M. Kazakova, Y. A. Barseghyan, Electrochemical Behavior of Gold in Aqueous Solutions of Spirocyclopentyl Malonyl Peroxide // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. vol 95, p. 213]
5. М. Д. Веденяпина, В. А. Виль, А. О. Терентьев, А. А. Веденяпин, Электрохимическое поведение фталоилпероксида в водной среде // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2017. Т. 66, С. 2044; [M. D. Vedenyapina, V. A. Vil', A. O. Terent'ev, A. A. Vedenyapin, Electrochemical behavior of phtaloyl peroxide in aqueous media // *Russ. Chem. Bull.* 2017. vol 66, p 2044]

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Н.В. Похвищева¹, А.В. Иевлев², М.А. Пешкова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики, г. Санкт-Петербург, Россия

n.v.pokhvishcheva@gmail.com

В настоящее время наблюдается рост интереса к ионным жидкостям (ИЖ) благодаря их уникальным характеристикам, таким как низкая летучесть, термическая стабильность и возможность настройки их свойств. Хорошие сольватационные параметры, высокая ионная проводимость, сравнительно низкая токсичность, широкое окно потенциалов и электрохимическая стабильность делают ИЖ многообещающими органическими растворителями для изучения электрохимических процессов. Кроме того, благодаря своим пластифицирующим и ионообменным свойствам они подходят для использования в полимерных потенциометрических и оптических сенсорах.

ИЖ могут выступать в качестве умеренно липофильного мембранного электролита, что, как было показано, необходимо для создания полимерных электродов сравнения без жидкостного соединения [1]. Как видно из Рис. 1, добавление 1-бис[(трифторметил)сульфонил]азанида гексил-3-метил-1*H*-имидазол-3-ия ($C_6MeimNTf_2$) к поливинилхлоридной (ПВХ) электродной мембране, пластифицированной бис(этилгексил)себацнатом (ДОС), стабилизирует электродный потенциал в различных растворах электролитов. Если в качестве пластификатора используется чистая ИЖ, то показания ЭДС также достаточно стабильны от раствора к раствору [2]. Однако остается не до конца ясным, как ведет себя ИЖ в мембранной фазе и как она может влиять на свойства сенсоров.

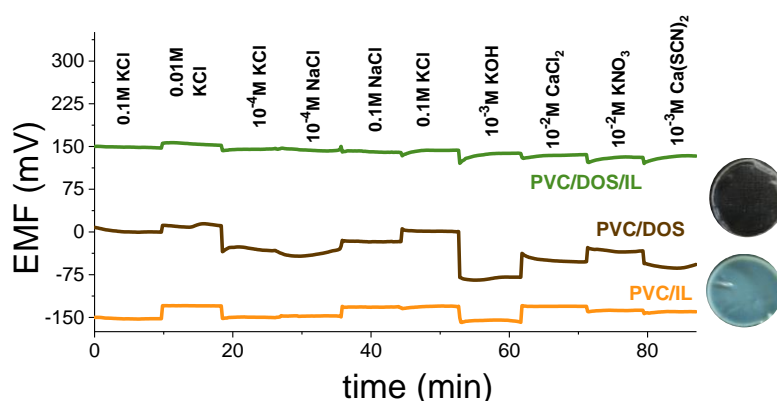


Рисунок 1. ЭДС ячейки, содержащей электроды с мембранами, пластифицированными чистым ДОС, чистой ИЖ или их смесью. Фотографии на вставке: мембраны, пластифицированные чистым ДОС (вверху) и чистым ИЖ (внизу). Электрод сравнения – коммерческий Ag/AgCl электрод.

В данной работе было изучено электролитическое и транспортное поведение ИЖ в ПВХ-мембранах, пластифицированных смесью ИЖ-ДОС. Были изготовлены

электроды с использованием мембран с различным содержанием ИЖ в пластифицирующей смеси. Мембраны поляризовали гальваностатическим импульсом, и по полученным хронопотенциометрическим кривым определяли концентрацию заряженных частиц (рис. 2А), их средний коэффициент диффузии (рис. 2Б) и константу ассоциации $C_6MeimNTf_2$ *in situ* в полимерной фазе (Рис. 2В) [3].

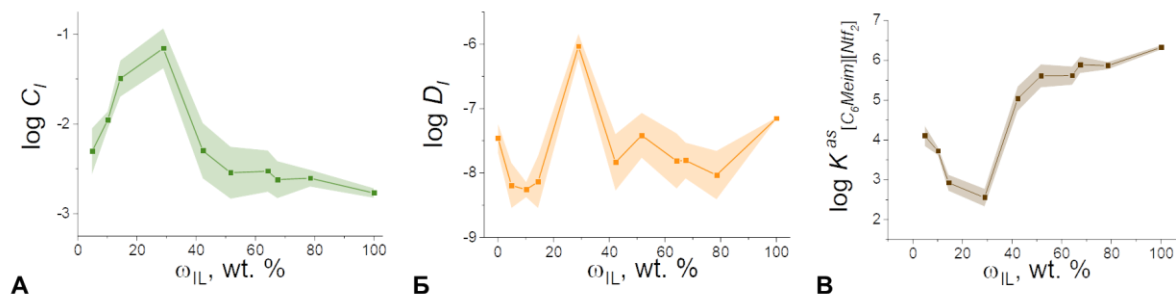


Рисунок 2. Зависимость А) концентрации свободных ионов $C_6MeimNTf_2$; Б) их среднего коэффициента диффузии; В) константы ассоциации ИЖ, от содержания $C_6MeimNTf_2$ в мембране.

Перечисленные свойства изменяются немонотонно с увеличением содержания ИЖ в ПВХ-матрице и достигают экстремума при 25-30 мас.% ИЖ в пластифицирующей смеси. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что, варьируя количество ИЖ, можно управлять свойствами сенсорных ПВХ-мембран: их сопротивлением, вязкостью и полярностью. Впервые оценены константы ассоциации ИЖ в полимерной матрице: в зависимости от содержания ИЖ, величина K^{as} изменялась от 1×10^5 до $3,2 \times 10^6$.

Так как хронопотенциометрический метод способен определить только средний коэффициент диффузии заряженных частиц, дополнительно был использован метод ЯМР-диффузометрии на ядрах 1H и ^{19}F , при помощи которого были оценены индивидуальные коэффициенты диффузии ионов ИЖ. Для каждой из частиц было найдено два значения коэффициента диффузии, что подтверждает неполную диссоциацию ИЖ в мембране, т.к. часть ее диффундирует в ассоциированном виде. Кроме того, среднее значение ионных коэффициентов диффузии в пределах ошибки совпадает со значениями, определенными электрохимическим методом.

Предложенное в данной работе сочетание методов хронопотенциометрии и ЯМР-диффузометрии может быть адаптировано для изучения электролитических свойств любого органического электролита *in situ* в вязкой полимерной фазе.

Литература

1. Vincze A., Horvai G. The design of reference electrodes without liquid junction // Chemical and Biological Sensors and Analytical Electrochemical Methods. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1997. Vol. 97–19. P. 550–555.
2. Galiullin T.M. et al. Evaluation of Ionic Liquids Based on Amino Acid Anions for Use in Liquid-junction Free Reference Electrodes // Electroanalysis. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 31, № 9. P. 1708–1718.
3. Mikhelson K.N. et al. Single-pulse galvanostatic investigation of valinomycin containing membranes // Sov. Electrochem. 1988. Vol. 24, № 11. P. 1369.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА POLYNIMESALTMAN

У.М. Родионова, Р.П. Кустин, О.В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

ulyana.rodionova@icloud.com

В настоящее время энергозапасающие устройства, такие как двойнослойные суперконденсаторы и литийионные аккумуляторы, широко используются в различных типах портативных электронных устройств и электромобилях. Однако в связи с относительно коротким сроком службы и опасностью в использовании возникла необходимость в поиске новых энергозапасающих материалов, в частности, органических материалов, способных к обратимому заряду/разряду.

Одним из таких материалов может являться polyNiMeSaltmen (N, N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис (3-метил-салицилидениминато) никель (II) – $[-Ni(MeSaltmen)-]_n$), относящийся к классу комплексных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа «саленового» типа. Традиционно термин "сален" относится к определенному лиганду, приготовленному путем конденсации двух эквивалентов салицилальдегида и одного эквивалента этилендиамина, но в настоящее время он часто используется для обозначения и других похожих лигандов с различными заместителями фенильного кольца и диаминовой основой.

Саленовые лиганды могут легко координировать с широким разнообразием ионов переходных металлов, образуя стабильные координационно ненасыщенные металлические комплексы. В настоящей работе показано, что polyNiMeSaltmen, обладает повышенной электрохимической стабильностью как в неводных, так и в содержащих воду электролитах, в отличие от других представителей саленовых комплексов. Это объясняется наличием четырех метильных групп у иминного мостика ($-C=N-$), создающих стерические препятствия для координации молекул воды с ионами Ni^{2+} . Электрохимические свойства исследуемого полимера были изучены с помощью циклической вольтамперометрии. Результаты проведенных испытаний доказывают стабильность свойств (рисунок 1).

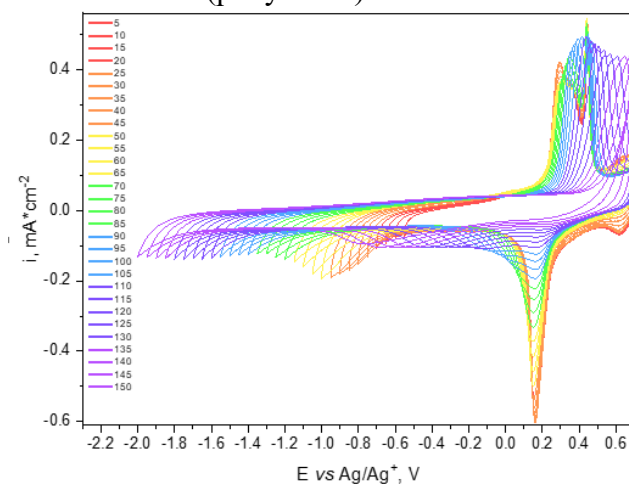


Рисунок 1 - ЦВА исследования стабильности polyNiMeSaltmen в зависимости от рабочего диапазона потенциалов, состав электролита 10^{-2} M LiClO₄ / CH₃CN

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-19-00175-П.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ IrO_x/TiO₂/Ti ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМОГО ВОДОРОДНО-БРОМАТНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Н.В. Романова¹, Д.В. Конев^{2,3}, В.В. Кузнецов^{3,4}, М.А. Воротынцев³

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

³ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия*

⁴ *Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

kartashova9natali@gmail.com

На сегодняшний день актуальным направлением для современной энергетики является поиск и исследование новых материалов и процессов, способных стать основой химических источников тока (ХИТ) следующего поколения. Использование галогенатов в качестве энергоемких электролитов проточных генераторов и накопителей электроэнергии в паре с водородным газодиффузионным анодом представляется перспективным ввиду высокой плотности хранимой энергии таких систем. В работе [1] показано, что преобразование бромата в бромид в кислой среде в ходе разряда водородно-броматной батареи может быть проведено с высокой скоростью при невысоком перенапряжении на углеродных электродах за счет ЕС-autocat (ЕС''') механизма, где редокс-пара бром/бромид выполняет автокаталитическую медиаторную функцию в рамках автокаталитического цикла:



Реализация обратного процесса – электроокисления бромида до бромата – внутри той же ячейке, в которой осуществлялся разряд, протекает при достаточно высоком напряжении, что оказывает разрушающее действие на углеродные материалы [2]. Проблема деградации электрода при электролизе бромидов до броматов решена в ряде работ за счет применения смешанных оксидных покрытий на основе диоксида титана, но только для нейтральных или слабощелочных сред [3-4], тогда как для реализации механизма ЕС-autocat при разряде бромата необходима кислая среда, т.к. стадия (2) редокс-медиаторного цикла достаточно быстра лишь в присутствии достаточно высокой концентрации ионов водорода. В работе [3] при pH > 8.5 на RuO₂/Ti удалось получить 67% выход по току конверсии бромида в бромат. В работе [4] при электролизе бромидов на электролизере без разделения пространств катода и анода исследования проведены в более широком диапазоне pH, вплоть до слабокислых растворов (3 < pH < 4), однако целью исследования являлось получение «активного брома» в форме HBrO (или BrO[•]), образование бромат-аниона рассматривалось как побочный процесс. В работах [3-4] бромид-броматная полуреакция не рассматривалась как часть энергозапасующего цикла, поэтому целенаправленная минимизация затрат энергии на нее не проводилась.

Целью данной работы была реализация перезаряжаемого ХИТ на основе полуреакции восстановления/электрогенерации бромата в кислом растворе с использованием IrO_x/TiO₂/Ti-электрода на положительном электроде - в сочетании с окислением/выделением водорода на отрицательном электроде:



Для создания перезаряжаемого водородно-броматного ХИТ был изготовлен электрод $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, обладающий высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью. В качестве подложки для смешанно-оксидного слоя использовали пористый титановый войлок [5], нанесение активного слоя осуществляли методом термического разложения прекурсоров $0,1 \text{ M H}_2[\text{IrCl}_6] + 0,1 \text{ M SnCl}_2$ при 450°C в течении 30 минут по известной методике [6]. Исследованы: морфология, фазовый и элементный состав $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ - электрода с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Полученный и охарактеризованный электродный материал был протестирован в составе мембранно-электродного блока (-) H_2 , PtC || PEM || $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{IrO}_x$, HBr (+) при плотности заряд/разрядного тока $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$. В отличие от эксперимента на аналогичном МЭБ с положительным электродом из углеродного войлока [2] среднее напряжение зарядного полуцикла оказалось заметно ниже, что привело к увеличению энергоэффективности цикла при заряд-разрядного циклировании. Также методом операндо-спектрофотометрии католита в ходе заряд/разрядных испытаний показано, что на электроде на основе $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ при заряде водородно-броматного источника тока электроокисление бромида протекает по механизму, отличному от реакций на углеродных электродах [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00428.

Литература

1. Modestov, A.D.; Konev, D.V.; Tripachev, O.V.; Antipov, A.E.; Tolmachev, Y.V.; Vorotyntsev, M.A. A Hydrogen-Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments // *Energy Technol.* 2018. vol. 6, p. 242-245.
2. Kartashova, N.V.; Konev, D.V.; Loktionov, P.A.; Glazkov, A.T.; Goncharova, O.A.; Petrov, M.M.; Antipov, A.E.; Vorotyntsev, M.A. A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source // *Membranes.* 2022. vol. 12, p. 1128-1144.
3. Cettou, P.; Robertson, P.; Ibl, N. On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate // *Electrochim. Acta.* 1984. vol. 29., p. 875-885.
4. Grgur, B.N. Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/RuO₂ Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection // *J. Electrochem. Soc.* 2019. vol. 166, p. E50-E61.
5. De Pauli, C.P.; Trasatti, S. Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* 1995. vol. 396, p. 161-168.
6. Кузнецов, В.В.; Чепелева, С.А.; Гольдин, М.М.; Кудрявцев, В.Н.; Фатеев, В.Н.; Волков, А.Г. Особенности кинетики выделения кислорода на $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{2+x}$ -анодах с подслоем оксидов иридия и платины // *Электрохимия.* 2005. Т. 41, № 9, с. 1050-1058.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯД-РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНО-ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ С ЭЛЕКТРОДОМ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА

Е.А. Рубан^{1,2}, Д.В. Конев^{1,2}

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

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

evgeny.ruban991@gmail.com

Для запасаения и хранения большого количества электроэнергии в последнее время всё больше используются проточные накопители энергии. Широкое промышленное использование получили ванадиевые проточные батареи (ВПБ). Основными преимуществами таких химических источников тока (ХИТ) являются большой срок службы, малый саморазряд при длительном хранении энергии, широкий диапазон сочетания мощности и энергоёмкости накопителя энергии [1].

Затраты на ванадиевый электролит, используемого для запасаения и воспроизводства электроэнергии, могут составлять до 50-60 % стоимости всего накопителя. Для уменьшения использования относительно дорогостоящего ванадиевого электролита в работе [2] предложен перспективный вариант объединения полуэлементов двух технологически зрелых ХИТ: газодиффузионного водородного электрода водородно-воздушного топливного элемента и жидкостного проточного электрода ВПБ. Такой гибридный ХИТ называется водородно-ванадиевой проточной батареей (ВВПБ) [3,4]. Преимуществами ВВПБ являются применение меньшего количества дорогого ванадиевого электролита, отсутствие перекрёстного загрязнения окислителя и восстановителя (они находятся в разных фазах и не взаимодействуют контактно между собой), повышенные по сравнению с ВПБ показатели удельной мощности, получаемой с единичной площади электрода, эффективности (кулоновской, вольтаической и энергетической) и коэффициента использования энергоёмкости электролита за счёт наличия в системе малополяризуемого водородного электрода.

В работе исследовалась экспериментальная лабораторная ячейка ВВПБ с высокопористыми электродами из углеродного войлока. Использование углеродного войлока обусловлено его широким применением в качестве электродов в ВПБ. В мембранно-электродном блоке (МЭБ) использовались графитовые токосъемные пластины, ионообменная мембрана LINGPF GEC-102 толщиной 50 мкм с припрессованным с водородной стороны газодиффузионным электродом Freudenberg H24C3 с нанесённым каталитическим слоем (загрузка Pt/C 0,232 мг/см²) и углеродным войлоком толщиной 4.5 мм и величиной поджатия электрода 33% со стороны проточного электрода с площадью 2x2 см²; электролит 4М сернокислый водный раствор 1М сульфата ванадила, скорость прокачки 99 мл/мин. Высокочастотное сопротивление сборки с катодом, заполненным раствором (1М VOSO₄ + 4М H₂SO₄) составило 0.81 Ом·см². Максимальная удельная мощность при степени заряжения ванадиевого электролита 50% составила 251 мВт/см² при 415 мА/см².

Проведенные заряд-разрядные циклические испытания ВВПБ с войлочным электродом показали кулоновскую, вольтаическую и энергетическую эффективности в 99.5, 54 и 54 % соответственно при 208 мА/см², коэффициент использования

энергоёмкости электролита составил 45%. Полученные характеристики для ВВПБ в среднем выше при аналогичной токовой нагрузке, чем для ВПБ.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 23-23-00555.

Литература

1. Seon Hyeog Kim, Yoonmee Doh, Tae-Wook Heo and Il Woo Lee. Economic Analysis of a Redox Flow Batteries-Based Energy Storage System for Energy Savings in Factory Energy Management System // *Batteries* 2023, 9(8), 418.
2. Mark Moore, Robert Counce, Jack Watson and Thomas Zawodzinski. A Comparison of the Capital Costs of a Vanadium Redox-Flow Battery and a Regenerative Hydrogen-Vanadium Fuel Cell // *J Adv Chem Eng*, 2015, 5:4.
3. Barun Kumar Chakrabarti et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. 4.10. - P.10754-10763.
4. C. A. Pino-Muñoz et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2019. vol.166(15), A3511-3524.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРИДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ

У.С. Рыкалина^{1,2}, В.В. Душик^{1,3}, А.М. Семилетов¹

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

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

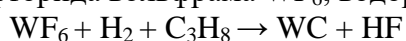
³ *Национальный исследовательский технологический университет Московский
институт стали и сплавов, Москва, Россия*

ulianarykalina@yandex.ru

Покрытия на основе карбида вольфрама из-за своей высокой твердости и устойчивости в агрессивных средах применяются в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высоких температурах и нагрузках. [3] Однако их низкая химическая стойкость во влажной среде [1] заставляет искать решения для устранения этой проблемы. Одним из перспективных подходов является модификация поверхности карбидовольфрамowych покрытий для придания супергидрофобных (СГФ) свойств. СГФ-покрытия применяются при борьбе с коррозией, обледенением, загрязнением и биообрастанием поверхностей. [2]

Целью работы являлось получение СГФ-покрытий на поверхности карбида вольфрама, предварительно подвергнутого лазерному и термическому методам обработок, из смеси этанольного раствора (95%) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОДФК) и исследование коррозионной устойчивости в условиях камеры солевого тумана (КСТ) с концентрацией хлорида натрия 3%.

Карбидовольфрамовое покрытие получали методом химического газозафазного осаждения (ХГО) в вакуумной камере при 500-600 °С из смеси газообразных гексафторида вольфрама WF_6 , водорода H_2 и пропана C_3H_8 согласно реакции:



Сначала на медной подложке формировался подслои вольфрама толщиной около 5 мкм. Затем наносился градиентный переходный слой, в котором микротвердость возрастала от микротвердости вольфрама до микротвердости основного карбидовольфрамового покрытия, а после формировались слои основного покрытия. ХГО позволяет формировать слои большой толщины в сочетании с высокой твердостью с минимальной вероятностью появления трещин вследствие высоких внутренних напряжений карбидных фаз. [1]

Поверхность карбида вольфрама гидрофильна, поэтому для придания ей СГФ-свойств необходимо изменить ее шероховатость. Образцы подвергали облучению на иттербиевом короткоимпульсном оптоволоконном лазере ХМ-30 (Казань, Россия) при скорости обработки 500 мм/с, мощности лазера от 60% до 100% (макс. 30 Вт).

СГФ-обработка образцов проводилась в этанольном растворе ОДФК с $C=10$ ммоль/л при 20°C в течение 1ч. Далее образцы сушились при 150°C в течение 30 минут для создания полимеризованного слоя кислоты на поверхности карбида вольфрама. [2] Измерение краевого угла смачивания проводилось на лабораторной установке со встроенной фотокамерой DCM300. Угол смачивания определялся по фотоизображениям нанесенной на исследуемую поверхность капли дистиллированной воды. Полученные СГФ-слои имеют краевой угол смачивания 153°-175°.

Далее образцы выдерживались в камере солевого тумана в течение 8 дней. Данные об изменении краевого угла капли от времени в КСТ представлены на рисунке.

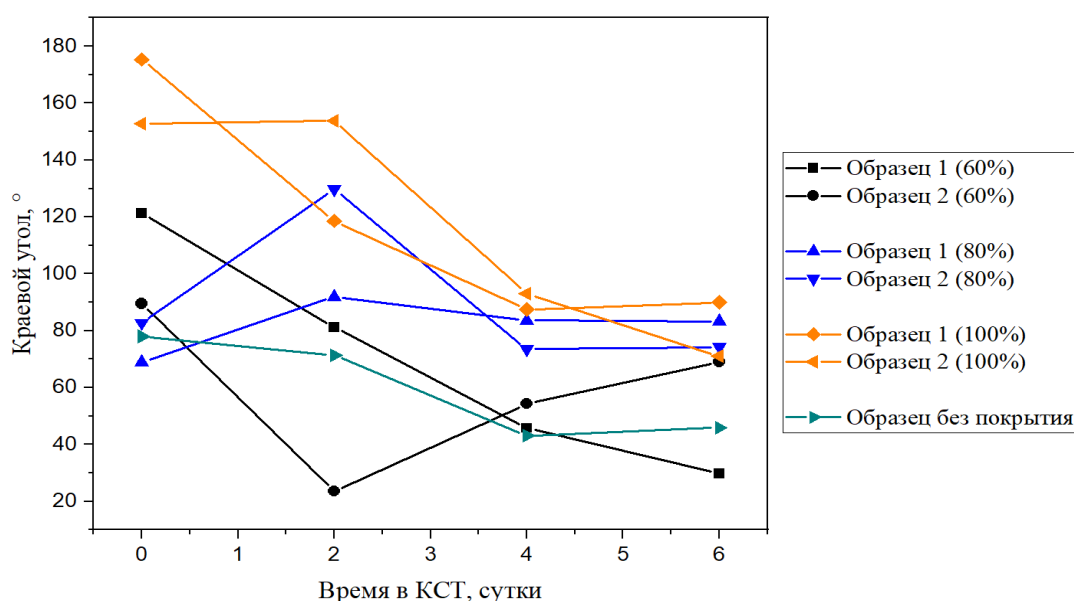


Рисунок.

Основные выводы по результатам работы:

1. СГФ-покрытие подавляет активацию коррозии в хлоридных растворах;
2. С увеличением мощности лазерной обработки смачиваемость поверхности модифицированных образцов коррозионноактивными агентами падает, что улучшает коррозионную стойкость поверхности;
3. СГФ-покрытие на образцах распределяется неравномерно, о чем свидетельствует скачкообразное уменьшение смачивания в зависимости от времени в КСТ. Для улучшения сплошности СГФ-покрытий требуется оптимизировать режимы их получения.

Литература

1. Душик В.В. Формирование наноструктурированных карбидовольфрамовых слоев, стойких к коррозионному воздействию: диссертация к.т.н.: 05.17.03 / Душик Владимир Владимирович; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – Москва, 2012. 132 с.
2. Семилетов А.М., Куделина А.А., Кузнецов Ю.И. Антикоррозионные и гидрофобные свойства пленок карбоновых кислот на поверхности алюминиевого сплава Д16. Коррозия: материалы, защита. 2021. Т.5. С. 23-29.
3. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама. Успехи химии. 2006. Т.7. С. 687-705.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

К.И. Светлова, Е.В. Белецкий, Р.П. Кустин, О.В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

christina.svetlova@mail.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко применяются в различных видах электронных устройств. При использовании ЛИА существует риск возникновения перезаряда, переразряда или короткого замыкания, приводящий к самовозгоранию или взрыву аккумулятора. Ранее было показано, что нанесение защитного полимерного слоя на токосъемник катода привести к резкому увеличению внутреннего сопротивления батарей и предотвращению теплового разгона ЛИА. Таким образом, разработка способа химической защиты является ключевой задачей для создания безопасных аккумуляторов.

В данной работе были синтезированы мономерные комплексы никеля с основаниями Шиффа: [Ni(EtOSalen)], [Ni(HexOSalen)], [Ni(DodOSalen)], отличающиеся длиной алкоксильного фрагмента. Были изучены электрохимические свойства полимерных пленок, полученных синтезированными мономеров. В ходе исследования было установлено влияние длины алкоксигруппы на значение температуры перехода полимера в изолирующее состояние. Введение более длинных алкоксильных групп способствует снижению температуры фазового перехода и дает возможность разработать термочувствительные материалы с высокой электрохимической стабильностью.

Полученный ряд полимерных комплексов был исследован на устойчивость по отношению к перезаряду. Было показано резкое снижение проводимости полимерных пленок при достижении значений потенциалов, соответствующих перезаряду аккумуляторов. Кроме того, резкое снижение проводимости пленок наблюдалось также при увеличении температуры. В результате, полимерные пленки из мономеров, синтезированных в представленной работе могут быть использованы не только в качестве потенциорезистивной защиты при перезаряде ЛИА, но и в качестве терморезистивной защиты при увеличении температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-19-00175 с использованием оборудования Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета.

АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КУКУРБИТ[n]УРИЛОВ (СВ6 и СВ7) В ПРИСУТСТВИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО КАТИОНА Mg^{2+}

Л.Н. Свиридова, Е.В. Стенина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

slianan@mail.ru

В цикле наших работ [1-4] проведено систематическое исследование адсорбции макроциклических кавитандовкукурбит[n]урилов ($n = 5, 6, 7, 8$) в растворах солей одновалентных катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+). Цель настоящей работы - изучение адсорбции кукурбит[n]урилов (СВ6 и СВ7) в присутствии двухвалентного катиона Mg^{2+} . Методом измерения дифференциальной емкости электрода C в зависимости от потенциала E изучена адсорбция из растворов $0.1M MgSO_4$ в присутствии СВ6 и СВ7 концентрации $10^{-4} M - 10^{-5} M$ на модельном ртутном электроде. Как и в системах с одновалентными катионами, зафиксирована широкая область ($\approx 2 V$) адсорбции с двумя участками **I** и **II**, отвечающими образованию адсорбционных слоев с различной структурой при отрицательных и положительных зарядах электрода. Как и для ранее изученных систем этого типа, это обусловлено существенным смещением области адсорбции в сторону отрицательных потенциалов вследствие формирования слоя адсорбата из супрамолекулярных катионных комплексов $Mg^{2+} * СВ_n$ (область **I**) и реструктурирования слоя адсорбата при переходе к положительным потенциалам при образовании смешанного адсорбционного слоя из этих комплексов и свободных молекул кавитанда (область **II**). Показано, что характер C, E - зависимостей в области **I** практически одинаков для комплексов СВ6 и СВ7 с однозарядными катионами и в присутствии двухвалентного катиона Mg^{2+} . Сравнение C, E -зависимостей в $0.1M$ растворах Na_2SO_4 и $MgSO_4$ в присутствии $10^{-4}M$ СВ6 (область **II**) свидетельствует об относительном смещении положительной границы области адсорбции для содержащей $MgSO_4$ системы в область более положительных потенциалов т.е. о более широкой области адсорбции в этой системе ($\Delta E = 0.17V$ и $0.20 V$ при сканировании потенциала от отрицательных значений E к положительным и при противоположном направлении сканирования E , соответственно). В присутствии $10^{-4}M$ СВ7 этот эффект выражен в меньшей степени и составляет $0.05 V$ для обоих направлений сканирования E . Наблюдаемые различия могут быть объяснены различными условиями формирования смешанного адсорбционного слоя в этих системах. Эти условия определяются концентрацией свободного кавитанда, которая зависит от исходной концентрации $СВ_n$ и прочности комплексов $СВ_n * Me^{n+}$. Комплекс $СВ6 * Na^+$ является наиболее прочным среди комплексов катионов щелочных металлов с этим кавитандом. Соответственно концентрация свободного СВ6 в его растворах низка и условия для формирования смешанного адсорбционного слоя являются неблагоприятными. Можно предположить, что комплекс $Mg^{2+} * СВ_n$ является значительно менее прочным, что и приводит к относительному расширению области потенциалов адсорбции в содержащих его системах. Исходя из близости C, E - зависимостей в растворах $0.1M$ растворах Na_2SO_4 и $MgSO_4$, содержащих $10^{-4}M$ СВ7, можно сделать вывод, что концентрации свободного СВ7 в этих системах близки.

Литература

1. Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Characteristics of the cucurbit[5]uril adsorption layer on the electrode/solution interface, *Mendeleev. Commun.*, 2015, vol.25, p.59.
2. Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Ivanov, D.A., Adsorption of cucurbit[6]uril on the electrode/solution interface, *Mendeleev. Commun.*, 2016, vol.26, p.410.
3. Стенина, Е.В., Свиридова, Л.Н., Петров, Н.Х. Адсорбционные явления в системах, содержащих макроциклический кавитанд кукурбит[7]урил. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 114.
4. Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Petrov, N.Kh., Properties of cucurbit[8]uril adsorption layer on the electrode/solution interface, *Mendeleev. Commun.*, 2018, vol.28, p. 281.

МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА, ПИТАЮЩИХ РОСТ ЛИТИЕВЫХ ДЕНДРИТОВ

К.О. Бородин¹, П.А. Афанасьев², А.В. Сергеев³

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

a.sergeev.chemphys@gmail.com

Металлический литиевый анод является перспективной более энергоёмкой альтернативой традиционному интеркаляционному графитовому аноду для литий-ионных аккумуляторов. Однако практическое применение таких анодов на данный момент невозможно, т.к. при электроосаждении лития (т.е. в процессе заряда аккумулятора) на поверхности металлического анода происходит рост дендритов или «вискерсов». Постоянный рост такого осадка провоцирует нежелательные реакции электролита со «свежей» поверхностью лития. Кроме того, иглообразные кристаллиты могут пронизывать сепаратор, что приводит к короткому замыканию и даже возгоранию аккумулятора. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что рост вискера происходит от основания, т.е. питается за счёт массопереноса под поверхностью металла. По аналогии с эффектом на олове, предполагается, что рост литиевых вискерсов является следствием механических напряжений, возникающих в приповерхностном слое поликристалла в результате электроосаждения нового лития. Целью работы является систематическое моделирование процессов массопереноса в поликристаллическом литии для установления конкретного механизма роста вискерсов.

Работа обобщает предыдущие результаты молекулярно-динамического моделирования самодиффузии лития, включающие расчёт коэффициентов диффузии точечных дефектов [1] и оценку подвижности атомов в аморфной зоне на границах зёрен [2]. Кроме того, впервые представлены оценки равновесных значений концентраций точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов), которые были получены с помощью моделирования слоя металла с открытыми поверхностями, являющимися стоком/истоком для точечных дефектов. Также, наложение внешней силы на атомы в ячейке моделирования, включающей два кристаллита и границу между ними, позволило установить, что поток атомов лития по границе зёрен линейно зависит от градиента свободной энергии, т.е. реализуется режим течения вязкой жидкости. Наконец, метод дискретных элементов был применён для моделирования реалистичной структуры границ зёрен, которая в свою очередь была использована для оценки эффективных транспортных характеристик сетки границ зёрен в поликристалле. Обобщение результатов атомистического моделирования на макро-масштаб, позволило сделать оценки вкладов различных механизмов в процесс массопереноса и сравнить их скоростью роста дендритов, наблюдаемой в эксперименте.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации № МК-3049.2022.1.3.

Литература

1. Sergeev A. V. et al. Materialia Anomalous temperature dependence of self-interstitial diffusivity in metallic lithium and sodium // Materialia. Elsevier B.V., 2023. Vol. 28, № January. P. 101718.
2. Sergeev A. V. et al. Computational insight into the grain boundary structure and atomic mobility in metallic lithium // Acta Mater. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 233. P. 117988.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА БЕЗОПАСНОСТЬ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Г.Д. Сердюков

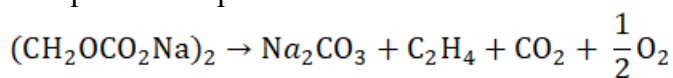
Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

gosha.serdyukov@mail.ru

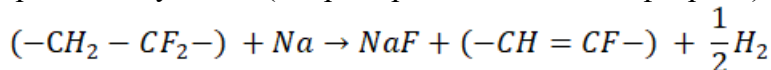
Для развития возобновляемых источников энергии необходимы стационарные накопители энергии, например, электрохимические источники тока. На использование литий-ионных аккумуляторов для этих целей существуют ограничения [1], связанные с неравномерными запасами лития по странам. В настоящее время активно развивается другая технология - натрий-ионные аккумуляторы, которая лишена подобных недостатков [2].

Актуальны вопросы, связанные с термической безопасностью натрий-ионных аккумуляторов, и в этой области наблюдается недостаток научных исследований [3]. Термический разгон аккумулятора может произойти вследствие реакций его компонентов по отдельности или друг с другом, например [4]:

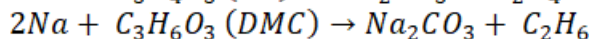
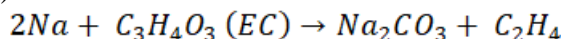
- Реакции разложения SEI (Solid Electrolyte Interface) - пассивирующего слоя, образующегося на поверхности анодного материала в результате электрохимического восстановления электролита. Основным органическим компонентом - диэтиленкарбонат натрия.



- Реакции натрия, внедренного в структуру анодного материала, с полимерным связующим (например, поливинилиденфторидом):



- Реакции натрия, внедренного в структуру анодного материала, с органическим электролитом (например, этиленкарбоната (EC) и диэтилкарбоната (DEC)):



В работе было показано, что:

- Суммарный тепловой эффект для анодного материала на основе неграфитизируемого углерода значительно зависит от его состояния: в заряженном и разряженном состоянии отличается приблизительно в 15 раз.

- Реакции разложения слоя SEI, образующегося в процессе гальваностатического циклирования, в процессе нагрева приводят к появлению лишь незначительного экзотермического эффекта.

- Наибольший тепловой эффект для анодных материалов связан с реакциями натрия, внедренного в структуру анодного материала, с органическим электролитом.

- Различные полимерные связующие несущественно влияют на суммарный тепловой эффект анодного материала при нагревании, однако, дают существенное отличие в тепловыделении в области низких температур, что позволяет сказать о большей термической безопасности электродов на основе карбоксиметилцеллюлозы по сравнению с поливинилиденфторидом.

Литература

1. Hounjet L. J. Comparing lithium- and sodium-ion batteries for their applicability within energy storage systems // *Energy Storage*. 2022. № 3 (4). С. 1–10.
2. Rudola A. [и др.]. Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. № 13 (9). С. 8279–8302.
3. Xia X., Dahn J. R. Study of the Reactivity of Na/Hard Carbon with Different Solvents and Electrolytes // *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. № 5 (159). С. A515–A519.
4. Zhou Q. [и др.]. Thermal Stability of High Power 26650-Type Cylindrical Na-Ion Batteries // *Chinese Physics Letters*. 2021. № 7 (38).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА Fe-W ПОКРЫТИЙ

С.А. Силкин, С.А. Кусманов, А.С. Перков, О.Л. Алтухова

Костромской государственный университет, г. Кострома, 156005, Россия

longamin@mail.ru

Уже многие годы у исследователей из разных стран сохраняется интерес к гальваническим покрытиям, содержащим вольфрам [1]. Сплавы вольфрама с кобальтом, железом и никелем изучены более остальных, по той причине, что обладают комплексом свойств, позволяющим их использование в разных отраслях промышленности (включая космическую [2]). Применение таких сплавов обусловлено их каталитической активностью [3], износостойкостью [4], магнитными свойствами [5] высокой микротвердостью как после получения, так и после термообработки (доходящей до 17 ГПа [6]). Также покрытия получаются из довольно экологичных электролитов цитратных, глюконатных, и гликолятных, что снижает экологическую нагрузку на окружающую среду при замене других гальванических процессов, к примеру хромирования.

Многие исследователи изучают свойства покрытий при разных условиях его получения, на разном оборудовании и получают эти покрытия тоже при разных условиях. Таким образом, сравнить между собой свойства покрытий на основе сплавов подгруппы железа и вольфрама не представляется возможным.

Цель настоящей работы изучить влияние температуры при осаждении Fe-W сплавов на свойства покрытия, такие как микротвердость, износостойкость, коррозионная стойкость и его морфологию. Работа является частью большой работы по сравнению свойств сплавов подгруппы железа с вольфрамом.

В работе были изучены свойства покрытий из цитратного электролита [7] полученные при плотности тока 20 мА/см², объемной плотности тока 50 мА/л и температурах 50, 60, 70, 80, 90 °С. Коррозионные свойства были изучены методом снятия поляризационных кривых в 3,5% растворе хлорида натрия при температуре 25 °С, с их дальнейшей тафелевской экстраполяцией. Поляризационные измерения проводились на потенциостате SP-150, Biologic (Франция) при скорости развертки 1 мВ/с в диапазоне ±300 мВ от стационарного потенциала после выдержки 1 час. Трибологические измерения были выполнены по схеме трения шар/поверхность в варианте кругового трения при скорости 0,3 м/с и в варианте возвратно-поступательного трения с длиной трассы 1 мм (reciprocating wear) со скоростью X двойных ходов/мин. Путь трения составил 500 и 3 метров соответственно, при нагрузке 5 Н в обоих случаях. Контр-тело в обоих случаях шар из корунда диаметром 6,35 мм.

Показано, что износостойкость Fe-W покрытия выше, чем у хромового, но коэффициент трения на 20% выше, чем у хромового покрытия. Оптимальная температура для достижения максимальной износостойкости в варианте кругового трения 80 °С, а в варианте возвратно-поступательного 70 °С. Коррозионная стойкость практически не зависит от температуры осаждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-20231) Костромскому государственному университету

Литература

1. Tsyntsary, N.; Cesiulis, H.; Donten, M.; Sort, J.; Pellicer, E.; Podlaha-Murphy, E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012, vol. 48, no 6, p.491-520.
2. Weston, D.; Harris, S.; Capel, H.; Ahmed, N.; Shipway, P.; Yellup, J. Nanostructured Co-W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components // Trans. Inst. Met. Finish. 2010. vol. 88, no. 1, p. 47-56.
3. Yaponseva, Yu.S.; Dikumar, A.I.; Kyblanovskii, V.S. Study of the Composition, Corrosion, and Catalytic Properties of Co-W Alloys Electrodeposited from a Citrate Pyrophosphate Electrolyte // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. vol. 50, no. 4, p. 330-336.
4. Weston, D.P.; Shipway P.H.; Harris S.J. and Cheng M.K. Friction and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium // Wear. 2009, vol. 267, p. 934–943.
5. Nicolenco, A.; Tsyntsaru, N.; Fornell, J.; Pellicer, E. Mapping of magnetic and mechanical properties of Fe-W alloys electrodeposited from Fe (III)-based glycolate-citrate bath // Mater. Design. 2018, vol. 139, p. 429.
6. Mulone, A.; Nicolenco, A.; Fornell, J.; Pellicer, E.; Tsyntsaru, N.; Cesiulis, H.; Sort, J. Enhanced mechanical properties and microstructural modifications in electrodeposited Fe-W alloys through controlled heat treatments // Surf. Coat. Techn. 2018. vol. 350, no 25, p. 20-30.
7. Belevskii, S.; Silkin, S.; Tsyntsaru, N.; Cesiulis, H.; Dikumar, A. The influence of sodium tungstate concentrations on the electrode reactions at iron tungsten alloy electrodeposition // Coatings. 2021. vol. 11, no. 8, p. 981-1.

КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 20 ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ Fe-W

С.А. Силкин, С.А. Кусманов, А.С. Перков, О.Л. Алтухова

Костромской государственный университет, г. Кострома, 156005, Россия

longamin@mail.ru

Гальванические покрытия, содержащие в своем составе вольфрам, имеют превосходную износостойкость, превышающую износостойкость гальванического хрома, и технология их получения не так опасна для окружающей среды и человека, как хромирование [1], поэтому некоторые ученые уже давно позиционируют покрытия подгруппы железа с вольфрамом, как альтернатива хромовым [2]. Также, кроме

Для повышения прочности и износостойкости гальванических покрытий, подложка для их нанесения должна удовлетворять некоторым требованиям. Если поверхность детали испытывает сжатие, то подложка не должна прогибаться под нагрузкой иначе, гальваническое покрытие может покрыться трещинами и/или произойдет его отслаивание от подложки, что вызовет удаление гальванического покрытия и повышенный износ, или коррозионное разрушение в этом месте. Для уменьшения влияния этой проблемы, можно увеличить толщину упрочняющего покрытия или добавить армирующих элементов для создания композитного покрытия [3], но все равно, проблема полностью не уйдет. Конечно, адгезионную составляющую проблемы можно уменьшить подбором подслоя при гальваническом осаждении, но проблема трещин, все равно останется.

Одним из способов упрочнения поверхности металлов является электролитно-плазменное насыщение, которое позволяет за счет насыщения поверхности детали легкими элементами и последующей термообработки повысить как твердость, так и износостойкость поверхности [4]. Обработка проводится в растворах состоящих по крайней мере из двух веществ, соли аммония (в основном хлорид) концентрациями 5-20% для повышения электропроводности и насыщающих компонент (вещество, при повышенных температурах способное разлагаться с образованием насыщающего компонента). Скорость насыщения поверхности очень высокая в связи с нагревом детали до температур порядка 700 - 900 °С и повышения скорости диффузии соответствующих легких элементов (к примеру азота, углерода, бора). Но одним из препятствий для внедрения этой технологии является наличие дополнительных механических операций по удалению оксидного слоя, образовавшегося при обработке. Также это упрочнение обычно сопровождается уменьшением коррозионной стойкости поверхности.

Цель данной работы: показать возможность применения технологии электролитно-плазменной цементации и электролитно-плазменной полировки с целью создания прочной подложки для последующего нанесения гальванического покрытия Fe-W и изучить трибологические и коррозионные свойства полученного комбинированного покрытия.

Образцы из стали 20, цилиндрической формы (диаметр 11мм) предварительно были отшлифованы наждачной бумагой зернистостью 400, после чего в течении 5 минут проводилось электролитно-плазменное насыщение углеродом при температуре 800 °С в электролите 10% NH₄Cl и 5% глицерина (масс). После насыщения, образец был закален в электролите от температуры насыщения и после закалки, проводилась

электролитно-плазменная полировка в том же электролите, в котором проходило и насыщение (напряжение полировки 300В, температура электролита 80 °С, длительность 3 минуты), после чего образец промывался, активировался и проводилось финальное гальваническое осаждение. Осаждение Fe-W покрытия проходило из цитратного электролита, при температуре 80 °С, при плотности тока 20мА/см² и объемной плотности тока 50мА/л. Осаждение длилось 2 часа, что позволило получить толщину слоя порядка 15мкм.

Полученные образцы, подвергались испытаниям износостойкости, в двух вариантах реализации, но по одной схеме трения шар/поверхность.

Испытания проводились в варианте кругового трения при скорости 0,3м/с и в варианте возвратно-поступательного трения с длиной трассы 1мм (reciprocating wear) со скоростью 67 двойных ходов/мин. Путь трения составил 500 и 32 метра соответственно, при нагрузке 5Н в обоих случаях. Контр-тело в обоих случаях шар из корунда диаметром 6,35мм. Поляризационные измерения проводились на потенциостате SP-150, Biologic (Франция) при скорости развертки 1мВ/с в диапазоне ±300мВ от стационарного потенциала после выдержки 1 час.

Исследование показало возможность комбинированной обработки и получение прочно сцепленного гальванического покрытия на цементованном слое. Покрытие, полученное на упрочненной подложке, успешно прошло испытания износостойкости, хотя покрытие, осажденное на неупрочненную подложку, отрывалось спустя 20-50 метров трения, что является косвенным тестом на прочность сцепления покрытия с подложкой и решения проблемы продавливания подложки. Измеренная износостойкость покрытия лучше, чем у хрома, в варианте кругового трения в 1,5 раза, в варианте возвратно-поступательного трения более чем в 5 раз. Коррозионная стойкость полученного покрытия уступает хромовому (из стандартного электролита хромирования), но выше, чем у подложки из стали 20.

В дальнейшем планируется за счет проведения тестов на царапание, узнать адгезионную прочность сцепления к разным вариантам подложки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-20231) Костромскому государственному университету.

Литература

1. Nicolenco, A.; Tsyntsar, N.; and Cesiulis, H. Fe (III)- based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys // J. Electrochem. Soc. 2017, vol. 164, no. 9, p. D590.
2. Weston, D.P.; Shipway P.H.; Harris S.J. and Cheng M.K. Friction and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium // Wear. 2009, vol. 267, p. 934-943.
3. Mulone, A.; Xia, Z.; Klement, U. Electrodeposition of FeW-graphene composites: Effect of graphene oxide concentration on microstructure, hardness and corrosion properties // Flat Chem. 2023, vol. 40, p. 100525
4. Kusmanov, S.A.; Silkin, S.A.; Smirnov, A.A.; Belkin P.N. Possibilities of increasing wear resistance of steel surface by plasma electrolytic treatment // Wear. 2017, vol. 386–387, p. 239-246.

УПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ НАНОНИТЕЙ КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ТЕМПЛАТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

**С.В. Сотничук^{1,2,4}, О.В. Скрыбина^{3,4}, В.С. Столяров^{2,3,4},
К.С. Напольский^{1,4}**

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

² ВНИИА им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁴ Университет науки и технологий «МИСиС», Москва, Россия

sotnichuksv@my.msu.ru

Сверхпроводящие гибридные структуры на основе металлических нанонитей могут использоваться для создания нового типа логических элементов малого размера, обладающих высокой чувствительностью и малыми потерями энергии. Показано, что наведённая сверхпроводимость в таких системах может возникать не только в нанонитях из нормального металла, но и из ферромагнитных материалов [1]. Среди ферромагнетиков наибольший интерес представляют нанонити кобальта, поскольку их магнитные свойства определяются вкладом как анизотропии формы, так и магнитокристаллической анизотропии [2].

Темплатное электроосаждение нанонитей кобальта различного диаметра широко описано в научной литературе как один из самых подходящих методов формирования высокоанизотропных наноструктур. Тем не менее, многие работы используют гальваностатический режим осаждения или осаждение в двухэлектродной ячейке при постоянной разнице потенциалов. Данные режимы не позволяют контролировать потенциал осаждения в процессе роста нанонитей, а, следовательно, невозможно устанавливать его влияние на кристаллографическую ориентацию формирующихся наноструктур. В данной работе для учёта омического падения потенциала в растворе электролита было предложено проводить электроосаждение в трёхэлектродной ячейке с использованием iR -компенсации. Это помогает приблизить значение измеряемого потенциала осаждения к действительному и проследить изменение текстуры нанонитей от реального перенапряжения.

Нанонити кобальта получали осаждением из электролита, содержащего 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 . Значение компенсируемого сопротивления равнялось 60 Ом, что составляло $\sim 90\%$ от сопротивления раствора, измеренного при помощи методики прерывания тока (*i-Interrupt*). Для увеличения конвективного массопереноса ионов металла, а также удаления образующихся пузырьков водорода в ходе работы была реализована циркуляция раствора электролита при помощи перистальтического насоса. Осаждение проводили при потенциалах осаждения в диапазоне $[-1,0; -0,8]$ В, в качестве рабочего электрода выступала пористая плёнка анодного оксида алюминия (АОА) с напылённым токосъёмником, вспомогательным электродом служила Pt проволока, электродом сравнения являлся насыщенный (KCl) Ag/AgCl электрод, соединённый с ячейкой через капилляр Луггина-Габера. Извлечение нанонитей из АОА проводили в 1,25 М растворе NaOH с добавлением 4 г/л поливинилпирролидона – стабилизатора, который позволяет уменьшить агрегацию нитей. На основе единичных нанонитей кобальта с помощью электронной литографии и магнетронного напыления были изготовлены планарные Co/Nb гибридные структуры со сверхпроводящими берегами из ниобия.

В ходе работы в серии потенциостатических осадений кобальта на гладкие Si/Au подложки было установлено, что в отсутствие iR -компенсации значения потенциалов осадения являются сильно завышенными. При потенциалах отрицательнее $-1,0$ В становится значительным вклад выделения водорода. Темплатное осадение с компенсацией сопротивления позволяет формировать массивы нанонитей кобальта с равномерным заполнением матрицы АОА вплоть до самого верха. По данным рентгенофазового анализа наблюдается кристаллизация гексагональной фазы кобальта для всех потенциалов осадения в диапазоне $[-1,0; -0,8]$ В. Рефлексов, соответствующих оксидным фазам, не обнаружено. Показано, что при смещении потенциала осадения в область более отрицательных значений происходит постепенное изменение преимущественного направления роста нанонитей с $[10-10]$ на $[11-20]$. Судя по данным ПЭМ и элементного картирования, нанонити кобальта покрыты оксидной оболочкой толщиной около 3 нм, диаметр металлической центральной части составляет ~ 70 нм. Картины электронной дифракции с точечными рефлексами свидетельствуют о монокристаллической структуре нанонитей на участках длиной ~ 200 нм. При этом плоскости $(10-10)_{\text{hcp}}$ и $(11-20)_{\text{hcp}}$ оказываются перпендикулярны длине оси нанонитей, осадённых при потенциале $-0,8$ В и $-1,0$ В, соответственно, что согласуется с результатами РФА. Тем самым, методика iR -компенсации позволяет установить зависимость между преимущественным направлением роста нанонитей кобальта и перенапряжением в условиях темплатного электроосаждения.

Результаты транспортных измерений Co/Nb гибридных структур с длиной участков Co нанонитей между Nb сверхпроводящими берегами в диапазоне от 280 до 365 нм показывают, что перехода ферромагнитного участка кобальта в сверхпроводящее состояние не наблюдается. Вольтамперные характеристики, измеренные при $T = 1,2$ К, имеют омический ход, критические токи отсутствуют. Полученные значения удельного сопротивления нанонитей согласуются с табличным значением для объёмного кобальта, равным 5,8 мкОм·см. По всей видимости, эффект близости нельзя наблюдать на таких длинных участках кобальтовых нитей, а джозефсоновское поведение SFS-структур в работе [1], возможно, связано с подпылением материала контактов в область нанонити при использовании метода FIB.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №22-23-00984 и НИТУ «МИСиС» К2-2022-029.

Литература

1. Wang, J.; Singh, M.; Tian, M.; Kumar, N.; Liu, B.; Shi, C.; Jain, J.K.; Samarth, N.; Mallouk, T.E.; Chan, M.H.W. Interplay between superconductivity and ferromagnetism in crystalline nanowires // Nat. Phys. 2010. vol. 6, p. 389–394.
2. Cattaneo, L.; Franz, S.; Albertini, F.; Ranzieri, P.; Vincenzo, A.; Bestetti, M.; Cavallotti, P.L. Electrodeposition of hexagonal Co nanowires with large magnetocrystalline anisotropy // Electrochim. Acta 2012. vol. 85, p. 57–65.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $(\text{H-C}_4\text{H}_9)_{(4-y)}(\text{CH}_3)_y\text{NBF}_4$ И НАНОАЛМАЗОВ

И.А. Стебницкий^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,2}, Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

e-mail: i.stebnitskii@g.nsu.ru

В распределенной энергетике ключевая роль отводится таким электрохимическим устройствам, как аккумуляторы, топливные элементы и суперконденсаторы, главными составляющими которых являются электроды и электролит. В последнее время наблюдается тенденция перехода от жидких электролитов к твёрдым для улучшения эксплуатационных характеристик и безопасности устройств.

Среди жидких электролитов перспективным классом считаются ионные жидкости из-за широкого окна электрохимической стабильности. Их твёрдотельным аналогом являются органические соли замещенного аммония, для которых, помимо высоких потенциалов электрохимического разложения, характерны пластические механические свойства и относительно высокие значения ионной проводимости в высокотемпературных фазах. Однако значения удельной электропроводности органических солей не столь высоки (например, для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ $\sigma=1,8 \cdot 10^{-5}$ См/см при $T=200^\circ\text{C}$ [1]), чтобы можно было применять их в качестве электролитов в полностью твердотельных электрохимических устройствах.

Одним из способов улучшения транспортных свойств ионных солей является гетерогенное допирование дисперсными добавками. В качестве дисперсной добавки часто используют высокодисперсные оксиды такие, как Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 [2]. Используемые оксиды должны быть устойчивы в необходимой области температур и напряжений, химически инертны по отношению к соли и материалам электрода, а также обладать высокой удельной площадью поверхности. Высокие требования к добавке оправданы, поскольку ее введение позволяет повысить значения ионной проводимости на несколько порядков: например, в композитах $(1-x)(\text{H-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ значения удельной электропроводности повышаются более, чем на 2,5 порядка [3]. В случае допирования оксидами эффект увеличения проводимости объясняется поверхностным взаимодействием ионной соли и добавки, в результате которого увеличивается концентрация дефектов в области контакта фаз.

Недавно было показано, что для улучшения транспортных свойств ионных солей подходят не только высокодисперсные оксидные добавки, но и наноразмерные алмазы (наноалмазы, НА): например, в композитах на основе LiClO_4 и НА удаётся повысить значения ионной проводимости на 3-5 порядков [4]. Аналогичный эффект достигается для органических солей: в случае допирования наноалмазами соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ значение удельной электропроводности повышается до $\sigma=1,7 \cdot 10^{-3}$ См/см при $T=200^\circ\text{C}$. Наноалмазы отличаются высокой термической, химической и электрохимической стабильностью, ценовой доступностью, они способны улучшить механические свойства электролита, поэтому их использование в качестве добавки в композитах

оправдано. Однако механизм увеличения проводимости в подобных композитах до конца не ясен.

В литературе встречаются работы по изучению физико-химических свойств композитов на основе органических солей и высокодисперсных оксидов, однако крайне мало публикаций о влиянии строения соли на транспортные свойства композитов и ни одной публикации о сравнении свойств композитов на основе разных органических солей и нанодIAMAZOV. В данной работе изучалось влияние строения катиона на свойства твёрдых композиционных электролитов $(1-x)(n-C_4H_9)_{(4-y)}(CH_3)_yNBF_4-xC_{НА}$ ($0 \leq y \leq 4$, $0 \leq x < 1$, где x – мольная доля) комплексом физико-химических методов: дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, импедансной спектроскопией. Результаты работы обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00302.

Литература

1. Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., N. F. Uvarov, N.F., Effect of Nanodiamond Additives on the Ionic Conductivity of the $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ Organic Salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, Vol. 58, No. 7, p. 594–599.
2. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. С.258
3. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Rabadanov, K.Sh., Gafurov, M.M., Gerasimov, K.B., Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$, *Solid State Ion.*, 2022, vol. 378, 115889.
4. Alekseev, D. V., Mateyshina, Yu. G., Uvarov, N. F. Transport Properties of $LiClO_4$ –Nanodiamond Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1037–1045.

ELECTRO-OXIDATIVE C-H/N-H CROSS-COUPLING OF (HETERO)ARENES WITH VARIOUS AMIDATING AGENTS

S. Strekalova¹, **A. Kononov**¹, **G. Saveliev**², **A. Zlygostev**², **Yu. Budnikova**¹

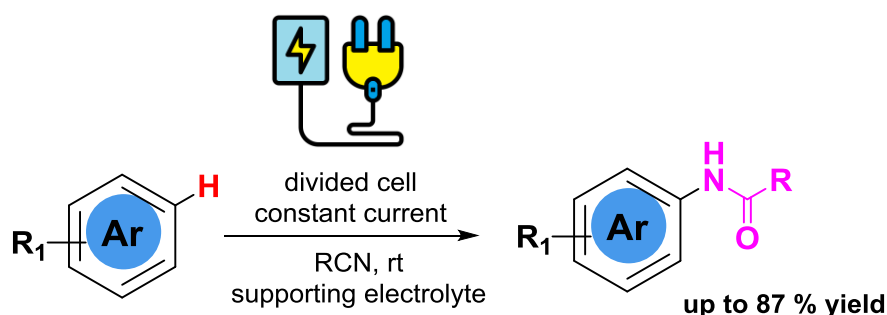
¹ *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia*

² *A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia*

strekalova@iopc.ru

Aromatics and heteroaromatics with amide fragments are widely used in organic synthesis, medicinal chemistry, chemistry of materials, agrochemistry, catalysis, etc.¹ Interest in electrochemical reactions is due to a number of factors: mild conditions (room temperature, normal pressure), the possibility of carrying out the reaction in a practically closed system with a minimum amount of a catalyst, high environmental safety, especially in comparison with traditional synthesis methods.

A series of electro-oxidative C-H/N-H cross-coupling of a number of aromatics (benzene and its derivatives) with various amidating agents (nitriles, amino acids, etc.) was carried out, as a result of which anilides and *N*-benzylamides were obtained with yields up to 87% under mild conditions in one step.²⁻³



The electrochemical properties of the substrates were studied by the cyclic voltammetry. Based on the data of preparative electrosynthesis, CV and EPR, a plausible mechanism of the ongoing processes is proposed.

The work was supported by the grant from the Russian Science Foundation, № 22-13-00017.

References

1. Mahesh, S.; Tang, K.C.; Raj, M. Amide bond activation of biological molecules // *Molecules* 2018. vol. 23, p. 2615.
2. Strekalova, S.; Kononov, A.; Rizvanov, I.; Budnikova, Y. Acetonitrile and benzonitrile as versatile amino sources in copper-catalyzed mild electrochemical C–H amidation reactions // *RSC Adv.* 2021. vol. 11, p. 37540-37543.
3. Strekalova, S.; Kononov, A.; Budnikova, Y. Amino acids in electrochemical metal-free benzylic CH amidation // *Tetrahedron Lett.* 2022. vol. 102, p. 153917.

КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА

С.Д. Суглобов, Е.В. Алексеева

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,
Санкт-Петербург, Россия*

st087827@student.spbu.ru

Резкое снижение емкости и мощности литий-ионных аккумуляторов при отрицательных температурах ограничивает их коммерческое использование в северных и горных регионах, а также в космосе. Одной из основных причин снижения рабочих характеристик аккумуляторов в данных условиях является замедление процесса интеркаляции ионов лития в неорганический катодный материал. Оптимальным подходом к созданию эффективного низкотемпературного аккумулятора может стать замена неорганических катодных материалов на органические.

Среди таких материалов особое внимание привлекают проводящие редокс-полимеры на основе металл-органических комплексов с N_2O_2 -бис-фенолятными лигандами, известными как «саленовые комплексы». Такие комплексы легко синтезируются, обладают высокой электрохимической активностью и стабильностью. Однако использование этих полимеров в качестве электродных материалов коммерческих аккумуляторов ограничено ввиду снижения их удельной ёмкости с ростом толщины плёнки. Возможным способом создания ёмкого катодного материала с данными полимерами является их осаждение на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ).

В настоящей работе был выполнен синтез композита $poly[Ni(CH_3Salen)]/ОУНТ$. Для этого была разработана замкнутая проточная ячейка, что позволило обеспечить принудительный регулируемый массоперенос, а также контролируемый контакт нанотрубок между собой и с раствором мономера. Выбранный подход позволяет *in situ* контролировать условия полимеризации. Синтез проводился методом циклической вольтамперометрии.

Отмечено положительное влияние кратковременной анодной поляризации рабочего электрода на характеристики получаемых материалов. Также рассмотрено влияние выбора вспомогательного электролита. Методами СЭМ и ЭРС было подтверждено наличие полимерного покрытия нанотрубок, а также оценено влияние условий синтеза на морфологию материалов.

Были проведены исследования свойств полученных композитов в условиях отрицательных температур.

В перчаточном боксе в атмосфере аргона были собраны макеты аккумуляторов с полученными композитами в качестве катода и литиевыми чипами в качестве анода. Полученные аккумуляторы заряжались и разряжались в диапазоне напряжений от 2,5 В до 4 В. Были получены зависимости удельной ёмкости от тока заряда/разряда, вольтамперные и зарядо-разрядные кривые. Показано, что при снижении температуры с 20°C до -40°C снижение ёмкости составило лишь 17%.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного ресурсного центра СПбГУ по направлению "Нанотехнологии".

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

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА MFI-И ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

**М.А. Сычева, Ю.Б. Терес, Е.О. Булышева, И.В. Вакулин,
Р.А. Зильберг**

Уфимский Университет Науки и Технологий, Уфа, РФ

ZilbergRA@yandex.ru

Известно, что организм человека представляет собой хиральную среду, из-за чего энантиомеры биологически активных веществ при попадании в организм оказывают различные фармакологические действия. Зачастую действие одного из энантиомеров может привести к побочным негативным эффектам, в связи с чем большую важность приобретает создание энантиочистых препаратов, что в свою очередь повышает значение контроля качества таких веществ.

Классическими методами определения и распознавания энантиомеров биологически активных веществ являются круговой дихроизм, капиллярный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография и др. Однако при определении энантиомеров данными методами исследователи сталкиваются с проблемами, из которых наиболее значимыми являются использование дорогостоящего оборудования и невысокая производительность для рутинного анализа. В качестве альтернативы данным методам широкое применение нашли энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС), которые обладают высокой селективностью и чувствительностью, низкой себестоимостью и возможностью экспрессного обнаружения энантиомеров биологически активных молекул в полевых условиях [1-3].

Чтобы получить наиболее энантиоселективный отклик от ЭВС при создании сенсора используют хиральный селектор, иммобилизованный на поверхности или в объеме электрода, на котором происходит регистрация определяемого энантиомера [3]. Данная работа посвящена разработке нового вольтамперометрического сенсора на основе композитного пастового электрода из графитированной термической сажи Carboblack C и цеолита MFI-И с иерархической пористостью для быстрого и надежного распознавания и определения энантиомеров триптофана.

Для предсказания энантиоселективности хирального сенсора нами разработан метод теоретического подбора наилучшего хирального модификатора для заданного аналита [4-5]. В случае хиральных модификаторов способных к образованию комплексов по типу «гость-хозяин», например хиральные нанотрубки, циклодекстрины, цеолиты, предложенный метод опирается на моделирование процесса адсорбции аналита на модификаторе и расчет разницы энергий адсорбций (E_{ads}) между L- и D-энантиомерами аналита [6].

Изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсора, рассчитаны площадь эффективной поверхности электрода ($A = 7.8 \pm 0.2 \text{ мм}^2$) и сопротивление переноса заряда ($R_{ct} = 15.5 \pm 0.2 \text{ к}\Omega$). Установлено, что при определении энантиомеров триптофана линейная зависимость сохраняется в концентрационном диапазоне от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, рассчитаны пределы обнаружения $4.98 \cdot 10^{-7}$ и $3.20 \cdot 10^{-7}$ и нижние границы определяемых концентраций $1.66 \cdot 10^{-6}$ и $1.07 \cdot 10^{-6}$ для L- и для D-энантиомеров триптофана соответственно. Большую чувствительность сенсор проявляет к D-триптофану ($\Delta E_p = 20 \text{ мВ}$, $i_{pD}/i_{pL} = 1.58$). Разработанный сенсор успешно апробирован для определения энантиомеров триптофана в модельных растворах

чистых энантиомеров, в смеси энантиомеров, в биологических жидкостях и в таблетированных формах биологически активных добавок. Показано, что предложенный сенсор позволяет с высокой вероятностью определять соотношение L- и D-энантиомеров триптофана в смеси. Основными преимуществами разработанного сенсора являются простота изготовления, низкая стоимость и стабильность при хранении в течении 30 дней.

Авторы выражают благодарность Лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН за предоставленные образцы цеолитов. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>

Литература

1. Maistrenko V.N., Zil'berg R.A. Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials // Journal of Analytical Chemistry. 2020. Vol. 75. No. 12. P. 1514-1526.
2. Maistrenko V.N., Sidel'nikov A.V., Zil'berg R.A. Enantioselective Voltammetric Sensors: New Solutions // Journal of Analytical Chemistry. 2018. Vol. 73. No. 1. P. 1-9.
3. Майстренко, В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В.Н. Майстренко, Г.А. Евтюгин, Р.А. Зильберг. // Уфа : Башкирский государственный университет, 2018. 189 с.
4. Vakulin I.V., Bugaets D.V., Zilberg R.A., Maistrenko V.N. Semi-empirical methods in RedOx potential calculations of substituted aromatic compounds: Parameterizations, solvation models, approximation by frontier molecular orbital energies // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 294. P. 423-430.
5. Вакулин И.В., Бугаец Д.В., Зильберг Р.А. Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 11. С. 53-59.
6. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier // Chirality. 2022. Vol. 34. No. 11. P. 1472-1488

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ХИРАЛЬНЫХ СЕЛЕКТОРОВ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

М.А. Сычева, Ч.Р. Мухаметдинов, Р.А. Зильберг

Уфимский Университет Науки и Технологий, Уфа, Россия

ZilbergRA@yandex.ru

Энантиселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) представляют значительный интерес в области аналитической и медицинской химии для экспресс-анализа и распознавания фармакологически активных компонентов в лекарственных препаратах, а также для установления энантиочистоты соединений. Несмотря на определенные успехи в создании и применении энантиселективных сенсоров на основе пастовых электродов [1-5], поиск оптимальных хиральных модификаторов всё ещё остаётся важной и актуальной задачей. В силу своей доступности, низкой себестоимости и возможности регулирования свойств в широчайших пределах крайне перспективными представляются комплексы переходных металлов с органическими хиральными лигандами. Несомненно, что энантиселективность и прочие характеристики ЭВС определяются как структурой хирального лиганда, так и структурой самого комплекса [6-5]. Благодаря успехам синтетической органической химии открываются широкие возможности регулирования свойств образующихся комплексов за счет формирования лигандов заданной структуры, что позволяет целенаправленно проектировать высокоселективные, устойчивые и стабильные во времени ЭВС.

В данной работе нами изучена возможность применения хиральных октаэдрических комплексов кобальта (III) и 1,2-диаминоциклогексана - структурного фрагмента, содержащего асимметрические атомы углерода, благодаря которым достигается оптическая активность лигандов, в качестве хиральных селекторов при создании энантиселективных вольтамперометрических сенсоров на основе пастовых электродов. Подобные комплексы вполне устойчивы, доступны и способны обеспечить достаточную энантиселективность при определении хиральных органических соединений. Установлено, что на немодифицированном пастовом электроде из графитированной термической сажи CarboblackC (CBPE) разница в аналитических сигналах L- и D-Trp отсутствует. В случае $\Lambda(R,R)\text{-Co-Cl/CBPE}$ и $\Delta(S,S)\text{-Co-Cl/CBPE}$ разница сигналов наблюдается по токам пиков ($i_D/i_L = 1.36$, $i_L/i_D = 1.34$) и по потенциалам окисления ($\Delta E_p \approx 35$ mV). При замене Cl^- во внешней координационной сфере комплекса $\Lambda(R,R)\text{-Co-}$ на PF_6^- наблюдается снижение разности окислительно-восстановительных потенциалов более чем в два раза ($\Delta E_p = 15$ mV) при малозаметном влиянии на отношение токов пиков ($i_D/i_L = 1.28$). Наблюдаемый эффект противоиона объясняется стерическим фактором, что делает сенсор $\Delta(S,S)\text{-Co-PF}_6/\text{CBPE}$ менее выгодным. Также была изучена зеркальность изменений потенциалов в случае применения в качестве модификатора энантиомеров 1,2-диаминоциклогексана - структурного фрагмента, содержащего асимметрические атомы углерода, благодаря которым достигается оптическая активность лигандов. Энантиселективность таких сенсоров значительно ухудшается ($i_L/i_D = 1.16$, $i_D/i_L = 1.15$, $\Delta E_p = 5$ mV). На основе полученных данных установлено, что наряду с ухудшением энантиселективности

меняется и конфигурация энантиомера, к которому модификатор определенной конфигурации проявляет наибольшую чувствительность.

Далее полученный ЭВС $\Lambda(R,R)$ -Co-Cl/CBPE исследовали на предмет определения количества Trp в моче, плазме крови человека и образцах фармацевтических препаратов, что свидетельствует о его практической применимости. Важным преимуществом разработанного сенсора является различие потенциалов окисления энантиомеров Trp ($\Delta E_p=35$ мВ), что позволяет определять энантиомеры Trp в их смесях. Простота получения хирального комплекса Co(III) из недорогих коммерческих материалов, высокая стабильность и нерастворимость в воде делают его перспективным селектором для создания эффективного многофункционального ЭВС для анализа различных водных растворов.

Авторы выражают благодарность Институту элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа за предоставленные образцы комплексов кобальта (III). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № . 23-23-00340; <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>

Литература

1. Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element / L. R. Zagitova, V. N. Maistrenko, Y. A. Yarkaeva [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2021. Vol. 880. P. 114939.
2. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid / R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. Vol. 861. P. 113986.
3. A Chiral Voltammetric Sensor Based on a Paste Electrode Modified by Cyanuric Acid for the Recognition and Determination of Tyrosine Enantiomers / R. A. Zil'berg, V. N. Maistrenko, L. R. Kabirova [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2020. Vol. 75, No. 1. P. 101-110.
4. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю. А. Яркаяева, Е. Н. Исламуратова, Л. Р. Загитова [и др.] // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76, № 11. С. 1038-1048.
5. Хемометрические подходы при обработке вольтамперограмм энантиомеров тирозина / Л. Р. Кабирова, Д. И. Дубровский, Н. А. Никонова [и др.] // Доклады Башкирского университета. 2019. Т. 4, № 4. С. 369-372.
6. Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 76, No. 12. P. 1438-1448.
7. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. 2022. Vol. 10, No. 8. P. 117.
8. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 3. С. 193-204.
9. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Р. А. Зильберг, Г. Р. Каримова, А. С. Терентьева [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26, № 1. С. 84-92.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА И МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКОВ В БАТАРЕЕ МЭБ ПРОТОЧНОГО РЕДОКС-АККУМУЛЯТОРА

Д.О. Толстель^{1,2}, А.Т. Глазков¹, Д.В. Конев^{1,3}, М.А. Воротынцев^{1,3}

¹ *Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

tolstel_dm@mail.ru

Рост доли альтернативных источников энергии в мировом производстве усилил потребность в эффективных системах ее накопления для сглаживания дисбаланса между переменным производством и потреблением. Среди этих систем проточные редокс-батареи (ПРБ) рассматриваются как наиболее подходящее электрохимическое устройство для накопления и вторичного производства электроэнергии [1]. В частности, ванадиевые ПРБ (ВПРБ) обладают хорошей стабильностью (до 20 000 циклов заряд/разряд), но их распространение ограничивается высокой стоимостью ванадиевого сырья для производства электролита, составляющего по разным оценкам от 40 до 60% стоимости единицы запасаемой энергии. Для снижения общей стоимости системы проводятся исследования оптимизации ключевых компонентов и условий работы ВПРБ, направленные на повышение коэффициента использования емкости электролита и циклического ресурса разрядного блока – батареи единичных ячеек. Оптимизация конструкции батареи в виде набора мембранно-электродных блоков (МЭБ), называемого стеком, может обеспечить нужные характеристики, но важно учесть инженерные аспекты, включая управление распределением потоков электролитов, тока и напряжения, а также снижение потерь от шунтирующих токов [2]. Моделирование этого явления через эквивалентные схемы МЭБ позволяет эффективно решать задачу снижения шунтирующих токов, а также кроссовера компонентов растворов через мембрану, учитывая динамику тока и напряжения внутри стека.

Шунтирующие токи – одна из ключевых проблем стеков проточных редокс-батарей, так как помимо потерь емкости вызывает негативные эффекты, связанные с локальными разрушениями электродов и биполярных пластин. Снижение величины как самих шунтирующих токов, так и их разрушающего воздействия на материалы может быть выполнено на стадии проектирования батареи путем регулирования сопротивления каналов для подачи электролита. Решение для данной проблемы может быть найдено с помощью расчетной модели для распределения токов в эквивалентной схеме батареи (рисунок 1), построенной на основании баланса токов в узлах, а также падений напряжений и ЭДС во внутренних контурах согласно законам Кирхгоффа [3].

В настоящей работе представлена верификация модели распределения тока в стеке ванадиевой проточной редокс-батареи оригинальной конструкции, допускающей определение сопротивлений МЭБ и каналов подачи электролита путем прямого измерения. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных значений фарадеевской эффективности заряд-разрядного цикла (рисунок 2) определены потери емкости электролита, связанные с кроссовером соединений ванадия через мембрану.

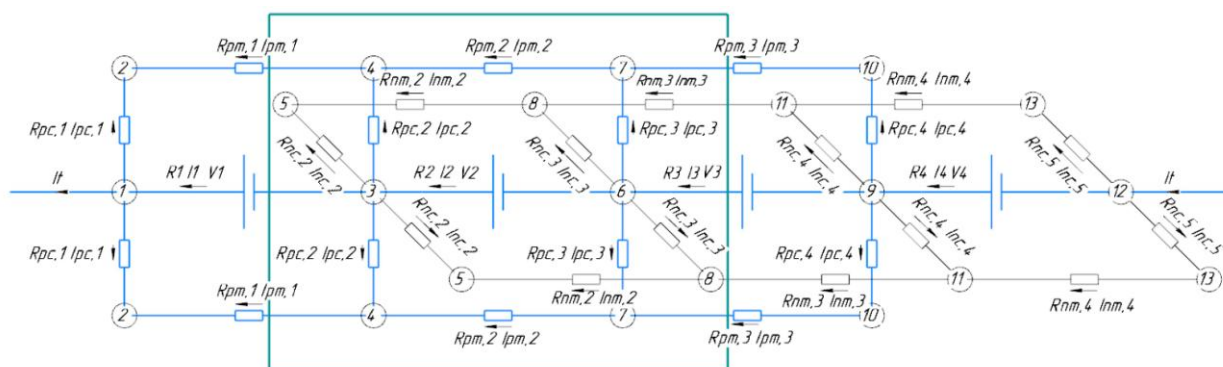


Рисунок 1. Эквивалентная схема батареи, составленной из 4 МЭБ. Рамкой выделен повторяющийся фрагмент схемы.

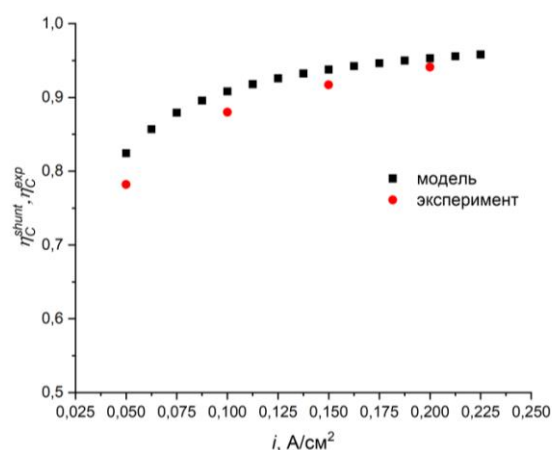


Рисунок 2. Сопоставление расчетной и экспериментальной эффективностей гальваностатического заряд-разрядного цикла батареи из 4 ячеек площадью 4 см² при разных величинах плотности заряд/разрядного тока.

Успешная верификация эквивалентной схемы и метода измерения входящих в нее параметров позволили распространить предложенный подход на батарею гибридных МЭБ, в которых один из электродов функционирует на основе реакций окисления/выделения водорода. Полученные результаты анализа распределения токов сопоставлены с таковыми для традиционной ПРБ с двумя электролитами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 23-13-00428.

Литература

1. Petrov, M.M.; Modestov, A.D.; Konev, D.V.; Antipov, A.E.; Loktionov, P.A.; Pichugov, R.D.; Kartashova, N.V.; Glazkov, A.T.; Abunaeva, L.Z.; Andreev, V.N.; et al. Redox Flow Batteries: Role in Modern Electric Power Industry and Comparative Characteristics of the Main Types. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 677–702.
2. Ke, X., Prah, J. M., Alexander, J. I. D., Wainright, J. S., Zawodzinski, T. A., and Savinell, R. F., Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, no. 23, p. 8721
3. Chen, Y.-S., Ho, S.-Y., Chou, H.-W., and Wei, H.-J., Modeling the effect of shunt current on the charge transfer efficiency of an all-vanadium redox flow battery, *J. Power Sources*, 2018, vol. 390, p. 168

ФОТОЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (Zn, W, V), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

А.А. Ульянкина, А.Д. Царенко, Т.А. Молодцова, Н.В. Смирнова

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

anya-barbashova@yandex.ru

В настоящее время каталитические технологии с использованием возобновляемых топливно-сырьевых ресурсов, в частности солнечной энергии и биомассы, рассматривают в качестве перспективных процессов, направленных на преодоление энерго-экологического кризиса. Основные их преимущества по сравнению с традиционными процессами: экологическая безопасность, доступность возобновляемых ресурсов и мягкие условия (комнатная температура, атмосферное давление, водные среды). Ключевыми направлениями практического применения таких технологий являются фотоиндуцируемые процессы генерации водорода в качестве энергоносителя или напрямую электроэнергии [1]. Первостепенную роль в развитии фотоиндуцируемых каталитических процессов играют наночастицы оксидов/(окси)гидроксидов металлов [2].

Электрохимические методы синтеза наночастиц оксидов/(окси)гидроксидов металлов в последние годы зарекомендовали себя как путь к малоотходному, малотоннажному, высокочистому производству значимых соединений, что связано с рядом их преимуществ. Электрохимический синтез соответствует всем основным принципам «зеленой» химии и может быть эффективно использован для получения широкого ряда материалов для гетерогенного катализа. При этом варьирование различных переменных (рН электролита, его природы, температуры, величины потенциала и тока и др.), которые заметно влияют на физико-химические характеристики получаемых материалов, создает условия для управления процессами зарождения и роста кристаллов в приэлектродном слое/объеме электролита [3]. Создание сильно неравновесных условий в процессах переменноточковой поляризации обеспечивает наряду с эффективным управлением структурно-морфологическими характеристиками продуктов получение материалов, которые содержат атомы в низкокоординированном состоянии, а также структурные и поверхностные дефекты, которые служат активными центрами для протекания фото- и электрокаталитических реакций.

В работе исследовано электрохимическое поведение ряда металлов (Zn, W, V) под действием переменного импульсного тока (ПИТ) и установлено влияние условий электрохимического синтеза (природа и концентрация электролита, электрические параметры тока) на возможность получения дисперсных продуктов и скорость их формирования. Определены состав и структурно-морфологические характеристики полученных продуктов в зависимости от условий синтеза.

Установлены оптимальный состав электролита и электрические параметры тока, обеспечивающие образование наночастиц WO_3 и V_2O_5 (хлорид аммония, симметричный ПИТ с соотношением $j_a:j_k$ 3:3 А/см²) и ZnO (хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, асимметричный ПИТ $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см²) с высокой скоростью. На основе нанопорошков ZnO и WO_3 , электрохимически синтезированных

под действием переменного импульсного тока, получена серия нанокomпозитов ZnO/ZnWO₄ с различным содержанием фазы ZnWO₄.

Фотоэлектроактивность синтезированных материалов в качестве фотоанодных была исследована в процессах окисления воды и ряда органических «топлив» в проточном фотокаталитическом топливном элементе (ФТЭ) при освещении симулированным солнечным светом. Установлено влияние термообработки наночастиц оксидов металлов (Zn, W, V) на их фотоэлектроактивность. Определены температуры, обеспечивающие формирование материалов с оптимальной структурой для фотоэлектрохимических приложений, которые составили 300°C для ZnO и 500°C для WO₃ и V₂O₅.

Эффективность ФТЭ с использованием WO₃/FTO в качестве фотоанода увеличивалась в ряду используемых органических топлив: муравьиная кислота < глицерин < этанол < глюкоза. Максимальные значения плотности фототока и мощности были достигнуты в присутствии глюкозы и составили 704 мкА/см² и 140,8 мкВт/см² соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10219, <https://rscf.ru/project/23-79-10219/>

Литература

1. Wang, Z., Lin, Y., Chen, R., Liao, Q., Zhu, X., An, L., He, X., Zhang, W. A micro membrane-less photoelectrochemical cell for hydrogen and electricity generation in the presence of methanol // *Electrochimica Acta*. 2017. vol. 245, p. 549-560.
2. Pattnaik, A., Sahu, J.N., Poonia, A.K., Ghosh, P. Current perspective of nano-engineered metal oxide based photocatalysts in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants in wastewater // *Chemical Engineering Research and Design*. 2023. vol. 190, p. 667-686.
3. Kromer, M.L.; Monzo, J., Lawrence, M., Kolodziej, A., Gossage, Z., Simpson, B., Morandi, S., Yanson, A., Rodríguez-López, J., Rodríguez, P. High-Throughput Preparation of Metal Oxide Nanocrystals by Cathodic Corrosion and Their Use as Active Photocatalysts // *Langmuir*. 2017. vol. 33(46), p. 13295-13302.

КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ ИЗ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

В.Л. Филиппов^{1,2}, А.В. Руднев¹

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

² АНООВО Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

vadim.filippov.97@gmail.com

В промышленности широко распространен процесс электрохимического осаждения меди, который применяется для создания подслоев, декоративных покрытий, токопроводящих дорожек в печатных платах, в гальванопластике [1]. Однако при погружении изделия из электроотрицательного металла, например, железа, в стандартный кислый электролит меднения, протекает процесс контактного вытеснения меди, приводящий к ухудшению адгезии осаждаемого покрытия к изделию. В настоящий момент данная проблема решается использованием электролитов, в которых ионы меди связываются в прочные комплексные соединения – токсичных и дорогих цианистых или сложных в приготовлении и использовании пиррофосфатных [2]. Восстановление комплексных ионов происходит при более отрицательных потенциалах по сравнению с простыми гидратированными ионами, что приводит к подавлению контактного осаждения [2]. Альтернативой водным растворам меднения могут служить глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – смеси компонентов, образующих друг с другом водородные связи. Данные среды обладают относительно высокой ионной проводимостью, термической и электрохимической стабильностью, относительно безопасны и хорошо растворяют различные соли и оксиды металлов с образованием комплексных соединений [3]. Например, при растворении CuCl и CuCl_2 в одном из наиболее перспективных для электроосаждения ГЭР, эталайне (смеси холинхлорида и этиленгликоля (1:2)), образуются хлоридные комплексные ионы $[\text{CuCl}_2]^-$ и $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ соответственно [4], что может минимизировать контактное осаждение меди. Ранее сообщалось, что в растворах как одновалентной, так и двухвалентной меди в эталайне возможно получать гальванические осадки [1, 5]. Однако крайне малое число публикаций посвящено контактному осаждению металлов в растворах на основе ГЭР. В данной работе мы впервые исследовали процесс контактного осаждения меди на подложках из чистого железа в растворах CuCl и CuCl_2 в эталайне.

Контактное осаждение проводили погружением Fe подложек (фольга) в раствор эталайна содержащий 0,3 М Cu(I) или Cu(II) при комнатной температуре на различные промежутки времени. Наличие и морфологию осадков исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Количественный анализ контактно осажденной меди проведен с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Поверхность железа после полировки была достаточно гладкой (рис. 1а), а наибольшая высота профиля поперечного сечения на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ составляла $\sim 7 \text{ нм}$. Выдержка железа в растворе эталайна, содержащем ионы Cu(I) не приводила к существенному изменению морфологии поверхности даже за 24 ч (рис. 1б). Высота профиля поперечного сечения не изменилась, на поверхности, как и до обработки, наблюдались небольшие царапины, на ЭДРС-спектрах не выявлено пиков, соответствующих меди. Кардинально иная ситуация наблюдается в двухвалентном

растворе меди в эталайне, контактное осаждение в котором протекает с существенной скоростью. Об этом можно судить как визуально (поверхность образца в течение нескольких минут теряет блеск и покрывается неравномерным осадком медного цвета, а при длительной выдержке приобретает черный цвет), так и по АСМ- и СЭМ-изображениям, на которых уже после выдержки в течение 5 минут появляется множество частиц меди высотой порядка 60 нм (рис. 1в). Контактное осаждение меди на Fe подтверждается элементным анализом: на ЭДР-спектрах наблюдаются четкие пики, соответствующие меди (рис. 1г).

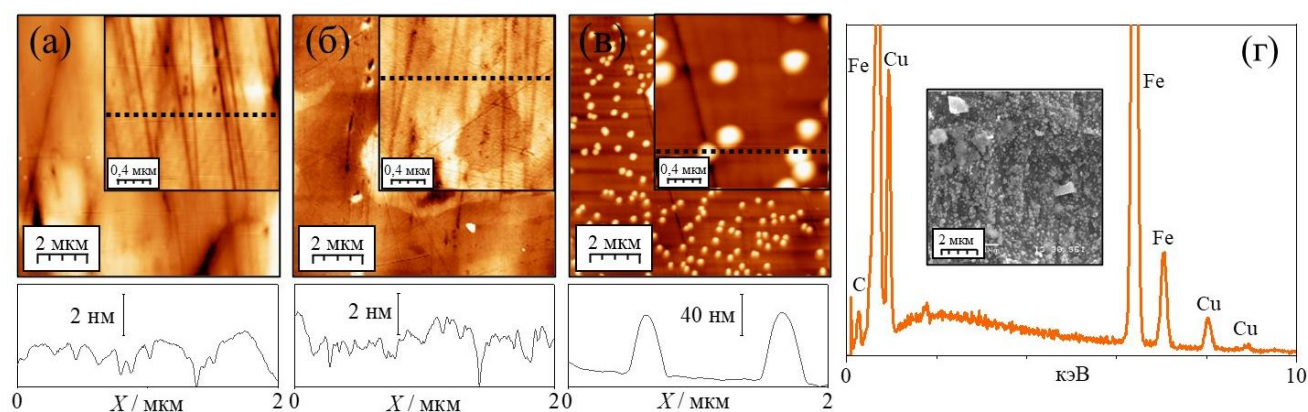


Рис. 1. АСМ-изображения и профили поперечного сечения (получены по пунктирной линии) Fe подложки (а) до и (б,в) после выдержки в растворе эталайна, содержащем (б) 0,3 М CuCl в течение 24 ч и (в) 0,3 М CuCl_2 в течение 5 мин. (г) ЭДР-спектр и СЭМ-изображение Fe подложки после выдержки в растворе эталайна, содержащем 0,3 М CuCl_2 в течение 24 ч

В работе с помощью микроскопии и ИСП-МС проанализирована динамика контактного осаждения меди на Fe из растворов в эталайне, а также проведено исследование влияния контактного осаждения на формирование медного осадка при электроосаждении. В заключении отметим, что растворы Cu(I) и Cu(II) в эталайне показали разную склонность к инициированию контактного осаждения – в первом случае процесс протекает с крайне низкой скоростью и не оказывает влияния на электрохимическое меднение, а во втором, напротив, имеет место активное контактное осаждение.

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы также благодарим Шапагина А.В. за помощь в измерениях СЭМ/ЭДРС и Жилову В.И. за измерения методом ИСП-МС.

Литература

1. Ghosh S. Electrodeposition of Cu, Sn and Cu-Sn alloy from choline chloride ionic liquid; Newcastle University, 2013.
2. Гамбург, Ю., Зангари, Д. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 438 с.
3. Hansen B. B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J. M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B. W. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications // Chemical reviews. 2020. vol. 121, p. 1232-1285.
4. Hartley J. M., Ip C.-M., Forrest G. C., Singh K., Gurman S. J., Ryder K. S., Abbott A. P., Frisch G. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents // Inorganic chemistry. 2014. vol. 53, p. 6280-6288.
5. Abbott A. P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K. J., Ryder K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. vol. 11, p. 4269-4277.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ (СО)ОСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЛАНТАНА ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛФОСФАТА

В.Л. Филиппов^{1,2}, О.И. Зайцев¹, А.В. Черпаха³, А.В. Руднев¹

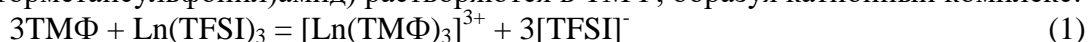
¹ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

² АНООВО Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

rudnev@phychе.ac.ru

Понимание процесса (со)осаждения лантаноидов (Ln) является важным шагом к возможности их эффективного рециклинга и электрохимического формирования материалов на их основе. Низкотемпературное электрохимическое осаждение лантаноидов и их сплавов для вторичной переработки и получения функциональных материалов может стать хорошей альтернативой используемому в настоящее время высокотемпературному электролизу расплавленных солей [1]. Растущий интерес к органическим ионным системам, таким как, например, ионные жидкости (ИЖ) обусловлен их превосходными физико-химическими свойствами, в частности нелетучестью, термической и электрохимической стабильностью. Кроме того, органические ионные системы могут использоваться для экстракции лантаноидов. Таким образом, комбинированный процесс экстракции и электроосаждения имеет хорошие практические перспективы. Интересный подход к электроосаждению лантаноидов основан на том, что ионы Ln(III) образуют комплексы с рядом нейтральных электронодонорных соединений, таких как триметилфосфат (ТМФ) или трибутилфосфат (ТБФ) [1]. Например, соли Ln(TFSI)₃ (TFSI = бис-(трифторметансульфонил)амид) растворяются в ТМФ, образуя катионный комплекс:



В литературе имеется ряд работ, исследующих электроосаждение некоторых лантаноидов из подобных органических ионных систем и демонстрирующих применимость такого подхода [2, 3].

В данной работе мы исследовали поведение ионов Co(II) и La(III) в соответствующих однокомпонентных растворах в ТМФ, возможность электроосаждения этих металлов, а также возможность соосаждения La-Co из двухкомпонентного раствора в ТМФ. В качестве подложек для осаждения использовали монокристаллические электроды Pt(111), обладающие гладкой поверхностью с немногочисленными структурными дефектами (ступени монокристаллической высоты, кинки, пакеты ступеней, дислокации). Использование таких электродов позволяет с легкостью идентифицировать наличие и структуру осадка с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для анализа осадков методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДРС) в качестве подложки дополнительно использовали Pt фольгу. На циклических вольтамперограммах (ЦВА) Pt(111), полученных в растворах 0.1 - 0.3 М CoCl₂ + ТМФ, происходило увеличение катодного тока при $E < -1.0$ В, а анодной развертке наблюдался пик (рис. 1а). Эти вольтамперометрические особенности приписаны нами соответственно электровосстановлению ионов Co(II) до Co(0) и обратной реакции. АСМ подтверждает формирование осадка Co. Полученные данные подтверждают, что, во-первых, раствор CoCl₂ в ТМФ обладает ионной проводимостью, хотя и не очень

высокой (существенно ниже, чем растворы $\text{La}(\text{TFSI})_3$ в ТМФ), и, во-вторых, электровосстановление Co происходит в растворе ТМФ с образованием сплошного зернистого осадка.

На ЦВА в растворе $\text{La}(\text{TFSI})_3 + \text{ТМФ}$ наблюдается катодная волна при $E < -0.8$ В при отсутствии анодного противопика (рис. 1а). Данные АСМ указывают на формирование тонкого осадка. Предположительно, рост осадка La сильно замедлен вследствие его окисления в ходе реакции с остаточной водой (<100 ppm), либо образования пассивной пленки соединений La на поверхности электрода, блокирующих дальнейшее электровосстановление катионных комплексов $\text{La}(\text{III})$.

В двухкомпонентном растворе наблюдается существенное увеличение катодных токов при $E < -1.0$ В (рис. 1а). На ЦВА можно различить две катодные волны K1 и K2, которые предварительно можно приписать осаждению Co (K1) и La (K2), а также восстановлению растворителя (токи накладываются на процессы K1 и K2). На анодной развертке наблюдается двойной пик, соответствующий растворению осадка.

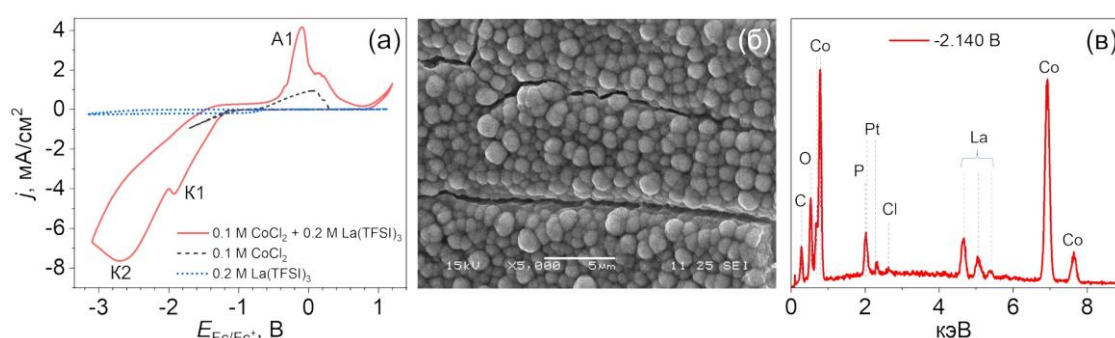


Рис. 1. (а) ЦВА Pt(111) в ТМФ, содержащем 0.1 М CoCl_2 , 0.2 М $\text{La}(\text{TFSI})_3$ или 0.1 М $\text{CoCl}_2 + 0.2$ М $\text{La}(\text{TFSI})_3$. Скорость развертки потенциала была 0.010 В/с. (б) СЭМ-изображение осадка на Pt фольге, полученном в растворе 0.1 М $\text{CoCl}_2 + 0.2$ М $\text{La}(\text{TFSI})_3$ в ТМФ при -2.140 В в течение 1200 с. (в) ЭДР-спектр осадка. Атомарное соотношение La к Co составляет 1:12.8.

Потенциостатическое соосаждение La и Co проводили при разных потенциалах. Данные СЭМ (рис. 1б), ЭДРС (рис. 1в) и АСМ подтверждают формирование сплошного зернистого осадка, содержащего как Co , так и La . Снижение потенциала осаждения приводило к увеличению содержания La , однако при потенциалах максимума K2 наблюдалось отслаивание осадка.

В заключении отметим, что в растворе на основе ТМФ электроосаждение $\text{La}(\text{III})$ активируется при совместном электровосстановлении с ионами $\text{Co}(\text{II})$, в результате чего формируется осадок La-Co .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00819, <https://rscf.ru/project/22-23-00819/>. Мы также благодарим А.В. Шапагина за измерения методами СЭМ/ЭДРС.

Литература

1. Rudnev A.V. Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents // Russ. Chem. Rev. 2020. vol. 89, p. 1463-1482.
2. Bagri P., Luo H., Popovs I., Thapaliya B. P., Dehaut J., Dai S. Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements // Electrochem. Commun. 2018. vol. 96. p. 88-92.
3. Matsumiya M., Kikuchi Y., Yamada T., Kawakami S. Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition // Sep. Purif. Technol. 2014. vol. 130. p. 91-101.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

**К.А. Харисова¹, Е.В. Алексеева¹, П.М. Корусенко¹,
Е.В. Князев², О.В. Левин¹**

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

ksenia.kharisova@mail.ru

Разработка эффективных электрокаталитических материалов для электрохимических устройств хранения и преобразования энергии, таких как топливные элементы и металл-воздушные батареи, ведется на протяжении длительного времени, однако до сих пор коммерческое применение таких устройств затруднено из-за высокой стоимости и плохой стабильности катализаторов на основе металлов платиновой группы и переходных металлов для реакции восстановления кислорода как в щелочных, так и кислых средах.

В последнее десятилетие материалы на основе углерода исследовались на предмет использования в качестве электрокатализаторов из-за их доступности и высокой проводимости. Одним из подходов создания каталитически активных материалов является их ионное облучение, позволяющее модифицировать поверхностные слои без введения примесей в структуру, что выгодно отличает такой способ от традиционных химических методов функционализации [1].

Модифицирование многостенных углеродных нанотрубок, произведенных Институтом Катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, проводили на ускорительной установке (ОНЦ СО РАН, г. Омск) с помощью облучения потоком ионов Ag^+ и N^+ нанесенного аэрозольным методом покрытия на титановой подложке. Средняя энергия ионов во всех экспериментах составляла 20 кэВ, флюенс пучка ионов изменяли в диапазоне от $7 \cdot 10^{15}$ до 10^{17} ион $\cdot\text{см}^{-2}$, давление в камере поддерживали на уровне $1,3 \cdot 10^{-4}$ мбар. Для исследования электрокаталитической активности модифицированных образцов получали циклические вольтамперограммы вращающегося стеклоуглеродного электрода с нанесенными материалами в стандартной трехэлектродной ячейке в насыщенном кислороде растворе 0,1 М КОН при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Как видно из поляризационных кривых восстановления кислорода (рисунок 1), предельного тока в интервале потенциалов 0,1-1,3 В относительно обратимого водородного электрода сравнения не наблюдается во всех случаях. Потенциал начала восстановления кислорода сдвигается в сторону меньших значений для облученных материалов, при этом увеличение времени экспозиции с 10 до 15 минут не оказывает существенного влияния на потенциал начала реакции. Полученные данные согласуются с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния, которые указывают на изменения в электронной структуре нанотрубок вследствие закрепления функциональных групп на их поверхности после ионно-лучевого облучения, что создает дополнительные каталитически активные центры на поверхности нанотрубок.

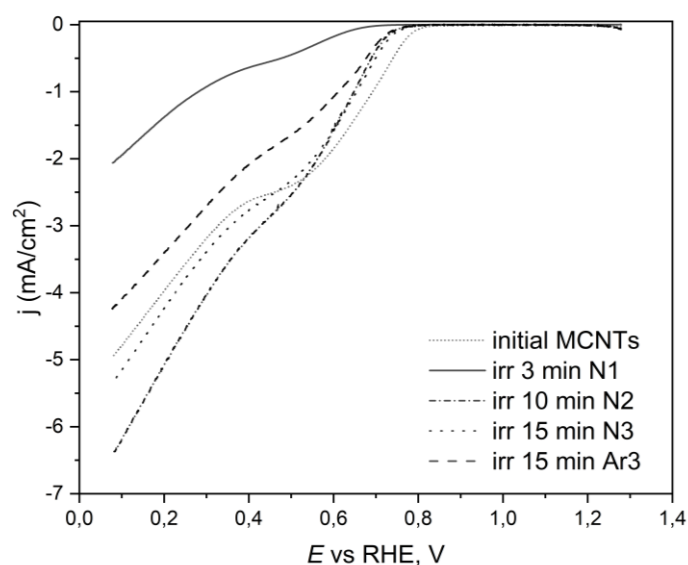


Рисунок 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода на вращающемся стеклоглеродном электроде с нанесенными модифицированными углеродными наноматериалами в насыщенном кислородом растворе 0,1 М КОН при скорости вращения 5000 об·мин⁻¹

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда грант №22-13-00035.

Литература

1. Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V., Kushkina K.D., Stepanov A.V., Chernysh V.S., Chechenin N.G., Shemukhin A.A. MWCNT-based surfaces with tunable wettability obtained by He⁺ ion irradiation // *Surfaces and Interfaces*, 2021. vol. 23.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Ю.М. Артемкина, В.Ю. Дзюба, У.Н. Одинаев, Н.В. Свириденкова,
В.В. Щербаков

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

shcherbakov.v.v@muctr.ru.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют практический интерес в связи с поиском электролитных систем для химических источников тока и накопителей электрической энергии, устойчивых в широком интервале температур, не горючих и мало летучих. Поэтому важным является изучение электропроводности (ЭП) различных по природе ИЖ в широком интервале температур. В данной работе анализируется зависимость удельной ЭП трех ИЖ – бистрифторметансульфониламидов 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиния ($[\text{BMPy}][\text{NTf}_2]$, ИЖ-2) и бутилтриметиламмония ($[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$, ИЖ-3).

Измерение удельной ЭП проводилось в интервале температур 20 – 200 °С с использованием измерителя иммитанса E7-20. Поскольку ИЖ гигроскопичны, перед проведением измерений они высушивались в течение пяти часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60 °С. Погрешность измерения удельной ЭП ИЖ не превышала 0,5 %.

Зависимость удельной ЭП κ исследуемых ИЖ от температуры приведена на рис. 1а.

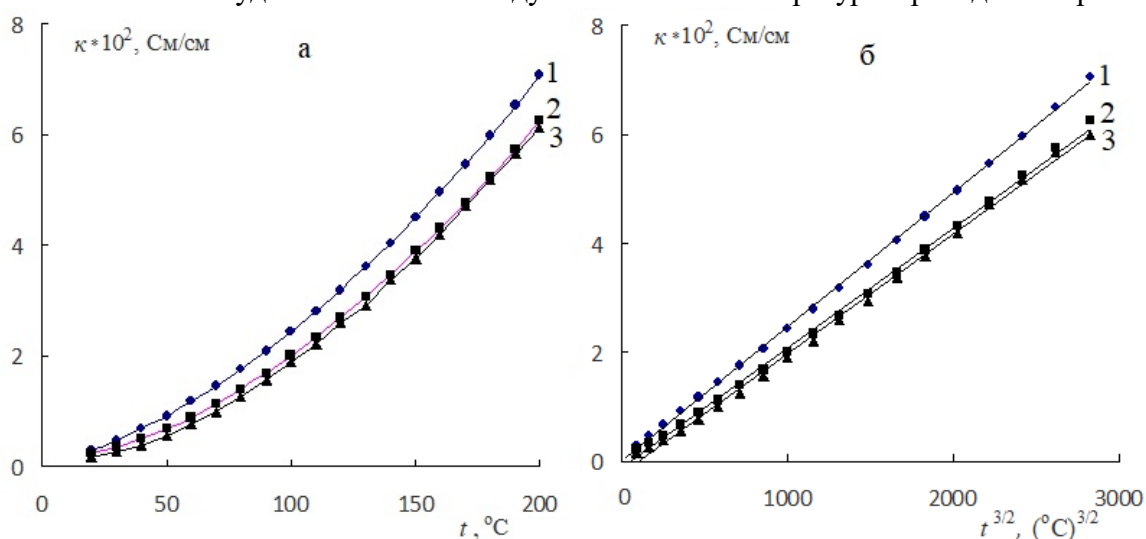


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП ИЖ-1 (1), ИЖ-2 (2) и ИЖ-3 (3) от температуры (а) и от температуры в степени 3/2 (б)

Удельная ЭП κ увеличивается при повышении температуры в результате увеличения подвижности ионов и уменьшения вязкости. При этом для содержащих одинаковый анион $[\text{NTf}_2]^-$ ИЖ наблюдается следующая закономерность изменения κ :

$$\kappa [\text{BMIm}]^+ > \kappa [\text{BMPy}]^+ > \kappa [\text{N}_{4111}]^+. \quad (1)$$

Следует отметить различный характер зависимостей удельной ЭП от температуры для чистых ИЖ и их растворов в полярных растворителях. В чистых ИЖ удельная ЭП резко увеличивается при повышении температуры за счет значительного уменьшения их вязкости и зависимости $\kappa - t$ представляют собой вогнутые кривые [1,2], в то время, как в растворах ИЖ в полярных растворителях эти зависимости почти

линейны или являются слегка выпуклыми кривыми [3]. Приведенные на рис. 1а кривые спрямляются в координатах $\kappa - t^{3/2}$, рис. 1б. Приведенные на этом рисунке зависимости могут использоваться для оценки удельной ЭП ИЖ в интервале температур 20 – 200 °С.

На основании температурной зависимости удельной ЭП ИЖ по уравнению [4]

$$E_{\kappa} = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)} \quad (2)$$

была рассчитана энергии активации E_{κ} удельной ЭП E_{κ} . В уравнении (2) κ_1 , κ_2 и κ_3 – величины удельной ЭП при температурах T_1 , T_2 и T_3 , R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. E_{κ} исследуемых ИЖ снижается при повышении температуры, рис. 2, в результате разрушения их собственной структуры.

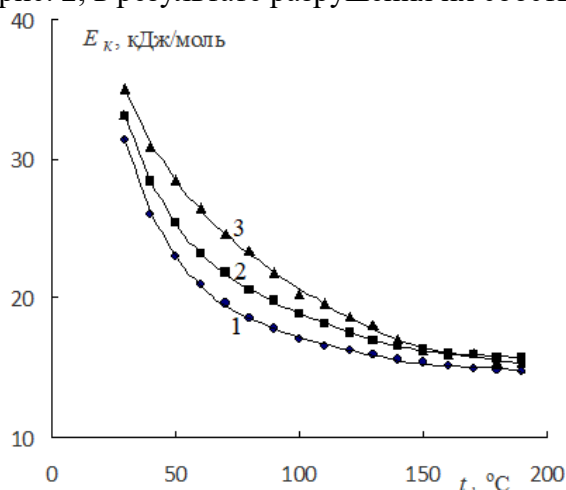


Рис. 2. Зависимость энергии активации удельной ЭП ИЖ-1 (1), ИЖ-2 (2) и ИЖ-3 (3) от температуры

При этом, в отличие от описываемой неравенством (1) закономерности изменения удельной ЭП κ , для энергии активации ЭП E_{κ} наблюдается противоположная закономерность:

$$E_{\kappa} [\text{BMIm}]^+ < E_{\kappa} [\text{BMPy}]^+ < E_{\kappa} [\text{N}_{4111}]^+ \quad (3)$$

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Литература

1. Fang, D.-W., Xia, V.-C., Jian-tao Zuo, J.-t., Zhou, Z.-k., Li, J., Yan, J.-z. Physicochemical properties of ionic liquids $[\text{Cnmim}][\text{SbF}_6]$ ($n = 4, 5, 6$). // *J. Chem. Thermodynamics*. 2019. V. 131. P. 360–368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.018>.
2. Plechkova, N.V., Salma, U., Shcherbakov, V.V. Artemkina, Yu.M. Electrical Conductivities and Dielectric Properties of Ionic Liquids and Their Solutions. In "Properties and Applications of Ionic Liquids". Series: Materials Science and Technologies; Chemistry Research and Applications. Aditors: Nouredine Abidi and Julia L. Shamshina. Nova Science Publishers. 2023. P. 35-104. DOI: <https://doi.org/10.52305/HFEO4188>.
3. Shcherbakov, V.V., Artemkina, Yu.M., Akimova, I.A. Artemkina, I.M. Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions . // *Materials*. 2021. Issue 19. 1340690. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14195617>
4. Artemkina, Yu.M., Shcherbakov, V.V., Akimova, I.A. The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity Activation Energy of the of Aqueous Electrolyte Solutions. // *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1031. P. 228-233. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228>

МЕМБРАНЫ МА-41, ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ

П.А. Юрова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

polina31415@mail.ru

Ионообменные мембраны широко используются в топливных элементах, электролизерах, в различных процессах разделения веществ, в т.ч. для водоочистки с помощью электродиализа, обработки сточных вод с выделением ценных компонентов. Модификация промышленных мембран позволяет добиться улучшения их свойств, таких как ионная проводимость и селективность [1]. Одним из перспективных допантов (модифицирующих агентов) является оксид церия. Кислородная нестехиометрия и возможность протекания обратимой реакции $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ [2] обуславливают активность наночастиц оксида церия в окислительно-восстановительных процессах и его антиоксидантные свойства. Более того, известно, что фосфат церия способен увеличивать селективность транспорта однозарядных ионов через гомогенные анионообменные мембраны [3]. С другой стороны, ионная проводимость таких мембран, как правило, понижается за счет уменьшения объема пор, доступного для процессов переноса. С этой точки зрения представляет интерес синтез и исследование проводящих свойств и селективности композиционных материалов на основе гетерогенных анионообменных мембран МА-41 и оксида церия, поверхность которого дополнительно модифицирована фосфат-анионами, что позволяет частично нивелировать этот недостаток. При этом особенно привлекательным представляются мембранные материалы, модифицированные оксидом церия не объемно, а поверхностно, поскольку для них вклад в понижение проводимости вносит лишь поверхностный слой, который может обеспечить роль селективного слоя.

Модификацию гетерогенных мембран МА-41 (толщина 430-450 мкм), представляющих собой сополимер полистирола с дивинилбензолом и содержащих четвертичные аммониевые основания, оксидом церия проводили методом *in situ*. Предварительно прокондиционированные по стандартной методике в поэтапно разбавляемом растворе хлорида натрия мембраны МА-41 последовательно обрабатывали солями церия и водным раствором аммиака. Для дополнительного улучшения свойств оксид церия модифицировали фосфат- ионами.

Для полученных композиционных мембран были определены содержание допанта (ω допанта), его распределение по толщине мембраны, влагосодержание ($\omega\text{H}_2\text{O}$), ионообменная ёмкость (ИОЕ), краевой угол смачивания (для определения степени гидрофильности поверхности), проводимость в различных ионных формах в контакте с водой, селективность к одно/двухзарядным анионам ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$) в процессе электродиализного обессоливания; получены вольт-амперные характеристики. Мембранный материал с наибольшим значением селективности был исследован на стабильность в течении 24 ч в ходе разделения одно- и двухзарядных анионов.

Модификация мембраны МА-41 приводит к внедрению 0,7-1 масс. % допанта. Согласно данным СЭМ, допант локализован в приповерхностном слое мембраны и не проникает вглубь образца более, чем на 30% его толщины. Ионообменная ёмкость всех гибридных мембран ниже, а влагосодержание отличается незначительно от

аналогичных параметров исходной мембраны (таблица). Композиционные мембранные материалы, полученные путем 6 последовательных циклов модификации, характеризуются более высокой степенью гидрофильности поверхности.

Таблица. Характеристики полученных мембранных материалов.

Мембранный материал	ИОЕ, ммоль/г	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, %	ω допанта, %	θ_c , °
МА-41	$1,33 \pm 0,04$	$30,6 \pm 0,5$	-	84 ± 2
МА-41_Ce_3 обр.	$1,20 \pm 0,03$	$30,6 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,1$	85 ± 5
МА-41_Ce_3 обр. NaP	$1,14 \pm 0,05$	$28,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,1$	85 ± 5
МА-41_Ce_6 обр.	$1,19 \pm 0,05$	$31,6 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,1$	76 ± 2
МА-41_Ce_6 обр. NaP	$1,10 \pm 0,05$	$30,0 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,1$	78 ± 2

Проводимость всех гибридных мембран в гидроксильной форме немного ниже, а в хлоридной форме близка к проводимости мембраны МА-41. При этом количество циклов обработки практически не влияет на проводимость модифицированных мембран в хлоридной и гидроксильной формах, и ее величины для этих образцов близки друг к другу в пределах погрешности измерения.

Согласно данным вольт-амперометрии, модификация мембран МА-41 оксидом церия приводит к росту величины предельного тока, уменьшению длины «плато» на вольт-амперных кривых. При этом для всех модифицированных образцов переход в сверхпредельное состояние происходит при более низких плотностях тока, чем для исходной мембраны. Показано, что внедрение оксида церия приводит к снижению плотности предельного тока, а дополнительная модификация фосфорнокислотными группами позволяет вернуться к исходному значению и даже превысить его в случае образца МА-41_Ce_6 обр. NaP.

Наиболее интересно, что модификация МА-41 приводит к увеличению избирательной проницаемости одновалентных анионов по отношению к двухвалентным ($\text{P}(\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{P}(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$). Мембрана, продемонстрировавшая наибольшую селективность к одновалентным анионам, была протестирована на стабильность в процессе электродиализного обессоливания в течение 24 ч. Коэффициенты избирательной проницаемости измеряли каждые 2 ч, и их значения сохраняли свои значения на протяжении всего эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-43-00138, <https://rscf.ru/project/23-43-00138/>.

Литература

1. Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Z., Xu T., Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives // *Progr. Polymer Sci.*, 2016, V. 57, P. 103.
2. Tinh V.D.C., Kim D. Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO• radical scavenger in Nafion ionomer // *J. Memb. Sci.*, 2020, V. 613, P. 118517.
3. Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavtsev A.B. The way to increase the monovalent ion selectivity of FujiFilm® anion-exchange membranes by cerium phosphate modification for electro dialysis desalination // *Desalination* 2022, V. 531, P. 115719.

**ПУБЛИКАЦИЯ В МАТЕРИАЛАХ
КОНФЕРЕНЦИИ**

АНАЛИЗ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

А.М. Адельянов, Е.А. Генералов, Вэнь Чжэнь, Л.В. Яковенко

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

adelyanov@physics.msu.ru

Биологическая активность высокомолекулярных соединений, в частности полисахаридов, детерминируется как специфическим воздействием на различные элементы биологической системы, так и неспецифическим влиянием (1). Наиболее консервативной среди клеточных организмов структурой, подверженной неспецифическому внешнему воздействию, является клеточная мембрана. Несмотря на схожесть морфологии и функций клеточные мембраны сильно разнятся по физико-химическим свойствам. Данный факт приводит к необходимости создания искусственных модельных систем, бислойных липидных мембран (БЛМ), с контролируемым составом и свойствами, с целью повышения достоверности и воспроизводимости получаемых экспериментальных данных (2, 3).

Один из подходов к исследованию свойств БЛМ это измерение тока проводимости через мембрану при различных условиях. Проводимость мембраны может быть обусловлена как наличием встроенных в мембрану ионных каналов, так и присутствием в омывающем растворе молекул переносчиков ионов; а также собственной проводимостью мембраны. Собственная проводимость мембраны возможна из-за спонтанного возникновения в ней пор. Характер такой проводимости схож с проводимостью, наблюдаемой при работе ионных каналов, поэтому такие поры называют липидными каналами (4, 5). Полиэтиленгликоли могут изменять проводимость липидных каналов, вплоть до полного блокирования (6). Кроме того, на вероятность образования пор влияют физические факторы такие как температура и внешнее электрическое поле. Для образующихся пор радиусом не меньше толщины самой мембраны энергия поры ΔG пропорциональна квадрату трансмембранной разности потенциалов, а вероятность такого образования пропорциональна $\exp(-\Delta G/kT)$ (7, 8).

Результат измерения тока через БЛМ представляет собой временной ряд. В общем случае определить модель, производящую такой временной ряд, невозможно. Одним из подходов к анализу таких временных рядов является метод расчета перестановочной энтропии. Также перестановочная энтропия может быть связана с энтропией Колмогорова-Синая для оценки сложности динамической системы. Чем больше значение перестановочной энтропии, тем меньше вклад регулярной компоненты временного ряда, и тем ближе поведение системы к хаотическому (9).

В данной работе изучали большие немодифицированные БЛМ, полученные из азолектина (25 мг/мл, декан). Мембрана формировалась методом Мюллера-Рудина в ячейке с раствором KCl 150 мМ, $NaCl$ 10 мМ, pH 6,8. Эксперименты проводили с помощью: источника Б5-44, генератора Г6-26, усилителя Kiethley-427, АЦП L-card E-502, осциллографа С1-101. Измерительная ячейка не была термостатирована, температуру контролировали контактным термометром, составляла 20°C, погрешность 1°C. Были сняты вольт-амперные характеристики для мембран в диапазоне от 0 до 50 мВ, с добавлением декстрана синего от 0,4 до 40 мкг/мл.

Наиболее достоверное, в смысле среднеквадратичного отклонения относительно контроля, влияние добавления декстрана синего обнаружили при 15-35 мВ.

Проводимость мембраны «с декстраном» была выше, чем в контроле. При этом значения перестановочной энтропии почти линейно убывали при увеличении внешней разности потенциалов с 0 до 30 мВ. Качественных изменений при варьировании концентрации декстрана синего не наблюдали. Эти результаты позволяют надеяться на потенциальную возможность создания в будущем нового типа детекторов малого количества вещества.

Литература

1. Генералов, Е.А., Симоненко, Е.Ю., Кульченко, Н.Г., Яковенко, Л.В. Молекулярные основы биологической активности полисахаридов при ассоциированных с COVID-19 состояниях. Биомед. хим. 2022. Т. 68, вып. 6. С. 403–418.
2. Рубин, А.Б. Биофизика: в 2 т. Т.2. Биофизика клеточных процессов. М.: Книжный дом «Университет». 2000.
3. Heimburg, T. Lipid ion channels // *Biophys. Chem.* 2010. vol. 150. p. 2–22.
4. Yafuso, M., Kennedy, S.J., Freeman, A. Spontaneous conductance changes, multilevel conductance states and negative differential resistance in oxidized cholesterol black lipid membranes // *J. Membrane Biol.* 1974. vol. 17. p. 201–212.
5. Antonov, V.F., Petrov, V.V., Molnar, A.A., Predvoditelev, D.A., Ivanov, A.S. The appearance of single-ion channels in unmodified lipid bilayer membranes at the phase transition temperature // *Nature.* 1980. vol. 283. p. 585–586.
6. Антонов, В.Ф., Смирнова, Е.Ю., Аносов, А.А., Норик, В.П., Немченко, О.Ю. "Блокирование"полиэтиленгликолем одиночных липидных пор, возникающих в немодифицированных бислойных липидных мембранах при фазовых переходах. Биофизика. 2008. Т. 53, вып. 5. С. 802–809.
7. Blicher, A., Heimburg, T. Voltage-Gated Lipid Ion Channels // *PLoS ONE.* 2013. vol. 8, no.6, e65707. doi:10.1371/journal.pone.0065707.
8. Glaser, R.W., Leikin, S.L., Chernomordik, L.V., Pastushenko, V.F., Sokirko, A.I. Reversible electrical breakdown of lipid bilayers: formation and evolution of pores // *Biochim. Biophys. Acta.* 1988. vol. 940. p. 275–287.
9. Bandt, C, Pompe, B. Permutation Entropy: A Natural Complexity Measure for Time Series // *Phys. Rev. Lett.* 2002. vol. 88. 174102; doi:10.1103/PhysRevLett.88.174102.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫМ ДОПИРОВАНИЕМ НАНОАЛМАЗАМИ

Д.В. Алексеев, Ю.Г. Матейшина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

d.alekseev1@list.ru

Последнее время научное мировое сообщество активно занимается развитием электрохимических источников тока. Важным компонентом в таких устройствах является электролит, от которого напрямую зависят как их области применения, так и электрохимические характеристики. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области твердых электролитов в связи их широким окном термической и электрохимической стабильности. Основными проблемами таких систем является низкая ионная проводимость и плохая смачиваемость электродами. Часть этих проблем можно решить переходом к композиционным твердым электролитам типа МХ-А, полученные гетерогенным допированием ионной соли (МХ) дисперсной инертной добавкой (А). Они представляют собой систему, имеющую несколько компонентов, среди которых один выполняет роль матрицы, а другой – наполнителя. Основное отличие композиционного материала от механической смеси – это образование неавтономной фазы – интерфейса – напрямую определяющего транспортные свойства композита. Поскольку большинство ионных солей состоят из ионов, размер одного больше размера другого, то следует ожидать, что при условии плотной упаковки на межфазной границе меньший ион будет обладать большим свободным объемом и смещаться сильнее, чем второй. Следовательно, в пространстве между поверхностными слоями образуется промежуточный заряженный слой, обогащенный ионами меньшего размера, обладающими большей подвижностью, и вакансиями этого же иона (рисунок 1). При повышении температуры вакансии образуют диффузный слой, обуславливающий ионную проводимость композиционного материала.

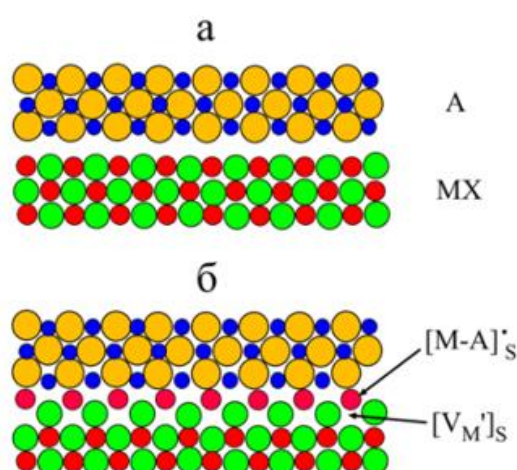


Рисунок 1 – Схема, иллюстрирующая изменение структуры ионной соли в области контакта фаз МХ-А в случае не взаимодействующих фаз (а) и при условии поверхностного воздействия (б) [1]

В данной работе исследуются физико-химические свойства композиционных твердых электролитов типа MX-A, где в качестве ионных солей выбраны представители с различным типом носителей заряда: перхлорат лития – проводник по ионам лития, традиционно использующийся в жидких электролитах; йодид серебра, как соль, обладающая проводимостью по ионам серебра по механизму Френкеля, используемая в качестве модельного объекта при исследовании проводимости твердых электролитов в связи с недостаточной проводимостью при низких температурах и наличием высокотемпературной суперионной фазы; нитрит цезия, проводящий по крупному катиону (Cs^+) и характеризуется наивысшей проводимостью в ряду нитритов щелочных металлов.

Выбор инертной добавки является ключевым моментом, основанным на поиске материала с высокой площадью удельной поверхности, химической инертностью по отношению к соли, термической стабильностью в исследуемом диапазоне температур. Традиционным дисперсным допантом в подобного рода композитах являются оксиды различной химической природы (наиболее часто используемые: Al_2O_3 , SiO_2 , также имеются публикации по применению таких оксидов как MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 и т.д. [2]). Стоит учитывать, что химическая природа оксида, их функциональный покров влияют на взаимодействие с различными ионными солями при образовании композитов, что вследствие оказывает влияние и на проводимость.

Наноалмазы – нанодисперсный углеродный материал со структурой алмаза, состоящие из алмазного ядра, переходной аморфной углеродной оболочки и поверхностного полифункционального слоя. Взаимодействие высокой поверхности наноалмазов ($S_{\text{уд}} \approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$) с солью играет немаловажную роль и определяют свойства композиционного материала. [3] Посредством гетерогенного допирования ионных солей наноалмазами было продемонстрировано, что наноалмазы во всем диапазоне концентраций образуют композиционный твердый электролит с CsNO_2 и LiClO_4 с образованием неавтономной аморфной фазы. Отмечено, что матрицы AgI в композитах могут испытывать сильные локальные напряжения, приводящие к стабилизации политипов с высокой ионной проводимостью.

Таким образом, показано, что наноалмазы являются первой неоксидной добавкой, вызвавшей сильное увеличение ионной проводимости солей (на 2-5 порядков), и продемонстрирована возможность использования такого твердого электролита в твердотельных суперконденсаторах.

Литература

1. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск.: Изд-во Сибирского отд-ния РАН. 2008. С. 254.
2. Mateyshina, Yu.; Slobodyuk, A.; Kavun, V.; Uvarov, N. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes $\text{CsNO}_2\text{-A}$ ($\text{A} = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) // *Solid State Ionics*. 2018. vol. 324, P. 196-201.
3. Mateyshina Yu. G.; Alekseev, D.V.; Uvarov, N. F. Ionic transport in CsNO_2 – based nanocomposites with inclusions of surface functionalized nanodiamonds // *Nanomaterials*. 2021. vol. 11, p. 1-10.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА

М.А. Бешкарев, С.Е. Смирнов

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

e beshkarevma@mpei.ru

Литиевые источники тока имеют большую популярность в современных устройствах, например, компьютеры и ноутбуки, сотовые телефоны, электронные часы, средства охранной сигнализации, детские игрушки, приборы ночного видения, беспилотные летательные аппараты и многое другое [1]. Современный мир стремится к микроминиатюризации электронной технике, требования со стороны потребителей постоянно возрастают, это влечет за собой возникший интерес к литиевым аккумуляторам. Электрохимическая система литий-феррофосфат лития является в настоящее время одной из наиболее перспективных. Целью настоящей работы было исследование влияния механоактивации (МА) на свойства катодов на основе фосфата лития-железа.

Твердофазные катоды готовили по предложенной ранее в НИУ «МЭИ» оригинальной методике [2]. Электродную массу размалывали на шаровой мельнице и наносили на поверхность токоотвода двумя способами. Первый, традиционный способ (ТС), заключается в напрессовке катодной массы на реакторную поверхность подложки электрода давлением 15 МПа. Второй способ позволяет вводить в процесс производства электродов дополнительную стадию воздействия на катодную массу: механоактивацию на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Полученный материал размалывали и напрессовывали на реакторную поверхность подложки электрода давлением 15 МПа. Тестирование электродов по трёх-электродной схеме проводилось при помощи многоканального потенциостата-гальваностата Элинс Р-20Х8 в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов от 3,7 до 2В. Сравнение электрохимических характеристик электродов, приготовленных ТС и с использованием МА показывают, что использование последней дает существенные преимущества как по разрядному потенциалу, так и по удельной емкости электрода. Выигрыш достигает порядка 15-20%. Преимущество достигается благодаря лучшей гомогенизации и компактированию активной массы электрода. Использование пластического деформирования приводит к значительному снижению всех составляющих поляризации электрода, что выражается в более высоком потенциале разряда. Катодный процесс лимитируется диффузией иона лития в твердой фазе, который протекает более интенсивно в материалах, содержащих структурные дефекты. Механоактивация способствует образованию большого количества дефектов в структуре твердых тел, что дает возможность значительно уменьшить диффузионную поляризацию электрода. Омическая и электрохимическая поляризации также снижаются, но в меньшей степени. В катодных материалах, представляющих собой гетерогенные смеси активной массы, электропроводящей добавки и связующего, при МА протекают интенсивные процессы массопереноса, которые приводят к их гомогенизации на молекулярном уровне.

Далее было исследовано влияние давления и угла поворота наковален на емкость катода. Как показали полученные результаты наиболее высокие характеристики электродов достигаются при обработке под давлением 1,7 ГПа, а угол поворота наковален составляет 300°. Дальнейшее увеличение давления и угла поворота

не дает выигрыша по емкости. Проведенные ресурсные испытания показали, что твердофазные катоды на основе литий-железо фосфата, приготовленные с использованием МА, обратимо циклируются при плотности тока $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Потеря емкости за 70 циклов заряда-разряда составила 0.05% за цикл. Сопоставление полученных результатов с литературными данными показало, что разработанные электроды по удельной емкости не уступают, а по стабильности превосходят известные зарубежные и отечественные аналоги.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023 – 2025 гг.

Литература

1. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries // Russian Chemical Reviews. 2015. vol. 84. no 8. p. 826-852.
2. Smirnov K.S., Zhorin V.A., Smirnov S.E. Study of Properties of Cathode Materials Based on Lithium Iron Phosphate. // Inor. Materials: Appl. Res., 2014, vol. 5, no 5, p. 467 - 470.

ПОТОКИ ПРОТОНОВ И ИЗМЕНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОПЛАСТОВ, АКТИВИРУЕМЫЕ ПРИ ГИПЕРПОЛЯРИЗАЦИИ ПЛАЗМАЛЕММЫ В КЛЕТКАХ ХАРОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

А.А. Булычев

Биологический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

bulychev@biophys.msu.ru

Сигнальные пути в клетках растений часто включают изменения электрического потенциала на плазматической мембране (ПМ). Генерация потенциала действия в возбудимых растительных клетках оказывает заметное влияние на фотосинтетическую активность. Клетки харовых водорослей способны генерировать, помимо потенциала действия, электрические сигналы другого типа. Активный гиперполяризационный ответ (ГО) развивается при пропускании через ПМ входящего электрического тока, который сравним по величине с природными круговыми токами, циркулирующими в освещенных клетках. Возникновение ГО обычно наблюдают после предварительного повышения K^+ -проводимости плазмалеммы и полной деполяризации ПМ путем добавления в среду 100 мМ KCl. Гиперполяризационный ответ представляет интерес как инструмент для изучения взаимодействий ПМ и хлоропластов *in vivo*. Гиперполяризация ПМ в состоянии K^+ -проводимости вызывает поступление в клетку K^+ , что дает возможность управлять K^+/H^+ обменом на мембранной оболочке хлоропластов и позволяет выявить связанные с этим обменом изменения в фотосинтетическом аппарате [1]. Известно, что ПМ харовых водорослей содержит системы транспорта протонов. Влияние мембранного потенциала на потоки H^+ через ПМ должно проявляться по сдвигам локальных значений pH у поверхности клетки при пропускании электрического тока, однако такие измерения ранее не проводились.

В данной работе показано, что индукция ГО в клетках *Chara*, находящихся в K^+ -проводящем состоянии, сопровождается задержанным снижением выхода фактической флуоресценции хлорофилла F' и максимального выхода F_m' . Переходные изменения F' и F_m' происходили только в освещенных клетках, но исчезали в темноте, что указывает на тесную связь изменений флуоресценции с фотосинтетическим преобразованием энергии в хлоропластах.

Пропускание входящего тока вызывало также возрастание pH у поверхности клетки (pH_0) на 0.3–1.5 ед., что служит показателем H^+/OH^- -проводимости ПМ и указывает на снижение pH цитоплазмы при поступлении в клетку протонов. Сдвиги pH_0 проявлялись лишь в ответ на первые гиперполяризующие импульсы, но исчезали при последующей стимуляции, что свидетельствует о длительной инактивации H^+/OH^- -проводимости плазмалеммы. Подавление потоков H^+ через плазмалемму не устраняло возникновения ГО и переходных изменений флуоресценции. Результаты указывают на участие потоков K^+ и H^+ между средой, цитоплазмой и стромой в изменениях состояния хлоропластов, выявляемых по динамике выхода флуоресценции F' и F_m' .

Литература

1. Bulychev, A.A.; Krupenina, N.A.; Shapiguzov, S.Yu.; Alova, A.V. Plasma membrane–chloroplast interactions activated by the hyperpolarizing response in characean cells. *Plant Physiol. Biochem.* 2023. Vol. 201, 107836.

ЛОКАЛЬНЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ *CHARA* ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ИМПУЛЬСА СВЯЗАНЫ С НЕРАВНОМЕРНЫМ СОСТАВОМ И ДИНАМИКОЙ ТЕЧЕНИЯ ЦИТОПЛАЗМЫ

А.А. Булычев

¹ Биологический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

bulychev@biophys.msu.ru

Флуоресценция хлорофилла (Хл) *in vivo* служит чувствительным показателем изменений фотосинтеза в ответ на действие электрических, механических и других стимулов. В основе влияния потенциала действия (ПД) возбудимых клеток на фотосинтез лежит резкое повышение уровня Ca^{2+} в цитоплазме, которое инактивирует H^+ -транспортирующие системы плазмалеммы, повышает $[\text{Ca}^{2+}]$ в строме хлоропластов, тормозит фиксацию CO_2 и вызывает мгновенную остановку течения цитоплазмы с последующим восстановлением циклоза за время от 5 до 15 мин. Схемы сопряжения электрической сигнализации с биоэнергетикой фотосинтеза обычно не учитывают влияние остановки и возобновления циклоза на перенос электронов и флуоресценцию Хл, но эти факторы следует принимать во внимание в случае возбудимых клеток с быстрым (до 100 мкм/с) течением цитоплазмы.

Гигантские клетки *Chara* формируют на свету чередующиеся участки с рН в поверхностном слое (pH_0) ~ 6.5 и 10.0 ед., которые отличаются высокой и пониженной активностью фотосинтеза, соответственно. Хлоропласты, расположенные в области кислых и щелочных зон, экспортируют фотометаболиты (H_2O_2 , восстановители) вероятно с разной скоростью в зависимости от преобладания ассимилирующего пути переноса электронов (при $\text{pH}_0 \sim 6.5$) или переноса электронов на O_2 (при $\text{pH}_0 \sim 10$). Неравномерность распределения метаболитов в цитоплазме усиливается после ПД, так как повышение $[\text{Ca}^{2+}]$ замедляет фиксацию CO_2 , но ускоряет восстановление O_2 . Принято считать, что течение цитоплазмы сглаживает внутриклеточные градиенты. В таком случае остановка течения должна усиливать неоднородные профили концентрации метаболитов. В стационарном состоянии концентрации компонентов на любом участке клетки не меняются, однако содержание метаболитов в заданной зоне наблюдения может претерпевать изменения в период восстановления циклоза.

В данной работе показано, что однократное проведение ПД в гигантских клетках водоросли *Chara* вызывает резкое снижение максимального выхода флуоресценции Хл F_m' и эффективного квантового выхода фотосистемы II (КВ ФСII) вблизи щелочных зон, которое сменяется длительной (в течение 15–20 мин) серией затухающих колебаний этих параметров. В присутствии метилвиологена как катализатора фотовосстановления O_2 и образования H_2O_2 возбуждение клетки приводило к устойчивому снижению F_m' и исчезновению осцилляций КВ ФСII. Эти данные говорят о связи колебаний F_m' с неравномерным образованием H_2O_2 в слое хлоропластов. В условиях остановки течения цитоплазмы под действием цитохалазина D, клетки сохраняли возбудимость, но колебания флуоресценции полностью прекращались. Аналогичное подавление осцилляций происходило после замены общего фонового освещения на равное по интенсивности и спектральному составу локальное освещение исследуемого участка. Сделан вывод, что колебания флуоресценции Хл тесно связаны с течением цитоплазмы и отражают неравномерное пространственное распределение метаболитов в подвижной фазе, которое усиливается после остановки циклоза.

ИМПЕДАНС ЗАРЯЖЕННОГО ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С ДОБАВКАМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

С.Д. Гриценко, М.М. Бурашникова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

e burashnikova_mm@mail.ru

Введение углеродных добавок в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора (СКА) для гибридных транспортных средств существенно задерживают процесс их необратимой сульфатации в условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда (HRPSoC). В [1] суммированы гипотезы, предложенные в литературе относительно действия углерода в условиях HRPSoC.

Целью данного исследования было изучение влияния добавок углерода на электрохимические свойства отрицательных электродов методом импедансной спектроскопии.

В качестве углеродных добавок использовались многостенные углеродные нанотрубки «Арт-нано» НСУ», расширенный графит «Арт-нано ГТ», а также эти материалы, обработанные озоном и диметилформамидом (производитель ООО «Перспективные исследования и технологии, Минск, Беларусь»).

Циклирование макетов СКА в гальваностатических условиях показало, что введение углеродных добавок в отрицательный электрод повышает разрядные характеристики. Наилучшие характеристики показали электроды с добавкой ««Арт-нано» НСУ» и «Арт-нано ГТ», обработанный диметилформамидом. К пятому циклу коэффициент использования активной массы для электродов с этими добавками остается на уровне выше 60%, тогда как для контрольного варианта эта величина составляет менее 50%.

На рис. 1 представлена кривая Найквиста для контрольного варианта отрицательного свинцового электрода без углеродной добавки в заряженном состоянии (6-й цикл). На высоких частотах спектр состоит из индуктивного полукруга в диапазоне 100000-355 Гц, затем пересекается с действительной осью и продолжается двумя емкостными полукругами – высокочастотным полукругом в диапазоне 355-0.5 Гц и низкочастотным полукругом в диапазоне 0.5-0.009 Гц. Импедансный спектр отрицательного электрода в области частот 0.001-100000 Гц наиболее точно аппроксимируется эквивалентной схемой (рис. 2).

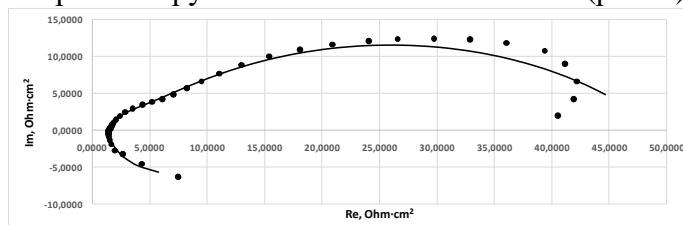


Рис. 1. Кривая Найквиста для контрольного варианта отрицательного электрода в заряженном состоянии (диапазон частот 100 кГц - 1 мГц). Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) линии

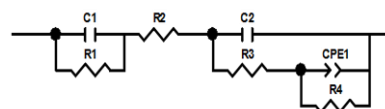


Рис.2. Эквивалентная схема для аппроксимации импедансного спектра отрицательного электрода контрольного варианта в заряженном состоянии

Отсечка на оси абсцисс (сопротивление R2) соответствует омическому сопротивлению электролита. Первый емкостной полукруг (блок C2-R3) можно связать с тонкой плотно прилегающей пленкой сульфата свинца, образующегося на поверхности электрода. Второй емкостной полукруг (блок CPE1-R4) является отличительной особенностью пористого электрода от гладкого свинцового, и связан с вкладом неоднородного возмущения тока на макропористой поверхности электрода, вследствие неэквипотенциальности поверхности электрода по толщине.

Импедансные спектры отрицательных электродов с углеродными добавками в количестве 1 масс. % снимались в тех же условиях, что и спектры контрольного варианта. Полученные частотные зависимости представлены на рис. 3. Необходимо отметить, что индуктивный полукруг, замеченный на спектрах контрольного варианта, не наблюдается на отрицательных электродах с углеродной добавкой, поэтому расчет элементов эквивалентной схемы проводился диапазон частот 355 – 0.009 Гц. Емкостные полуокружности качественно не отличаются от контрольного варианта электрода, из чего можно сделать вывод, что этот участок спектра интерпретируется аналогичным образом. С учетом этого, эквивалентная схема (рис.2) была изменена соответствующим образом. Эквивалентная схема без учета индуктивности, используемая для аппроксимации спектров отрицательных электродов с углеродными добавками, представлена на рис. 4. Были рассчитаны значения элементов предложенной эквивалентной схемы.

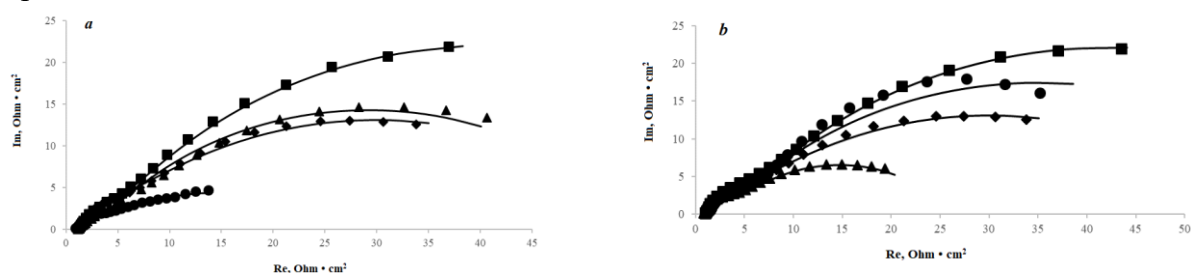


Рис. 3. Кривые Найквиста для отрицательных электродов с содержанием углеродных добавок 1 масс. % в заряженном состоянии в диапазоне частот 355 – 0.009 Гц: (а) контрольный вариант (◆), «НСУ» (■), «НСУ-О3» (▲), «НСУ-ДМФА» (●); (b) контрольный вариант (◆), «ГТ» (■), «ГТ-О3» (▲), «ГТ-ДМФА» (●). Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) линии

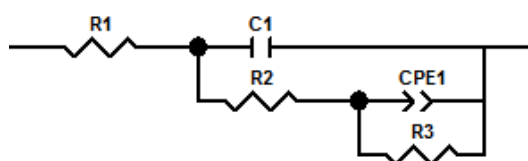


Рис. 4. Эквивалентная схема без учета индуктивности, используемая для подгонки спектров отрицательных электродов в заряженном состоянии с углеродными добавками (диапазон частот 355 – 0.009 Гц)

Было получено, что сопротивление R3 возрастает для вариантов электродов «НСУ», «ГТ» и «ГТ-ДМФА», уменьшается для «НСУ-ДМФА» и «ГТ-О3» и не изменяется для «НСУ-О3». Это можно объяснить различием в пористой структуре электродов, что было продемонстрировано методом контактной эталонной порометрии. Введение добавок «НСУ», «ГТ» и «ГТ-ДМФА» увеличивает долю мелких пор с радиусом менее 0.1 мкм. Возрастание сопротивления R3, которое мы связываем с пористой структурой ОАМ, может быть объяснено образованием в мелких порах ОАМ оксида свинца α -PbO, который обладает высоким сопротивлением.

Литература

1. Patrick T. Moseley, David A.J. Rand, Alistair Davidson, Boris Monahov. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery: A review of progress // Journal of Energy Storage.2018. vol. 19, p.272-290.

ЛАЗЕРНО-ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В РАСТВОРЕ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ МА-41

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

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

viv155@mail.ru

Целью работы является исследование электроконвекции в растворе на межфазной границе с экспериментальными мембранами МА-41 с разной долей и размерами частиц анионообменной смолы методом лазерной интерферометрии. Объектами исследования являются изготовленные в производственных условиях на ООО «ИП «Щекиноазот» (Россия) серийно-выпускаемые и экспериментальные образцы сильноосновной мембраны МА-41 с долей анионообменника АВ-17-8 60 и 69 масс. % и размерами частиц анионообменной смолы <20 и <71 мкм. В качестве связующего использован полиэтилен низкого давления, армирующей ткани – капрон. Исследование структуры набухших образцов мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6510 (Япония). Эксперименты по одновременному изучению электрохимических и гидродинамических характеристик исследуемых мембран проводили в семикамерной электродиализной ячейке при ее горизонтальной ориентации в гравитационном поле.

Микрофотографии поверхности и среза экспериментальных мембран с разной долей и размером частиц анионообменной смолы представлены на рис. 1.

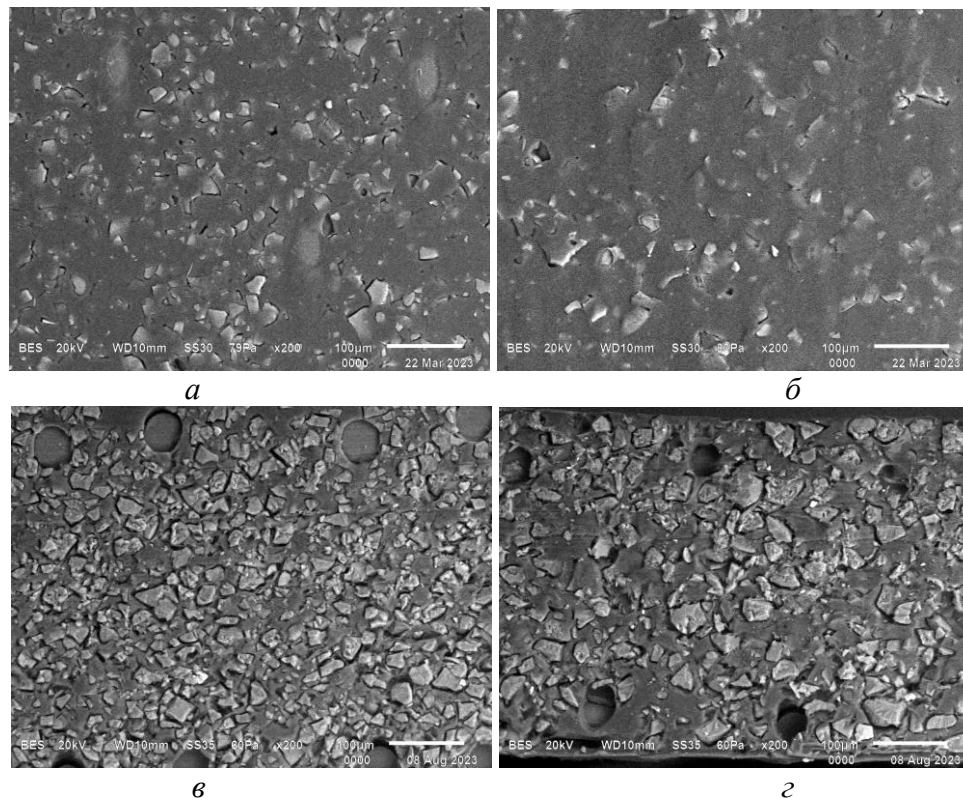


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности (а, б) и среза (в, г) экспериментальных образцов мембран МА-41 с долей анионообменника 60 масс. % и размерами частиц анионообменной смолы <20 мкм (а, в) и <71 мкм (б, г).

Значительная часть поверхности мембран экранирована непроводящим инертным материалом – полиэтиленом (темные участки), а активная ионопроводящая фаза (светлые участки), в которой локализованы ионогенные группы, занимает малую долю. Сравнение РЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения экспериментальных мембран свидетельствует о большей доле проводящей фазы (ионообменный материал плюс пространство между частицей ионита и полиэтиленом) на срезе по сравнению поверхностью, что, по-видимому, связано с выдавливанием пластичного полиэтилена из объема гетерогенных мембран в процессе вальцевания и последующего впрессовывания армирующей ткани (эффект «капсулирования»).

На рис. 2а представлено сравнение вольтамперных кривых образцов экспериментальных мембран. Выявлен рост предельной плотности тока i_{lim} с увеличением доли анионообменника и уменьшением размера частиц анионообменной смолы. Наибольшая величина i_{lim} установлена для образца мембраны МА-41 с максимальной долей (69 масс.%) и минимальными размерами (<20 мкм) частиц анионообменника и составляет 5,7 мА/см². Частое чередование проводящих и непроводящих участков на поверхности гетерогенных мембран обеспечивает возникновение электроконвективных потоков при существенно меньших скачках электрического потенциала, о чем свидетельствует уменьшение длины плато предельного тока на вольтамперной кривой. Результаты измерения толщины области электроконвективной неустойчивости (рис. 2б) являются прямым доказательством более развитой электроконвекции на границе с мембраной с содержанием анионообменника 69 масс. % и размером частиц <20 мкм.

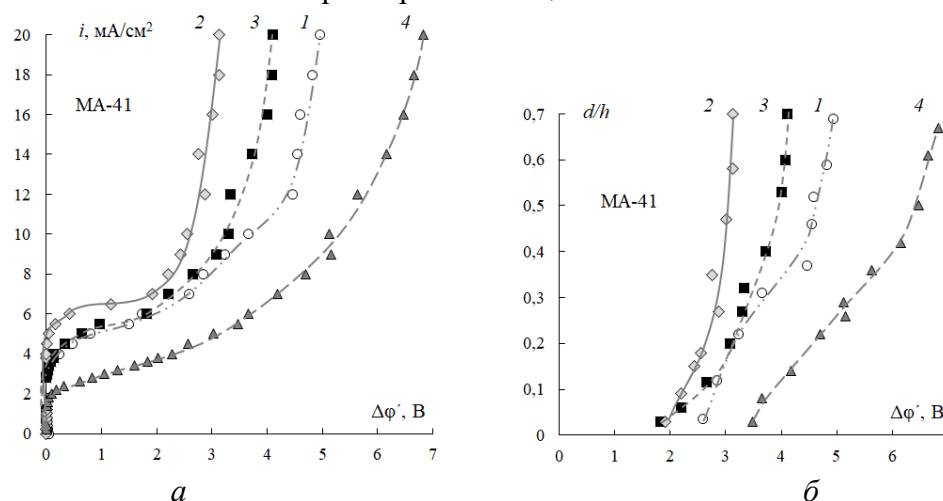


Рис. 2. ВАХ (а) и нормированная на межмембранное расстояние h толщина области конвективной неустойчивости d (б) в растворе на границе с серийно-выпускаемыми (1) и экспериментальными образцами мембраны МА-41 с долей ионообменника 69 масс. % (2) и 60 масс. % (3, 4) и размерами частиц ионообменной смолы <20 мкм (2, 3) и <71 мкм (4): исходная концентрация раствора $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, объемная скорость подачи раствора $V=1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, межмембранное расстояние $h=2 \cdot 10^{-3}$ м.

Таким образом, структурные изменения на поверхности и в фазе экспериментальных мембран МА-41 являются причиной изменения их электрохимических характеристик.

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

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН И МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА ИОНОВ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ МЕМБРАННОГО ДИСКА

**В.И. Васильева¹, В.И. Заболоцкий², А.Р. Ачох², Э.М. Акберова¹,
Д.В. Костылев¹, С.В. Добрыдень¹, М.П. Замолоцких¹**

¹ ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

² ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

viv155@mail.ru

Целью данной работы является исследование влияния размеров частиц ионообменника в экспериментальных мембранах МК-40 и МА-41 на их структуру, вольтамперные характеристики в растворе сильного электролита и механизм транспорта ионов методом вращающегося мембранного диска. Объектами исследования являются экспериментальные образцы сильноосновной мембраны МА-41 и сильнокислотной мембраны МК-40 (ООО «ИП «Щекиноазот», Россия) с долей ионообменника 60 и 65 масс. %, соответственно. Размеры частиц ионообменной смолы варьировались от <20 мкм до <72 мкм.

Были определены основные физико-химические свойства экспериментальных мембран. Полная обменная емкость образцов сульфокатионообменных мембран МК-40 составляла $1,57 \pm 0,06$ ммоль/Г_{наб.мб.}, сильноосновных анионообменных мембран МА-41 – $1,10 \pm 0,09$ ммоль/Г_{наб.мб.}. При этом с увеличением размера частиц ионообменной смолы влагосодержание мембран уменьшается на 12% для мембраны МК-40 и на 28 % для мембраны МА-41. Структура поверхности исследуемых гетерогенных ионообменных мембран является неоднородной (рис. 1): визуализируются светлые участки проводящей поверхности и темные участки инертного полиэтилена. Результаты определения доли ионообменника на поверхности показали, что для набухших образцов мембран с наименьшими размерами ионообменных частиц (<20 мкм) она составляет $20,9 \pm 1,4$ для катионообменной мембраны и 16 ± 6 % для анионообменной. С увеличением размеров частиц ионообменной смолы ее доля на поверхности образцов мембран уменьшается на 15 и 9 % для мембран МК-40 и МА-41, соответственно. При этом установлено увеличение расстояний между проводящими участками на поверхности мембран: длина непроводящего участка на поверхности мембраны МА-41 растет на 30%. Для мембран МК-40 эта величина изменяется на 5 %.

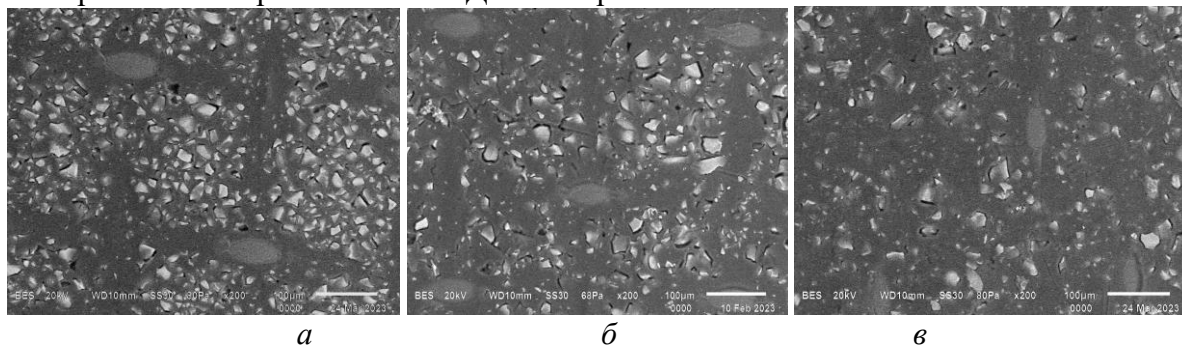


Рис. 1. Микрофотографии поверхности экспериментальных катионообменных мембран МК-40 с размерами частиц ионообменной смолы <20 (а), <40 (б) и <72 мкм (в).

На рисунке 2 представлены общие и парциальные по катионам водорода или гидроксид-ионам вольтамперные кривые гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с различными размерами частиц ионообменной смолы, полученные на ВМД в 0,01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об./мин. Увеличение размеров частиц ионообменной смолы сопровождается уменьшением предельной диффузионной плотности тока, ростом длины плато предельного тока, увеличением сопротивления на втором и третьем участках вольтамперной кривой.

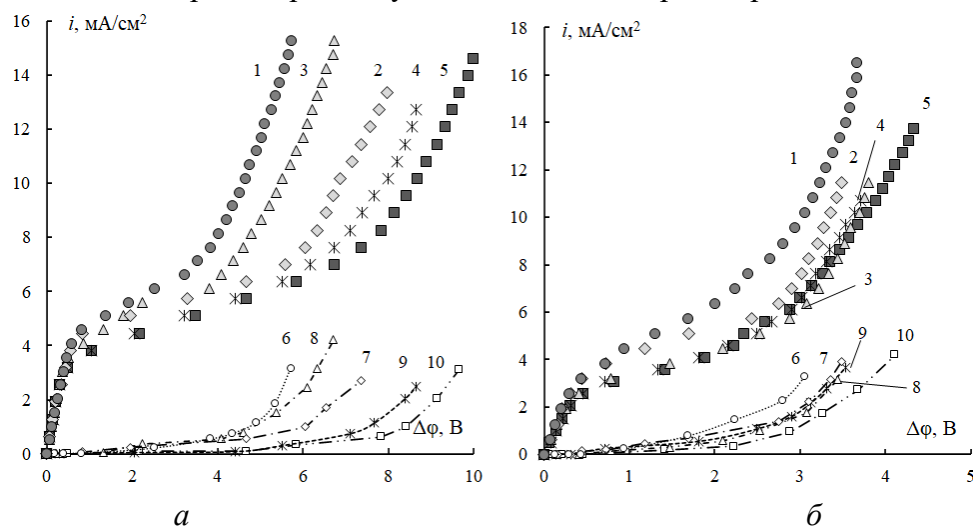


Рис. 2. Общие (1-5) и парциальные (6-10) вольтамперные кривые экспериментальных образцов мембраны МК-40 (а) и сильноосновной мембраны МА-41 (б) в 0,01 М растворе хлорида натрия на межфазной границе. Размер частиц ионообменной смолы: < 20 мкм (1, 6), < 32 мкм (2, 7), < 40 мкм (3, 8), < 56 мкм (4, 9), < 72 мкм (5, 10).

Количественно определены вклады сопряженных эффектов концентрационной поляризации в общий массоперенос ионов для исследуемых систем: электродиффузии, диссоциации молекул воды, эффекта экзальтации предельного тока, электроконвекции (табл.). Установлено, что варьирование размеров частиц ионообменной смолы при изготовлении гетерогенных мембран приводит к изменению механизма переноса ионов электролита. Показано, что электроконвекция является доминирующим механизмом прироста массопереноса ионов электролита над электродиффузией для электромембранных систем с мембранами МК-40 с размерами ионообменных частиц менее 32 мкм, по-видимому, вследствие сближения зон проводящих участков на поверхности образцов (рис. 1).

Таблица. Вклады эффектов концентрационной поляризации мембран МК-40 с различным размером частиц ионообменника при значении скачка потенциала $\Delta\varphi \approx 6$ В.

Размер частиц ионообменной смолы, мкм	Средневзвешенный радиус частиц ионообменника*, мкм	Электро-диффузия, %	Диссоциация воды, %	Эффект экзальтации, %	Электроконвекция, %
< 20	7,8	27,4	16,7	4,2	51,7
<32	15,9	33,0	16,0	4,1	47,0
<40	29,8	42,4	15,2	3,8	38,6
<56	40,7	51,6	8,7	2,2	37,5
<72	52,8	49,9	9,9	2,5	37,8

* Средневзвешенный радиус частиц ионообменника рассчитан для доли непроводящей фазы $\Theta = 0,7$.

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

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

ХИРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАПРОКСЕНА С ПОМОЩЬЮ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА

С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов, Л.Р. Загитова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия.

Svetlanaga07@gmail.com

Напроксен (Nap: 2-(6-метоксинафтил)пропановая кислота) является одним из широко применяемых в медицинской и ветеринарной практике нестероидных противовоспалительных препаратов. Эта группа лекарственных средств способна в следовых концентрациях и при длительном воздействии оказывать негативное влияние на гидробиоту и человека. Клинически доказано, что S-Nap обладает положительным фармакологическим эффектом, в то время как его антипод способен вызывать нежелательные побочные эффекты в живых организмах. В связи с этим разработка экспрессных и недорогих методик хирального анализа Nap является актуальной задачей, для решения которой предложено множество методов, в частности, флуорометрические методы, масс-спектрометрия, ВЭЖХ и др. Однако использование вышеперечисленных методов в рутинном анализе ограничено из-за сложной предварительной пробоподготовки образцов и высокой стоимости оборудования. Для преодоления этих недостатков, предложены некоторые вольтамперометрические сенсоры на основе различных хиральных селекторов - циклодекстрины, комплексы металлов, белки, аминокислоты, производные полисахаридов. Следует отметить, что в ранних исследованиях определение Nap осуществляли через окислительно-восстановительные зонды, что увеличивает сложность и время анализа за счет необходимости в дополнительной инкубации сенсора в растворе аналита и т.д. [1].

В нашей работе разработана методика хирального анализа, в основе которой лежит прямое электроокисление энантиомеров Nap на стеклоуглеродном электроде (GCE), модифицированном восстановленным оксидом графена (rGO) и N-тозилпролином хитозана (TsPro-Cs) для создания дополнительных сайтов межмолекулярных взаимодействий. Электрохимические свойства сенсора изучены с помощью циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии в среде стандартной редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Пики анодного окисления и сопротивление переноса электрона увеличивается в ряду: GCE : GCE/TsPro-Cs : GCE/rGO : GCE/rGO-TsPro-Cs. Аналитические сигналы (AC) энантиомеров Nap регистрировали в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от +0.3 до +1.6 В. На немодифицированном электроде различий AC не наблюдалось, в то время как на конечном сенсоре AC отличались с коэффициентом энантиоселективности (I_R/I_S) 1.6 и разностью потенциалов пиков (E_R-E_S) 40 мВ. Градуировочная зависимость наблюдается в диапазоне концентраций 20 – 500 мкМ с уравнениями линейной регрессии $i_p = (21.8 \pm 0.4) c + (0.13 \pm 0.01)$, $R^2 = 0.995$ для R-Nap и $i_p = (13.9 \pm 0.3) c + (0.15 \pm 0.01)$, $R^2 = 0.998$ для S-Nap. Рассчитанный по 3S- критерию предел обнаружения составил 0.4 и 0.9 мкМ для R-Nap и S-Nap, соответственно. Сенсор показал высокую воспроизводимость измерений при определении энантиомеров Nap в моче и плазме крови человека с RSD не более 2.1%, степень открытия введенной добавки (Recovery) колеблется в диапазоне 94 – 99 %. Таким образом, предложенный сенсор является привлекательным кандидатом для использования в хиральном анализе Nap.

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

Литература

1. L.R. Zagitova, Yu A. Yarkaeva, V.V. Zagitov [et al.]. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022. Vol. 922. Article ID 116744.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА НА ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

И.В. Горончаровская¹, Р. Беспрозрачная², А.К. Евсеев¹,
А.Ю. Крюков², А.К. Шабанов¹, А.В. Десятов², С.С. Петриков¹

*1 – Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского
Департамента здравоохранения Москвы, Москва, Россия*

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

goririna22@gmail.com

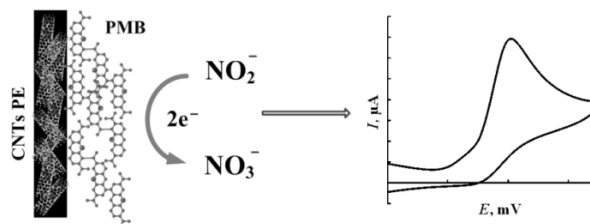
Оксид азота (II) играет важную роль в организме человека, являясь медиатором межклеточного взаимодействия. Мониторинг уровня NO в организме, в особенности у пациентов в критическом состоянии, является актуальной задачей, поскольку как избыток, так и недостаток оксида азота может оказывать негативное действие на организм [1,2]. Поскольку молекула оксида азота неустойчива, то прямое его определение является затруднительным. В настоящее время в клинических лабораториях уровень NO в плазме крови оценивается по его стабильным метаболитам NO_2^- и NO_3^- , как правило, спектрофотометрическим методом с использованием реактива Грисса, предварительно восстанавливая нитрат до нитрита [3]. Однако данный метод весьма трудоемкий и длительный.

В качестве простых, быстрых и чувствительных методов определения метаболитов NO могут быть использованы электрохимические методы. Как правило, анализ основан на реакции электроокисления нитрита до нитрата, однако, на классических твердых электродах эта реакция протекает с большим перенапряжением. Модифицирование поверхности электрода может снизить перенапряжение реакции и увеличить чувствительности измерений.

В настоящей работе были исследованы возможности пастового электрода на основе углеродных нанотрубок (УНТ), покрытого полиметиленовым голубым (ПМГ) для определения нитрита в водных растворах и в плазме крови. Полиметиленовый голубой обладает редокс активностью и может катализировать процесс окисления нитрита [4].

Исследования анодного поведения нитрита натрия на пастовом электроде УНТ/ПМГ показали, что на данном электроде электрохимическое окисление нитрита протекает при потенциалах положительнее +0,6В с максимумом при +0,8В, что более чем на 0,2В отрицательнее потенциала максимума окисления на электроде без пленки ПМГ. Кроме того, было отмечено, что процесс протекает при более высоких плотностях тока, а пик окисления нитрита на вольтамперной кривой более выражен. Также была выявлена линейная зависимость величины плотности тока в пике окисления нитрита от его концентрации в широком диапазоне концентраций, соответствующих необходимому порядку величин обнаружения нитрита. Электрохимические измерения в образцах плазмы крови в присутствии нитрита показали отсутствие различий в электрохимическом отклике между водным раствором и биологической средой.

Таким образом, пастовый электрод на основе УНТ/ПМГ может быть использован в качестве сенсора для определения содержания нитрита в биологических средах.



Литература

1. J.N. Sharma, A. Al-Omran, S.S. Parvathy, *Inflammopharmacology* 15 (2007) 252.
2. V.A. Metelskaya, N.G. Gumanova, *Laboratornaya Meditsina (In Russian)* 7 (2005) 19.
3. N.G. Gumanova, M.V. Klimushina, V.A. Metel'skaya, *B Exp Biol Med* 165 (2018) 252.
4. E. Erçarıkcı, K. Dağcı, L. Topçu, M. Alanyalıoğlu, *Mater Res Bull* 55 (2014) 95.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ

Н.Л. Гревцов

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь*

hraitsou@gmail.com

Металлический рений обладает чрезвычайно высокой температурой плавления (3182 °С) и способен сохранять свою прочность при многократных перепадах температур, в связи с чем остается перспективным материалом для использования в космической отрасли, нефтепереработке, а также электронике. Тем не менее, технологические процессы, связанные с катодным электрохимическим осаждением данного металла из его водных растворов, в настоящее время практически не развиты, что существенно затрудняет получение его высококачественных тонких пленок. Разработка соответствующих подходов существенно осложняется тем, что для электрохимического восстановления Re^0 из водных растворов с содержанием перренат-ионов (например, NH_4ReO_4) требуется семь электронов и восемь ионов водорода. Кроме того, восстановление должно происходить из анионной формы — ионов ReO_4^- . Как следствие, электроосаждение рения происходит в несколько стадий (ReO_3 , Re_2O_5 , ReO_2 и т.д.) и сопровождается интенсивным выделением водорода.

Как установлено ранее, нестационарные (импульсные) режимы электролиза позволяют преодолеть ряд препятствий на пути эффективного восстановления рения на металлах и значительно повысить выход по току [1]. Важно отметить, что более высокие плотности тока вызывают значительное подщелачивание раствора осаждения в его прикатодной области. В результате восстановление рения не полностью соответствует закономерностям, изображаемым диаграммой Пурбе, поскольку неравновесные процессы в катодной области вносят значительный вклад в состав осадка [2]. Кроме того, продолжительный электролиз снижает концентрацию перренат-ионов в прикатодной области (двойной электрический слой, ДЭС): часть ионов расходуется на восстановление рения, а часть истощает ДЭС в соответствии с механизмом миграции. Отрицательный потенциал катода способствует оттоку отрицательно заряженных ионов перрената рения в области за пределами ДЭС [3]. Это значительно усложняет процесс и делает необходимым разработку подхода, учитывающего эти механизмы.

Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре с использованием водных растворов, содержащих 50 г/л NH_4ReO_4 . Кислотность раствора регулировалась добавлением серной или фтористоводородной кислоты. В качестве рабочего электрода (катода), на котором происходило осаждение рения, использовался фрагмент монокристаллической кремниевой пластины марки КЭС 0,01 (100) площадью 1 см², а контрэлектродом служил лист из нержавеющей стали площадью 20 см². В процессе электролиза раствор не перемешивался. Значение выхода по току оценивалось методом гравиметрического анализа.

Установлено, что изменение значения рН от 6 до 1 приводит к значительному сдвигу потенциала осаждения рения в сторону более положительных значений, что указывает на облегчение процесса электроосаждения. Это связывается с увеличением концентрации ионов водорода, необходимых для восстановления металла. Как следует из зарегистрированных зависимостей потенциала восстановления рения от значений

pH, представленных на рисунке 1, наиболее существенные изменения в значениях потенциала восстановления происходят при pH = 1–2, становясь более выраженными при высоких плотностях тока. При pH = 0,5 потенциал восстановления практически не зависит от плотности тока. Тем не менее, результаты расчетов показывают, что сдвиг потенциала не остается постоянным в исследованном диапазоне pH, существенно отклоняясь от теоретически рассчитанных значений. Кривые, полученные для фторидного раствора, имеют аналогичный характер — основное отличие заключается в том, что максимум величины нормированного сдвига потенциала находится в диапазоне pH 2,5–3, а амплитуда максимума не превышает 10 единиц.

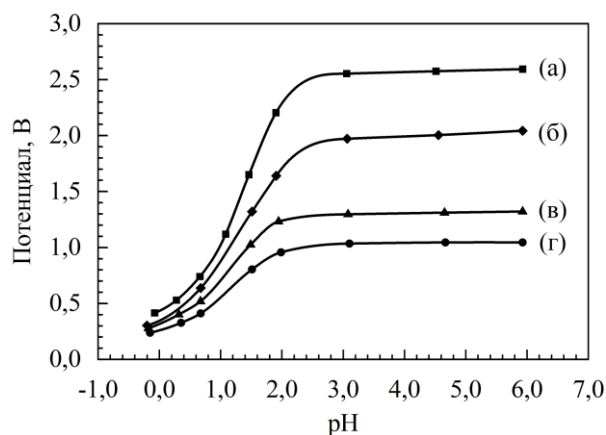


Рисунок 1 — Зависимости потенциала восстановления рения от pH, зарегистрированные в водном растворе NH_4ReO_4 (50 г/л) при различных плотностях тока: (а) 150 мА/см², (б) 100 мА/см²; (в) 50 мА/см²; (г) 25 мА/см²

Полученные результаты свидетельствуют о неравновесном состоянии перренат-иона в известных растворах и сложности процессов, происходящих в прикатодной области при осаждении рения, а также о несоответствии этих процессов теоретическим предположениям. Результаты измерения кислотности в прикатодной области показывают, что в зависимости от величины катодной плотности тока ее значение может значительно отличаться от объемного pH. Введение перемешивания несколько снижает этот эффект. Зависимость более выражена для растворов с более высоким pH и в большей степени применима для растворов с добавлением серной кислоты.

Представленные результаты получены при выполнении задания 4.1.5 «Разработка научных основ и технологий формирования композиционных покрытий электрохимическими методами» Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 годы.

Литература

1. Grevtsov, N.; Petrovich, V. Electrodeposition of Rhenium Thin Films via Pulse Electrolysis // Actual Problems of Solid-State Physics: proc. book IX Intern. Scient. Conf. Minsk: SSPA. 2021. P. 18–21.
2. Гревцов, Н.Л. Особенности электрохимического осаждения рения на проводящие подложки // Материалы и структуры современной электроники: материалы X Междунар. науч. конф. Минск: БГУ. 2022. С. 353–357.
3. Grevtsov, N.; Bondarenko, V. Electrodeposition of Thin Rhenium Films on Silicon // Actual Problems of Solid-State Physics: proc. book X Intern. Scient. Conf. Minsk: SSPA. 2023. P. 39–42.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИКАЦИНА

А.К. Евсеев¹, И.В. Горончаровская¹, А.С. Липовая², А.К. Шабанов¹,
О.В. Батищев³, С.С. Петриков¹

1 – НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗ Москвы, Москва, Россия

2 – РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

3 – ИФХЭ РАН, Москва, Россия

anatolevseev@gmail.com

Внедрение в клиническую практику новых или усовершенствованных антибиотиков требует разработки методов их количественного и качественного определения, как в коммерческих продуктах, так и биологических образцах. Важной группой антибиотиков, используемых при лечении бактериальных инфекций, вызываемых преимущественно грамотрицательными микроорганизмами, являются аминогликозиды, одним из которых является амикацин. В настоящее время, для определения концентрации амикацина используют достаточно трудоемкие методы ВЭЖХ и спектрофотометрию [1], в то время как электрохимические методики практически не применяют. Одним из возможных объяснений этому может быть сложность используемых методик [2-6].

Нами была разработана простая электрохимическая методика определения амикацина с помощью циклической вольтамперометрии. Было обнаружено, что при добавлении к раствору амикацина водного раствора п-бензохинона происходит снижение пика окисления при потенциале -90 мВ и появление дополнительного пика окисления при потенциале +325 мВ (Рис. 1), который может быть связан с образованием электрохимически активного продукта взаимодействия п-бензохинона и амикацина.

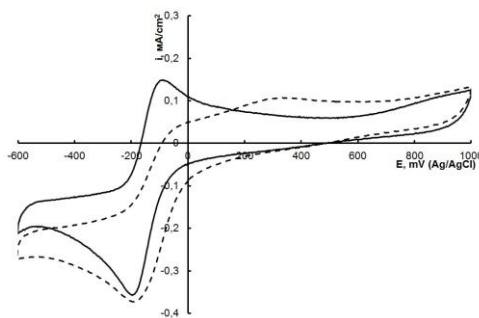


Рис. 1. Вольтамперограмма на Pt электроде в растворе п-бензохинона без (—) и с амикацином (---).

Таким образом, данная методика может быть использована для разработки количественного метода определения концентрации амикацина в водных и биологических средах.

References

1. M. Usmani, S. Ahmed, M. Sheraz, I. Ahmad, Iran. J. Anal. Chem. 5 (2018) 39.
2. M. Jezùowska-Bojczuk, W. Les'niak, W. Bal, H. Kozłowski, K. Gatner, A. Jezierski, J. Sobczak, S. Mangani, W. Meyer-Klaucke, Chem. Res. Toxicol. 14 (2001) 1353.
3. J.Z. Xu, J.J. Zhu, H. Wang, H.Y. Chen, Anal. Lett. 36 (2003) 2723.
4. W.A. Xue-Liang, Chin. J. Anal. Lab. 6 (2006) 43.
5. X.L. Wang, Z.Y. Yu, K. Jiao, Chin. Chem. Lett. 18 (2007) 94.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИ(ЭРИОХРОМ ЧЕРНЫМ Т)

Г.К. Зиятдинова, Г.Р. Габдрафикова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Ziyatdinovag@mail.ru

Одним из подходов к созданию химически модифицированных электродов является электрополимеризация красителей. Среди большого числа мономеров можно выделить азокрасители, в частности, эриохром черный Т, электрополимеризация которого позволяет получать непроводящие покрытия. В качестве аналитов хорошо изучены нейромедиаторы [1, 2] и некоторые лекарственные вещества [3-5]. Применительно к пространственно-затрудненным фенолам электроды с покрытием поли(эриохром черного Т) не рассматриваются.

Разработан новый полимер-модифицированный стеклоуглеродный электрод (СУЭ) на основе послойного сочетания наночастиц диоксида олова, диспергированных в цетилпиридиний бромиде, и электрополимеризованного поли(эриохром черного Т). На циклических вольтамперограммах азокрасителя регистрируется необратимый пик окисления при 0.15 В, токи которого уменьшаются с ростом числа циклов сканирования потенциала вплоть до полного исчезновения на пятом цикле (рис. 1) Реакция протекает с участием фенольного фрагмента с отрывом одного электрона с образованием феноксильного радикала, который вступает в последующую реакцию полимеризации.

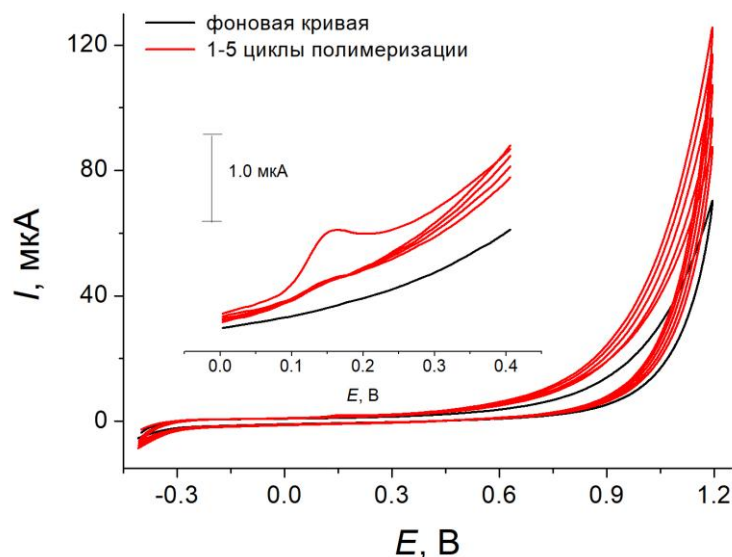


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 10 мкМ эриохром черного Т на фоне 0.1 М NaOH на НЧ SnO₂-ЦПБ/СУЭ. Скорость сканирования потенциала 100 мВ/с.

Найдены рабочие условия электрополимеризации эриохром черного Т в потенциодинамическом режиме на основе вольтамперных характеристик смеси *трет*-бутилгидрохинона (ТБГХ) и бутилгидроксианизола (БГА). Установлено, что электрополимеризация 10 мкМ эриохром черного Т в 0.1 М NaOH пятикратным циклированием потенциала в диапазоне от -0.4 до 1.2 В при скорости сканирования

100 мВ/с обеспечивает наивысшие токи окисления пространственно-затрудненных фенолов, а разность потенциалов их окисления достигает 232 мВ. При этом на полимер-модифицированном электроде наблюдается улучшение формы вольтамперограмм за счет смещения потенциалов окисления ТБГХ и БГА на 34 и 13 мВ соответственно в область меньших значений и статистически достоверного увеличения токов окисления в 1.3 и 1.5 раза для ТБГХ и БГА соответственно по сравнению с электродом на основе наночастиц диоксида олова.

Варьирование pH фонового электролита показало, что максимальные токи окисления ТБГХ и БГА регистрируются на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 2.0. Установлено, что электроокисление фенолов контролируется диффузией электроактивных частиц и протекает квазиобратимо для ТБГХ и необратимо для БГА (коэффициенты анодного переноса, рассчитанные из наклона зависимости Тафеля, равны 0.77 и 0.64 соответственно) с участием двух электронов и двух протонов с образованием *n*-хинонов (рис. 2).

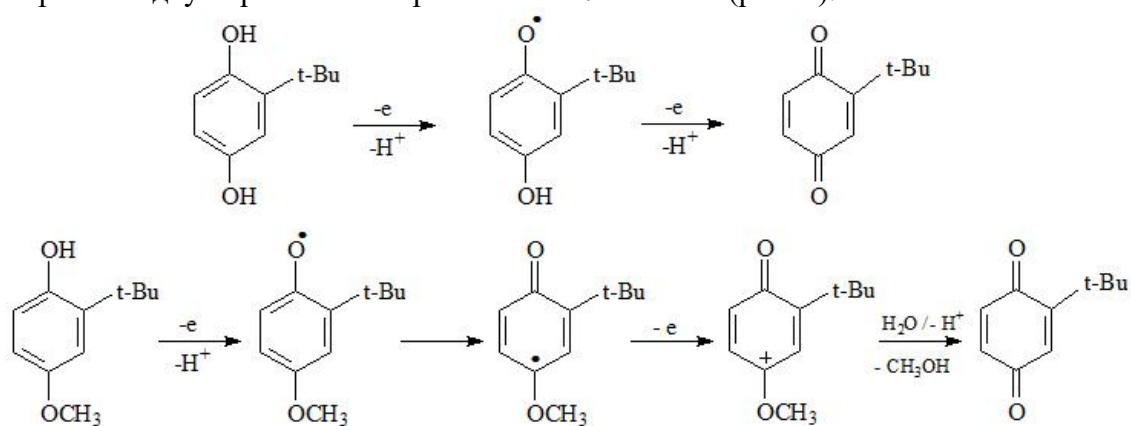


Рис. 2. Схемы электроокисления ТБГХ и БГА на поли(эриохром черный Т)-модифицированном электроде.

Литература

1. Yao, H.; Sun, Y.; Lin, X.; Tang, Y.; Liu, A.; Li, G.; Li, W.; Zhang, S. Selective determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid and uric acid by electrocatalytic oxidation at poly(eriochrome black T) film-modified glassy carbon electrode // *Anal. Sci.* 2007. vol. 23, no. 6, p. 677-382.
2. Yao, H.; Sun, Y.; Lin, X.; Tang, Y.; Huang, L. Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid // *Electrochim. Acta.* 2007. vol. 52, no. 20, p. 6165-6171.
3. Shetti, N.P.; Ilager, D.; Malode, S.J.; Monga, D.; Basu, S.; Reddy K.R. Poly(eriochrome black T) modified electrode for electrosensing of methdilazine // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. vol. 120, art. 105261.
4. Mostafiz, B.; Fotouhi, L.; Dorraji, P.S. An electrochemical sensor based on an eriochrome black T polymer and deep eutectic solvent for the simultaneous determination of omeprazole and lansoprazole // *Anal. Methods.* 2020. vol. 12, no. 32, p. 4072-4079.
5. Kaewnu, K.; Promsuwan, K.; Kanatharana, P.; Thavarungkul, P.; Limbut, W. A simple and sensitive electrochemical sensor for chloramphenicol detection in pharmaceutical samples // *J. Electrochem. Soc.* 2020. vol. 167, no. 8, art. 087506.

ВЫСОКОМОЩНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ ФТОРУГЛЕРОДА

И.П. Дмитриевич¹, И.А. Пуцылов¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия

e-mail: IvanovPD@mpei.ru

Электрохимическая система литий-фторированный углерод является одной из широко используемой, которая обладает высокой теоретической удельной энергией (2192 Вт*ч/кг), низким саморазрядом (0,5% в год), высокой сохраняемостью (до 20 лет) и эксплуатируется в области напряжений от 3,5 В до 2 В [1, 2]. Химические источники тока с фторуглеродным катодом выпускаются для разных областей использования, как для гражданских и медицинских целей (электрокардиостимуляторы) так и для военного применения, в том числе и как сменный источник питания для БПЛА. Существенным недостатком литий-фторуглеродной системы является невозможность разряда высокими токами. Одним из перспективных способов повышения мощности элементов с фторуглеродным катодом является применение различных функциональных добавок, в том числе ванадата серебра, обладающего отличной электропроводностью [3].

В настоящей работе предложена оригинальная методика синтеза ванадата серебра с применением предварительной механоактивации прекурсоров на планетарной мельнице. По данным рентгенфазного анализа, полученные образцы имели высокое содержание искомой фазы $Ag_2V_4O_{11}$ (более 99,5%). Предложенная методика позволяет снизить продолжительность и температуру синтеза. $Ag_2V_4O_{11}$, полученный оригинальным методом, использовали во фторуглеродных катодах в качестве высокомошной добавки. Содержание $Ag_2V_4O_{11}$ в катоде варьировали в пределах 10 мас%. Электрохимические испытания показали, что композиционные фторуглеродные катоды с добавлением ванадата серебра имеют гораздо более высокую мощность чем традиционные аналоги, при этом введение в структуру электродов $Ag_2V_4O_{11}$ практически не привело к снижению их удельной емкости. Таким образом, можно смело предположить, что первичные элементы с композиционным фторуглеродным катодом найдут широкое применение в различных областях науки техники, в которых требуются высокомошные (в том числе импульсные) режимы разряда.

Литература

1. С.А. Фатеев Тенденции развития источников тока для имплантируемых медицинских приборов // Вестник московского энергетического института, Изд-во: МЭИ. – 2018. – Т. 2. – С. 102-113
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе, М.: Аспект Пресс, 1997, 718 с.
3. West K, Crespi AM Lithium insertion into silver vanadium oxide $Ag_2V_4O_{11}$. J Power Sourc 1995 V. 54.P.334–337

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ *p*-КСИЛОЛА В СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

А.М. Калиничева, М.Ю. Маленков, В.В. Турыгин

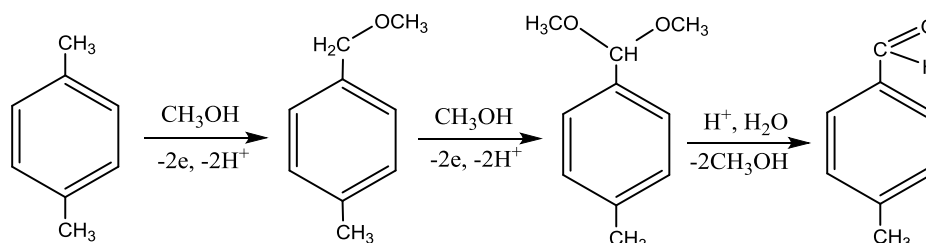
ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии», Москва, Россия

e-mail: dir@gosniokht.ru

Анализ научной и патентной литературы показывает, что в большинстве промышленных процессов окисление метильной группы *p*-ксилола протекает при повышенных температуре и давлении кислорода, что делает процесс взрывоопасным [1]. Электрохимические методы позволяют проводить окисление в «мягких» условиях. Обычно электрохимическое окисление *p*-ксилола до функциональных оксипроизводных осуществляют в кислых водных средах с добавлением ионов переходных металлов, которые выполняют роль катализаторов-переносчиков электронов [2].

Водные растворы кислот являются коррозионноактивными средами, поэтому нами были проведены исследования электроокисления *p*-ксилола в спиртовых средах, которые характеризуются значительно меньшим коррозионным воздействием. В качестве спиртов использовали метанол и этанол.

Анодное окисление метильной группы *p*-ксилола в метаноле протекает через образование промежуточного 4-метилбензилметилового эфира, который затем окисляется до ацетала 4-метилбензальдегида. В дальнейшем из соответствующего диметилацетала кислотным гидролизом можно получить 4-метилбензальдегид [3]:



В отличие от электроокисления *p*-ксилола в водных растворах данный процесс протекает при комнатной температуре без добавления ионов-переносчиков. В качестве электропроводящих добавок нами был изучен ряд неорганических и органических солей, кислот и оснований. Установлено, что метилат натрия позволяет достигнуть наибольшего суммарного выхода продуктов по току – до 70%. При использовании тетрафторбората калия удалось получить диметилацеталь в качестве основного продукта, также было зафиксировано образование 4-метилбензальдегида.

Электрохимическое окисление метильной группы при ароматическом ядре в спиртовых средах без добавления ионов-переносчиков имеет практическую ценность для дальнейшей разработки методов получения широкого ряда функционально замещенных арильных и гетероарильных соединений.

Литература

1. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводов. М.: Химия, 1980. 336 с.
2. Маленков М.Ю., Калиничева А.М., Турыгин В.В. Электрохимическое окисление *n*-ксилола в присутствии солей Ce^{4+} // Химия и технология органических веществ. 2022. №3. С. 42.
3. Wendt H., Bitterlich S., Lodowicks E., Liu Z. Anodic synthesis of benzaldehydes – II. Optimization of the direct anodic oxidation of toluenes in methanol and ethanol // *Electrochimica Acta*. 1992. Vol. 37. N 11. P. 1959-1969.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭВГЕНОЛА В ЭФИРНЫХ МАСЛАХ

А.Д. Калмыкова, Г.К. Зиятдинова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

alena.kalmykova.pnb.2000@mail.ru

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) является природным фенольным антиоксидантом и основным компонентом эфирного масла гвоздики, а также входит в состав эфирных масел корицы, мускатного ореха и базилика [1]. Широкий спектр биологической активности эвгенола обуславливает применение эфирных масел в медицине, фармации, ароматерапии, парфюмерной и пищевой промышленности. Дозозависимый терапевтический эффект эвгенола требует контроля его содержания в эфирных маслах [2]. Подобно другим природным фенольным соединениям эвгенол проявляет электрохимическую активность в анодной области потенциалов, что позволяет использовать для его определения вольтамперометрию, так как обеспечивают высокую чувствительность и достаточную селективность определения аналита, характеризуются быстрым временем отклика, большим разнообразием рабочих электродов, экономичностью, а также возможностью миниатюризации [3].

Разработан вольтамперометрический подход для определения эвгенола на электроде, модифицированном карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками и электрополимеризованным пирогаллоловым красным. Для оптимизации электрополимеризации оценено влияние природы и pH фонового электролита, числа циклов сканирования потенциала, концентрации мономера, параметров электролиза на вольтамперометрический отклик эвгенола на полимер-модифицированном электроде. Установлено, что максимальные токи окисления регистрируются на электроде с покрытием, полученным электрополимеризацией 100 мкМ мономера в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 7.0 десятикратным циклированием потенциала в диапазоне от 0 до 1.3 В при скорости сканирования 75 мВ/с.

Электроды охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Полимерное покрытие представляет собой тонкую пленку, равномерно распределенную по электродной поверхности. Данные электрохимических методов подтверждают увеличение эффективной площади поверхности модифицированных электродов и достоверное уменьшение сопротивления переносу заряда, что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона. Сопоставление вольтамперных характеристик эвгенола на стеклоуглеродном и модифицированных электродах показывает статистически достоверное увеличение токов окисления и смещение потенциалов окисления эвгенола в область меньших значений, что подтверждает эффективность предложенного покрытия для определения эвгенола.

Установлено, что электроокисление эвгенола протекает необратимо и контролируется диффузией аналита ($D = (7.1 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), коэффициент анодного переноса составляет 0.31. Реакция протекает с участием двух электронов и двух протонов с образованием *o*-хинона. Стандартная гетерогенная константа скорости переноса электрона равна $1.87 \times 10^{-3} \text{ см/с}$.

В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 2.0 диапазон определяемых содержаний эвгенола составляет 0.75-100 мкМ с пределом обнаружения 0.73 мкМ. Установлено, определению эвгенола не мешают неорганические ионы (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-}) и типичные фенольные (100-кратные избытки ванилина и анетола, 5-кратный избыток тимола и 10-кратный избыток карвакрола) и терпеновые (100-кратные избытки электроактивных α -пинена и лимонена, фитол, β -пинен, карвон, камфен, фенхен, мирцен, L-ментол, бензиловый спирт, L-борнеол) компоненты эфирных масел, что является важным преимуществом предложенного способа.

Подход апробирован на коммерческих эфирных маслах гвоздики, корицы и мускатного ореха. На вольтамперограммах спиртовых растворов эфирных масел наблюдается четко выраженный пик окисления эвгенола, что подтверждается методом добавок. Содержание эвгенола в эфирных маслах статистически достоверно уменьшается в ряду: гвоздика, корица и мускатный орех. Полученные значения согласуются с литературными данными [4-6]. Для различных образцов одного вида сырья также наблюдаются значимые отличия, что подтверждает вариабельность объекта анализа, обусловленную как особенностями исходного растительного сырья, так и технологией изготовления эфирных масел.

Результаты вольтамперометрического определения хорошо согласуются с данными спектрофотометрического анализа. Значения t - и F -критериев позволяют сделать вывод об отсутствии систематических погрешностей определения и равнозначности методов. Предложенный вольтамперометрический подход характеризуется простотой, доступностью реагентов, надежностью получаемых результатов и экспрессностью, что позволяет применять его для первичного скрининга эфирных масел в рамках контроля их качества.

Литература

1. *Handbook of herbs and spices*, 2nd edn., Peter, K.V., Ed, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012. vol. 1. 336 p.
2. Ziyatdinova, G.K.; Budnikov, H.C. Natural phenolic antioxidants in bioanalytical chemistry: State of the art and prospects of development // *Russ. Chem. Rev.* 2015. vol. 84, no. 2, p. 194-224.
3. Ozkan, S.A.; Kauffmann, J.; Zuman, P. *Electroanalysis in biomedical and pharmaceutical sciences: voltammetry, amperometry, biosensors, applications*. Berlin/Heidelberg: Springer, 2015. 363p.
4. Ziyatdinova, G.; Ziganshina, E.; Budnikov, H. Voltammetric sensing and quantification of eugenol using nonionic surfactant self-organized media // *Anal. Methods*. 2013. vol. 5, no. 18, p. 4750-4756.
5. *Chemistry of spices* Parthasarathy, V.A., Chempakam, B., Zachariah, T.J., Eds, Oxfordshire: CABI, 2008. 445 p.
6. Ziyatdinova, G.; Ziganshina, E.; Romashkina, S.; Budnikov, H. Highly sensitive amperometric sensor for eugenol quantification based on CeO_2 nanoparticles and surfactants // *Electroanalysis*. 2017. vol. 29, no. 4, p. 1197-1204.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАСЫПНОГО АНОДА ИЗ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА

А.Г. Кислый, С.А. Мареев, А.В. Клевцова, В.В. Гуляева,
Ю.Г. Прохоров¹, И.А. Мороз

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

andrey.kislyi@mail.ru

Анодное окисление (АО) это метод удаления органических веществ из водных растворов, основанный на их окислении непосредственно на поверхности анода или на небольшом расстоянии от нее. Данный метод основан на процессе электролиза, при этом большое внимание уделено составу и структуре анода [1].

Разработка пористых электродов, которые могут применяться в процессе АО в проточном режиме, является одним из наиболее перспективных направлений для увеличения эффективности процесса [2]. Одним из самых доступных материалов с высокой активностью к образованию гидроксильных радикалов, из которого возможно производство пористых анодов, является субстехиометрический оксид титана. В данной работе пористый анод, состоящий из гранул субстехиометрического оксида титана размером 1-3мм, был применен в анодном окислении водного раствора щавелевой кислоты с начальной концентрацией $C^0 = 3500$ мг/л при нескольких плотностях тока от 1.8 mA/cm^2 до 18 mA/cm^2 . Исходный объем раствора составлял 500 мл. Измерения были проведены в специально разработанной проточной электролизной ячейке с частичной фильтрацией раствора, в которой стальной катод и насыпной анод отделены друг от друга пористым полипропиленовым сепаратором. Проведено исследование кинетики процесса, а также была оценена эффективность по току.

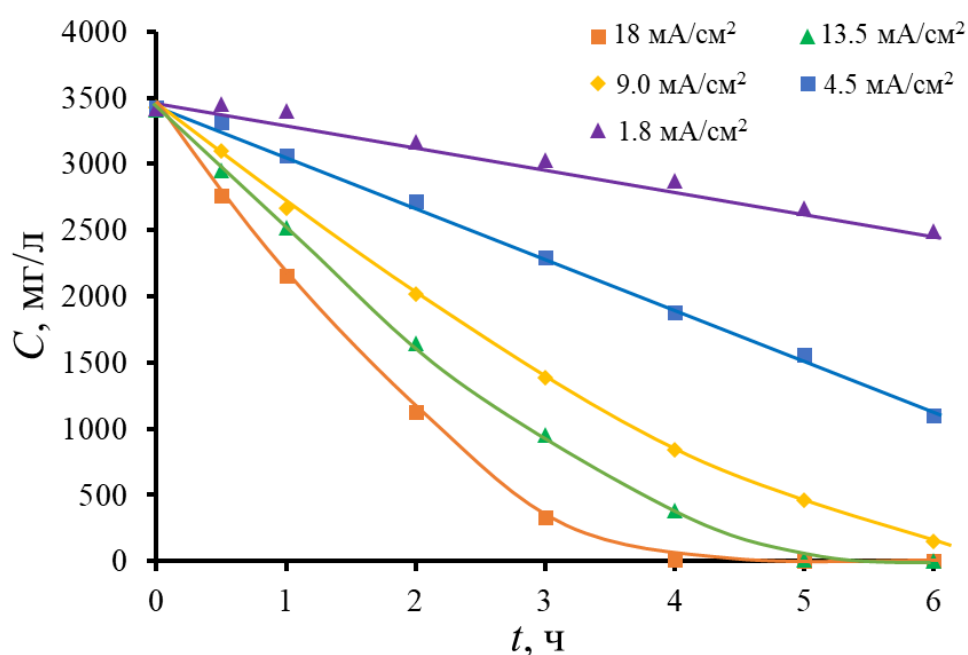


Рисунок 1. Зависимость концентрации щавелевой кислоты от времени ее анодного окисления при разных плотностях тока (обозначены на графике).

Из графика зависимости концентрации щавелевой кислоты от времени проведения эксперимента видно, что при плотности тока 9 mA/cm^2 и выше за 6 часов удается достичь практически полного удаления щавелевой кислоты из раствора. При увеличении плотности тока вид зависимости переходит из линейной в экспоненциальную. Это связано с тем, что при высокой плотности тока концентрация щавелевой кислоты на поверхности анода раньше приближается к нулю, а процесс лимитируется потоком щавелевой кислоты через диффузионный слой. Это означает, что с увеличением плотности тока выход по току будет уменьшаться (рис. 2).

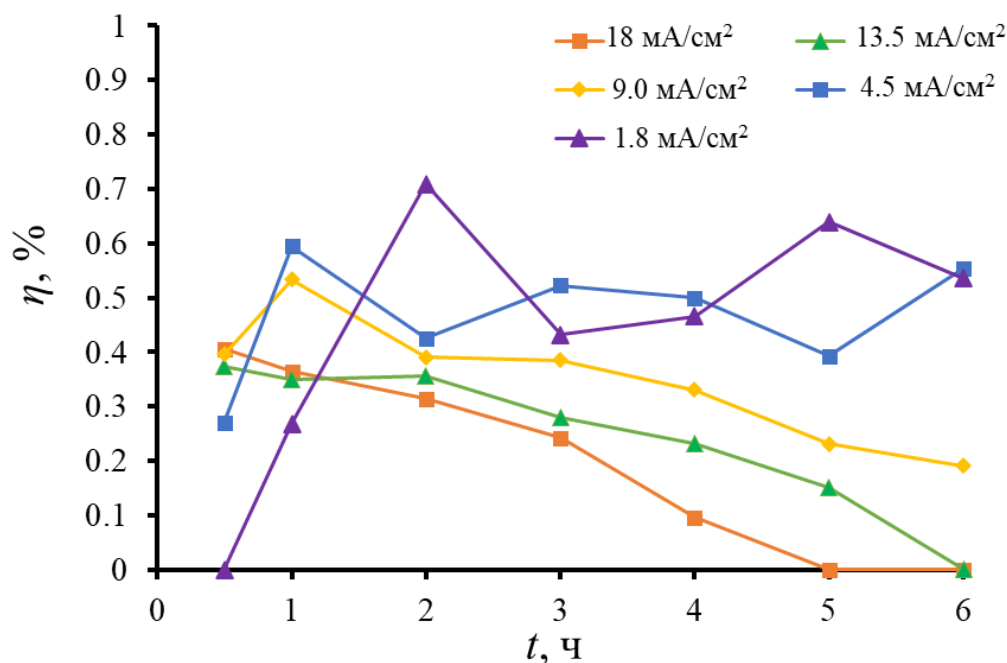


Рисунок 2. Зависимость выхода по току от времени анодного окисления щавелевой кислоты при разных плотностях тока (обозначены на графике)

Литература

1. Zhongzheng Hu, Jingju Cai, Ge Song, Yusi Tian, Minghua Zhou. Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. Vol. 26. P. 100659.
2. Clément Trellu, Brian P. Chaplin, Clémence Coetsier, Roseline Esmilaire, Sophie Cerneaux, Christel Causserand, Marc Cretin. Electro-oxidation of Organic Pollutants by Reactive Electrochemical Membranes // *Chemosphere* 2018. Vol. 208, p. 159-175.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАСЛЯНЫХ СОСТАВОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕДИ

Л.Г. Князева¹, А.В. Дорохов¹, Н.А. Курьято¹, В.А. Брыксина²

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Тамбов, Россия¹

²ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», Тамбов, Россия

Knyazeva27@mail.ru

Медь и ее сплавы находят широкое применение в промышленном и сельскохозяйственном производстве, благодаря высокой электро- и теплопроводности, коррозионной стойкости, легкости механической обработки и пайки. Как любой металл она подвергается коррозионным разрушениям при определенных условиях. От атмосферной коррозии наиболее проста и эффективна ингибиторная защита меди.

Для получения защитных материалов в работе использованы нефтяные масла: моторное М10Г₂к товарное и отработанное (ММО), индустриальное И20-А и ингибиторы коррозии (ИК): импортная комбинированная добавка М-531 (производитель компания Cortec Corporation, USA, на территории России официальный представитель - общество ООО «Картек Рус»), а также парафин П-2 отечественного производства в количестве 3 - 10 масс. %. Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,66 мВ/с в электрохимической ячейке. В качестве исследуемого раствора использовали 0,5 М раствор NaCl. После погружения в раствор рабочие электроды из меди М2, армированные в оправку из эпоксидной смолы, выдерживали 10-15 мин для установления квазистационарного потенциала.

Поляризационные кривые медного электрода с покрытием масляными композициями в 0,5 М растворе NaCl, измеренные после 15-минутной экспозиции, показаны на рис. 1. Стационарный потенциал коррозии ($E_{кор}$) меди М2 составляет -0,023 В, плотность тока коррозии в фоновом растворе ($i_{кор}$) – 0,0000159 А/м².

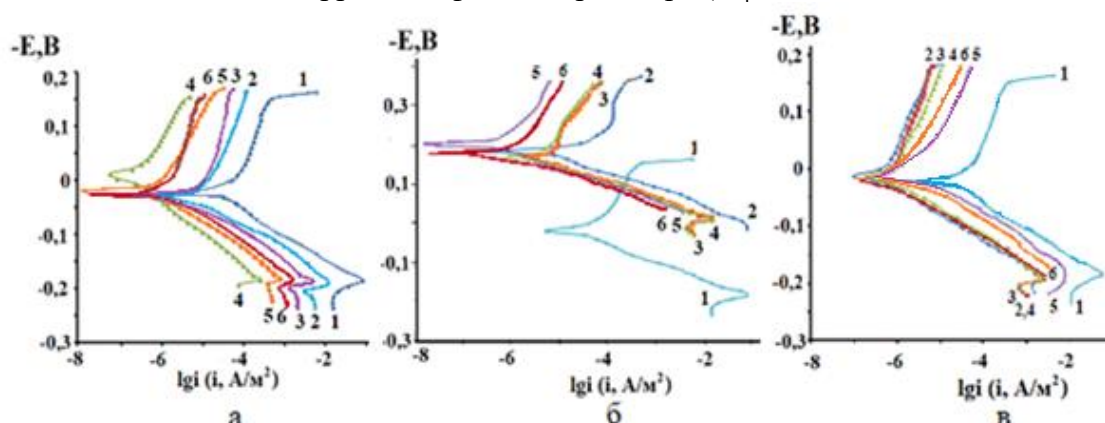


Рисунок - 1. Поляризационные кривые в 0,5М растворе NaCl на меди М2, покрытой защитными композициями на основе И20А (а), М10Г₂к (б), ММО (в) с М-531, масс. %: 1 – без покрытия, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – 10, 6 – с парафином 10 масс. %.

Таблица 1 - Результаты электрохимических измерений на меди М2 с масляным покрытием на основе ингибитора М-531 в 0,5М растворе NaCl.

Покрытие		$-E_{кор}, В$	$i_{кор}, А/м^2$	$b_a, В$	$b_k, В$	$Z, \%$
Масло	М-531, масс. %					
Без покрытия		0,0230	0,0000159	0,055	0,092	-
И20-А	0	0,0250	0,0000089	0,060	0,040	44
	3	-0,0938	0,00000251	0,167	0,038	84
	5	-0,0433	0,00000158	0,029	0,027	90
	7	0,0245	0,00000013	0,048	0,055	99
	10	0,0200	0,00000032	0,048	0,055	98
	10*	0,0200	0,00000039	0,040	0,041	97
М10Г ₂ к	0	0,0200	0,00000631	0,050	0,050	60
	3	-0,0094	0,0000060	0,087	0,038	79
	5	0,0180	0,0000050	0,086	0,100	82
	7	0,0190	0,0000030	0,086	0,100	89
	10	0,0210	0,00000030	0,048	0,089	99
	10*	0,0170	0,00000030	0,041	0,036	99
ММО	0	0,0150	0,00000025	0,060	0,040	98
	3	0,0150	0,00000025	0,060	0,040	98
	5	0,0200	0,00000032	0,167	0,038	99
	7	0,0210	0,00000032	0,029	0,027	99
	10	0,0220	0,00000200	0,048	0,055	99
	10*	0,0100	0,00000063	0,042	0,070	99

*- парафин

После нанесения пленки свежего масла И-20А $E_{кор}$ увеличивается до $-0,025 В$, а $i_{кор}$ снижается почти вдвое до $0,0000089 А/м^2$. Защитная эффективность покрытия только этим маслом на меди составляет $\sim 44 \%$. Наклон tafelевского участка на анодной поляризационной кривой (рис. 1, табл. 1) практически не изменился, на катодной – уменьшился более, чем в два раза. Ингибирование индустриального масла М-531 позволяет снизить токи коррозии и, соответственно, повысить защитную эффективность масляной пленки (рис. 1а, табл. 1). С ростом концентрации ингибитора в И-20А, защитная эффективность растет и достигает максимума $Z = 98-99\%$ при 7-10 масс. % М-531. Экспериментальные исследования показали, что композиция с 10 масс. % отечественного парафина в этом масле практически не уступает композиции с импортным М-531 по защитной эффективности, для нее $Z = 97 \%$ (рис. 1а, табл. 1).

Результаты поляризационных исследований защитных композиций на основе М10Г₂к представлены на рисунке 1б и в табл. 1. Максимальная защитная эффективность пленки наблюдается при 10 масс. % М-531 и парафина, $Z = 99 \%$ в обоих случаях.

Отработанное моторное масло (ММО) даже без добавок М-531 обеспечивает высокую защитную эффективность на меди, $Z = 98 \%$, а при введении М-531 в концентрации 5-10 масс. %, $Z = 99 \%$ (табл. 1). Поляризационные кривые для масляных композиций при концентрации М-531 и П-2 10 масс. % близки (рис. 1в). Для масляных композиций с 10 масс. % парафина также $Z = 99\%$.

Таким образом показана принципиальная возможность конкурирования отечественного парафина П-2 как контактной присадки с импортной комбинированной присадкой М-531 в масляных композициях для противокоррозионной защиты меди.

ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОЯТ РБН

Ю.П. Зайков¹, Ю.С. Мочалов², А.С. Холкина¹, В.А. Ковров¹

¹ *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

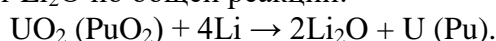
² *АО «Прорыв», Москва, Россия*

kovrov@ihite.uran.ru

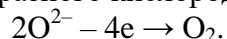
В рамках проектного направления «Прорыв» ИВТЭ УрО РАН участвует в разработке технологии пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН). Пирохимическими принято называть методы высокотемпературной электрохимии в расплавах хлоридов щелочных металлов, позволяющие перерабатывать высокоактивное ОЯТ с большим выгоранием и малым временем выдержки (менее года). По результатам выполненных НИОКР разработана технологическая схема переработки ОЯТ с использованием расплавов галогенидных солей и основанная на следующих базовых операциях [1]:

- высокотемпературной обработки (ВТО) нитридного ОЯТ газообразным азотом и аргон-кислородной газовой смесью для разрушения керамических таблеток нитридного ОЯТ, удаления части тепловыделяющих продуктов деления (ПД) в виде летучих соединений, разрушения и отделения оболочки твэла от ОЯТ;
- электрохимического восстановления в расплаве LiCl-Li₂O оксидов актиноидов до металла с использованием инертных керамических анодов, на которых при электролизе выделяется кислород;
- переplava продуктов восстановления для получения компактных слитков металлических актиноидов и электролитического рафинирования в хлоридном расплаве для очистки от благородных ПД и получения конечного целевого продукта – смеси металлических U, Pu и Np пригодной для изготовления ядерного топлива.

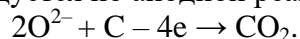
Одной из ключевых операций пирохимической переработки СНУП ОЯТ, является электрохимическое восстановление оксидов актиноидов в оксидно-хлоридном расплаве. Оксиды целевых компонентов (U и Pu) в составе окисленного ОЯТ восстанавливаются с помощью лития, генерируемого на инертном катоде при электролизе расплава LiCl-Li₂O по общей реакции:



Образующийся оксид лития растворяется в хлоридном расплаве, диффундирует в форме оксидных анионов к инертному аноду, где разряжается с выделением газообразного кислорода:



Для электролиза хлоридных расплавов в качестве инертного анода обычно используют графит, но при электролизе оксидно-хлоридных расплавов углерод расходуется по анодной реакции:



Образующийся диоксид углерода взаимодействует с оксидом лития, растворённым в расплаве, с образованием карбоната лития ($\text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$), который восстанавливаясь, загрязняет ванну и катодный продукт углеродом.

Перспективным материалом для использования в оксидно-хлоридных расплавах является платина, которая используется в качестве анода в большинстве работ по восстановлению оксидов металлов в среде LiCl-Li₂O. Однако, наши результаты исследований показали, что платина не является инертным анодом из-за образования при электролизе платината лития Li₂PtO₃ [1].

В ИВТЭ УрО РАН разработан процесс восстановления модельного ядерного топлива (МЯТ) на основе UO_2 с добавками имитаторов ПД (оксидов РЗЭ, щелочных и щёлочноземельных металлов в виде уранатов Cs, Ba и Sr) с использованием керамических инертных анодов на основе $NiO-Li_2O$ [2]. Поддерживая концентрацию Li_2O в расплаве от 1,0 до 1,3% мас. происходит восстановление UO_2 до металлического урана, при этом РЗЭ(ПД) остаётся в виде малорастворимых соединений или оксидов, а Cs, Ba и Sr количественно переходят в электролит в виде хлоридов, обеспечивая коэффициенты очистки от ПД не менее 1000 (рисунок 1).



а. – таблетки МЯТ на основе UO_2 в катодной корзине до (слева) и после восстановления (справа); б. – таблетки UO_2 МЯТ восстановленные до металлического урана; в. – восстановленные таблетки UO_2 МЯТ после очистки от электролита

Рисунок 1 – Продукты электролитического восстановления UO_2 МЯТ

Разработана технология и оборудование для изготовления полномасштабных керамических анодов $NiO-Li_2O$ и регенерации анодных газов электролизёра путём очистки потока аргона от кислорода с использованием электрохимического кислородного «насоса» на основе ZrO_2 (рисунок 2).



а – установка изготовления инертных керамических анодов; б. – инертные керамические аноды; в – макет электролизёра в инертной камере в ходе испытаний; г – макет установки по регенерации (очистки от кислорода) анодных газов электролизёра

Рисунок 2 – Макеты технологических и обеспечивающих установок электролитического восстановления оксидов актиноидов

Изготовлены не имеющие аналогов в мировой практике экспериментальные установки, в которых подтверждена технологическая реализуемость и возможность масштабирования базовых операций пирохимической переработки ОЯТ. Полученные результаты используются при проектировании пирохимического передела МП ОДЭК в г. Северск и разработке опытно-промышленного оборудования пирохимической переработки ОЯТ.

Литература

1. Mullabaev A.R., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P. Anode processes on Pt and ceramic anodes in chloride and oxide-chloride melts. Nuclear Engineering and Technology, 2022, 54(3), 965-974.
2. Shishkin, V. Shishkin, V. Kesikopulos, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov, W.-Q. Shi. Electrolytic reduction of the simulated oxide spent nuclear fuel in $LiCl-Li_2O$ melt. Abstract book. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Sustainable Energy for the Future, 19-22 April 2022, Vienna, Austria.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ДЕОКСИГЕНАЦИЯ ВОДЫ НА МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Т.А. Кравченко

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

krav280937@yandex.ru

Химическим осаждением металлов (Cu, Ag, Pd) в сульфокатионообменные матрицы (КУ-23, Lewatit K2620, МФ-4СК) получены металл - ионообменные наноконпозиты с различными размерами частиц металлов и их содержанием и выполнены исследования химической и электрохимической активности в отношении растворенного кислорода [1-3].

Рентгенографически выявлено, что базовые частицы осажденных металлов имеют наномасштабный размер. В зависимости от природы восстановителя (дитионит натрия, боргидрид натрия, гидразин) и прекурсора (гидроксид натрия, аминокислота) размеры частиц осажденного металла составляют в среднем от 10 до 30 нм. Содержание наночастиц металла (емкость наноконпозита по металлу) находится в зависимости от числа циклов осаждения и составляет от 0.3 до 10 мэкв.см⁻³ для 1-10 циклов. Размер частиц несколько увеличивается (в 1.5–2 раза) с ростом числа циклов осаждения.

Экспериментально исследована скорость электрохимического восстановления кислорода наноконпозитами с различными размерами (первичный размерный эффект) и содержанием (вторичный размерный эффект) частиц металлического компонента. Опытные данные показывают, что с уменьшением размера частиц металла скорость поглощения кислорода повышается. В основном это связано с развитием площади и дефектности реакционной поверхности. Увеличение емкости наноконпозитов по металлу не приводит к пропорциональному росту количества поглощенного кислорода, достигается предельное значение.

Электрохимическая поляризация тонкопленочных наноконпозитных электродов в циклическом потенциодинамическом режиме показала наличие характерных стадий процесса электровосстановления кислорода: адсорбции, переноса заряда и диффузии. Однако при переходе к частицам малого размера и низкого содержания катодный процесс восстановления кислорода на металл-ионообменных наноконпозитах осложняется из-за повышенной химической активности наночастиц металла. Отмечается появление сопутствующих стадий химического окисления и электровосстановления продуктов окисления металла. Судя по величинам токов обмена, электрокаталитическая активность в отношении кислорода возрастает при введении металл - ионообменных наноконпозитов в тонкопленочный углеродсодержащий электрод.

Построена наиболее общая теория макрокинетики химического и электрохимического восстановления кислорода с учетом размерных факторов металл-ионообменных наноконпозитов, концентрации реагентов и внешнего электрического тока. В основу положен многостадийный процесс, включающий стадии внешней и внутренней диффузии кислорода, поверхностную электрохимическую реакцию восстановления кислорода и последовательную химическую реакцию окисления наночастиц металла с образованием двух движущихся реакционных фронтов отдельных стадий. Дано математическое описание задачи макрокинетики и показан

важный вклад размерных параметров в эффективные комплексы кинетических констант, найденные из решения обратной макрокинетической задачи. Установлено удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных кинетических и динамических кривых по поглощению растворенного в воде кислорода.

Выявлена важная особенность, согласно которой при повторяющихся циклах осаждения частиц металла в поры ионообменной матрицы возрастают как емкость ε , так и радиус r_0 частиц. В связи с этим первичный и вторичный эффекты оказываются взаимосвязанными. Для учета их совместного действия введен размерный комплекс $f = \varepsilon / r_0$. С ростом f до предельного значения наблюдается повышение времени проскока кислорода из зернистого слоя нанокompозита как за счет высокой скорости процесса, так и емкости, после чего вклад размерного комплекса в удельную скорость процесса становится постоянным.

Предложенные теоретические модели и экспериментальные факты использованы с целью эффективного выбора размера наночастиц металла и их содержания в нанокompозитах для химической и электрохимической деоксигенации воды. Теоретически обоснован, рассчитан и реализован деоксигенатор воды с помощью высокоемкого медь-сульфокатионообменного нанокompозита. Функционирование обеспечивается одновременным восстановлением кислорода посредством поляризации внешним катодным током и окислением кислородом наночастиц меди с образованием твердофазных продуктов. Показано, что в 7-ступенчатом электрохимическом блоке, заполненном зернистым слоем нанокompозита, наблюдается стационарное течение процесса, скорость которого регулируется значением поляризующего тока. Дополнительный химический блок, заполненный зернистым слоем нанокompозита, позволяет длительно ($\sim 10^4$ ч) деоксигенировать воду до низкого остаточного содержания кислорода ($\sim 1-3$ мкг/л), т.е. удалять кислород не менее, чем на 99.9%. Установка по деоксигенации воды работает без применения драгоценных металлов-катализаторов, водорода-восстановителя и растворимых электролитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

Литература

1. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Головин И.А. Наноразмерный комплекс металл - ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении кислорода // Электрохимия. 2023, Т. 59. № 3. С. 134–142.
2. Вахнин Д.Д., Полянский Л.Н., О.А. Козадеров О.А., Кравченко Т.А. Электродеоксигенация воды нанокompозитом, содержащим медные металлические наночастицы и ионообменную полимерную матрицу // Российские нанотехнологии. 2022. Т.17. № 6. С.799-806.
3. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б. Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник. М.: Наука. 2013. 365 с.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА Pt/MO_x-C КАТАЛИЗАТОРАХ

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

ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

kubanova_mc@mail.ru

Важность развития индустрии транспортных средств на топливных элементах (ТЭ) подчеркивается во многих странах [1]. Поскольку стоимость ТЭ во многом зависит от стоимости используемых катализаторов на основе Pt, исследовательский интерес связан с разработкой новых высокоактивных каталитических материалов с повышенными электрохимическими характеристиками и улучшенной стабильностью в реакциях окисления органического топлива. ТЭ с прямым окислением простых органических молекул (таких как CH₃OH, HCOOH, C₂H₆O и др.) [2, 3] представляют значительный интерес благодаря их относительно простой конструкции. Однако кинетика окисления органического топлива до сих пор представляет определенные сложности, которые необходимо решить.

В настоящей работе было исследовано электрохимическое поведение диметилового эфира (ДМЭ) на Pt/MO_x-C (MO_x – TiO₂, SnO₂, NiO) электрокатализаторах, полученных методом электрохимического окисления и диспергирования металлов переменным импульсным током [4]. Электроокисление ДМЭ исследовали методом циклической вольтамперометрии.

Установлено, что катализаторы, в составе носителя которых содержался TiO₂, проявляют повышенную активность в реакции электроокисления ДМЭ. Стоит отметить, что электрохимическое окисление ДМЭ на катализаторах, в составе носителя которых присутствовали TiO₂ и SnO₂, начинается при потенциалах ~ 0.42 В (ОВЭ), что гораздо ниже, чем при окислении метанола [4].

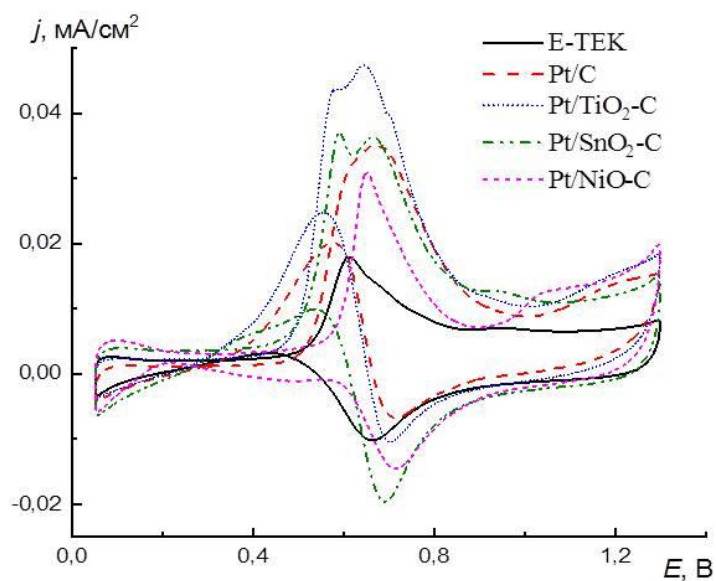


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Pt/MO_x-C катализаторов (MO_x = 30%), измеренные в 0.5 М H₂SO₄ насыщенном ДМЭ, скорость сканирования 0.005 В/с.

Присутствие в составе катализатора оксидного носителя обеспечивает более высокую скорость окисления ДМЭ в сравнении с коммерческим Pt/C катализатором E-TEK, вероятно за счет присутствия поверхностных активных кислородных соединений, а также за счет активации С-Н связи в метильных группах эфира. В результате проведенных исследований Pt/МОx-C катализаторы можно рекомендовать в качестве анодных материалов для топливных элементов с прямым окислением диметилового эфира.

Литература

1. Zhang, Y.; Wang, J.; and Yao, Z. Recent Development of Fuel Cell Core // Components and Key Materials: A Review. 2023. vol. 16. no. 5, p. 2099.
2. Kumar, V.B.; et al. Methyl formate and dimethyl ether electro-oxidation on PtPdSn catalyst supported on carbon nanotube decorated with carbon dots // Materials Today Sustainability. 2022. vol. 17, p. 100095.
3. Yaqoob, L.; Noor, T. and Iqbal, N. Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell // International Journal of Energy Research. 2021. vol. 45. no. 5, p. 6550-6583.
4. Kuriganova, A.B.; Leontyeva, D.V.; Ivanov, S.; Bund, A., and Smirnova, N.V. Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MOx-C supports and Pt/MOx-C electrocatalysts for low-temperature fuel cells // J. Appl. Electrochem. 2016. vol. 46, p. 1245.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СПЛАВА Со, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ

И.И. Кузнецова, О.К. Лебедева, Д.Ю. Культин, Л.М. Кустов

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

kuznetsowair@yandex.ru

Гидрирование толуола является перспективным и экологичным методом хранения водорода. В отличие от обычного каталитического гидрирования толуола электрохимическое гидрирование - одностадийный процесс, включающий одновременно и получение водорода, и гидрирование углеводорода и требует меньше энергетических затрат [1, 2].

В данной работе представлено исследование прямого электрохимического гидрирования толуола в гальваностатических условиях с использованием простого двухфазного электролита (толуол и 1 М H_2SO_4) при комнатных условиях. Гидрирование проводили при использовании электродов из сплава кобальта ($\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$), который модифицировали частицами Pt. Продуктом гидрирования является метилциклогексан, который впоследствии легко дегидрируется с выделением водорода. В работе представлена зависимость между условиями модифицирования электрода и количеством продукта реакции.

Наилучшие результаты относительно Pt-электрода, согласно ГХ, показали электроды из кобальтового сплава, на котором предварительно проводилось осаждение Pt при катодном токе. Время осаждения составляло 120 и 60 с при плотности тока 80 mA/cm^2 , время гидрирования при этом составляло 4 часа при плотности тока 12,5 mA/cm^2 . Гидрирование толуола при использовании чистой подложки из кобальтового сплава не происходило.

Разные условия осаждения Pt (30 с, 60 с, 120 с) привели к разному распределению частиц на поверхности. Была выявлена зависимость между условиями гидрирования (плотность тока, время) и количеством полученного продукта – метилциклогексана. Скорость реакции зависела от структуры поверхности электродов после осаждения Pt. В ходе процесса не было выявлено продуктов частичного гидрирования, также в качестве продукта не было выявлено наличие циклогексана. Была проведена оценка фарадеевской эффективности конверсии толуола в метилциклогексан.

Предложенный метод гидрирования характеризуется простотой реализации и доступностью реагентов. Двух-фазная смесь в процессе протекания реакции находится при постоянном перемешивании, и исключается добавление различных поверхностно-активных веществ. Это позволяет исключить протекание побочных реакций и получать единственный продукт реакции.

СХЕМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

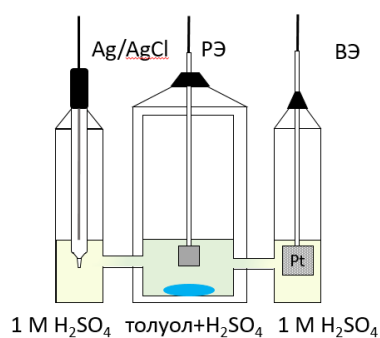
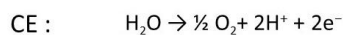
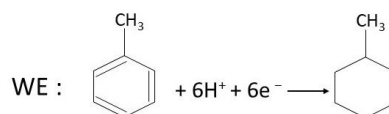


СХЕМА РЕАКЦИИ ГИДИРОВАНИЯ



Литература

1. Takano, K.; Tateno, H.; Matsumura Y.; Fukazawa, A.; Kashiwagi, T.; Nakabayashi, K.; Nagasawa, K.; Mitsushima, Sh.; Atobe M. Electrocatalytic hydrogenation of toluene using a proton exchange membrane reactor // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2016. vol. 89. No. 10. p. 1178.
2. Wakisaka, M.; Kunitake, M. Direct electrochemical hydrogenation of toluene at Pt electrodes in a microemulsion electrolyte solution // Electrochem. commun. 2016. vol. 64. p. 5.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

К.М. Ляпишев, Е.Г. Останин, А.В. Иванченко, Н.А. Кононенко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

k.m.lyapishev@gmail.com

Топливные элементы (ТЭ) являются перспективным и экологически чистым источником энергии, который может стать альтернативой традиционным источникам, таким как нефть, газ и уголь. Одним из наиболее распространенных типов ТЭ является водородный ТЭ, который использует водород в качестве топлива. Несмотря на все преимущества, ТЭ также имеют некоторые ограничения, связанные с кроссовером водорода – диффузией водорода через мембрану в молекулярном виде без его разложения на катализаторе. Одним из способов оптимизации свойств мембран является модификация. Широкое использование модифицированных мембран приводит к необходимости обращать внимание не только на их электропроводность, но и на газопроницаемость.

Определить кроссовер водорода можно на основании анализа состава газа катодной области ТЭ (в режиме N_2/H_2) методами масс-спектрометрии или газовой хроматографии, а также электрохимическими методами, которые включают вольтамперометрию с линейной разверткой, циклическую вольтамперометрию и метод ступенчатого изменения потенциала [1]. В настоящей работе использованы электрохимические методы, которые более удобны в реализации и чаще используются при измерении кроссовера водорода. Измерение тока кроссовера водорода было проведено методом циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений от 100 до 1200 мВ и методом ступенчатого изменения потенциала в диапазоне потенциалов от 25 мВ до 400 мВ. Установлено, что с увеличением толщины мембраны закономерно снижается её газопроницаемость. Исследование кроссовера водорода различными электрохимическими методами через мембрану МФ-4СК, модифицированную кислым фосфатом циркония (КФЦ), показало увеличение ее газопроницаемости по сравнению с исходной мембраной такой же толщины. Однако из анализа мощностных характеристик ТЭ можно сделать вывод, что модифицирование КФЦ дает прибавку в производительности ТЭ благодаря более высокой электропроводности мембраны при пониженной влажности, что преобладает над негативным фактором увеличения газопроницаемости мембраны. Найдена качественная взаимосвязь между диффузионной проницаемостью мембран для раствора электролита и их проницаемостью по отношению к водороду в составе ТЭ. Установлено, что обе характеристики увеличиваются после модифицирования мембраны МФ-4СК КФЦ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Литература

1. Li, S.; Wei, X.; Dai, H.; Yuan, H.; Ming, P. Voltammetric and galvanostatic methods for measuring hydrogen crossover in fuel cell // iScience. 2022. vol. 25, p. 103576-103595.
2. Titskaya, E.; Varich, A.; Timofeev, S.; Lyapishev, K.; Kononenko, N. Diffusion permeability of perfluorinated membranes modified by hydrated zirconium phosphate // Int. Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes-2023». 2023. p. 293-294.

УСТОЙЧИВЫЕ К ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕМПЕРАТУРАМ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Р.М. Меншарапов¹, Д.Д. Спасов^{1,2}, Н.А. Иванова¹, А.С. Семкина^{1,3},
А.А. Засыпкина¹, В.Н. Фатеев¹, С.А. Григорьев^{1,2}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

ruslan.mensharapov@gmail.com

Эксплуатация топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) в условиях низких температур сопряжена с рядом проблем. Образование льда в объеме мембранно-электродного блока (МЭБ) приводит к блокированию подвода реагентов при холодном пуске ПОМТЭ, а изменение объема воды в ходе циклов замораживания/оттаивания (З/О) обуславливает деградацию и ухудшение связности между слоями МЭБ, что приводит к снижению производительности или полной неисправности устройства.

Существуют различные стратегии увеличения долговечности ПОМТЭ в условиях отрицательных температур, которые, как правило, заключаются в предотвращении образования льда в объеме МЭБ. С данной целью применяют дополнительные стадии осушения электродов и мембраны инертными газами перед остановкой работы ПОМТЭ [1]. Однако данный метод требует дополнительного оборудования, что ухудшает мобильность и автономность энергоустановки. Более предпочтительным оказывается использование дополнительных соединений, позволяющих связывать воду и предотвращать образование льда. В качестве соединений для модификации, обладающих гидрофильными свойствами, применяют оксиды металлов, диоксид кремния, фосфат циркония [2,3].

В настоящей работе была исследована устойчивость МЭБ с модифицированными мембранами к циклам З/О. В качестве мембран МЭБ использовали исходную мембрану Nafion[®] 212, поверхностно модифицированную и объемно модифицированную диоксидом кремния мембрану Nafion[®] 212. Концентрация модификатора в образцах мембран составила 3 мас. %. Поверхностное модифицирование осуществляли напылением суспензии иономера и наночастиц SiO₂ (Орисил 300) аэрографом. Объемное модифицирование проводили золь-гель методом с использованием в качестве прекурсора тетраэтоксисилана. В качестве анодного и катодного электрокатализатора использовали электрокатализатор Pt⁴⁰/C (Pt – 40 мас. %, C – углеродная сажа).

Исследование удельного сопротивления мембран проводили методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 1 представлены годографы импеданса для исходной и модифицированных образцов мембран. Удельное сопротивление для исходной мембран составило 8.15 Ом·см, для поверхностно модифицированной – 12.42 Ом·см, для объемно модифицированной – 10.71 Ом·см. Сопротивление мембраны при добавлении частиц кремния стало больше в результате частичного блокирования водных каналов ПОМ наночастицами модификатора. В случае поверхностной модификации более высокое значение сопротивления

обусловлено сравнительно большей концентрацией модификатора в приповерхностном слое.

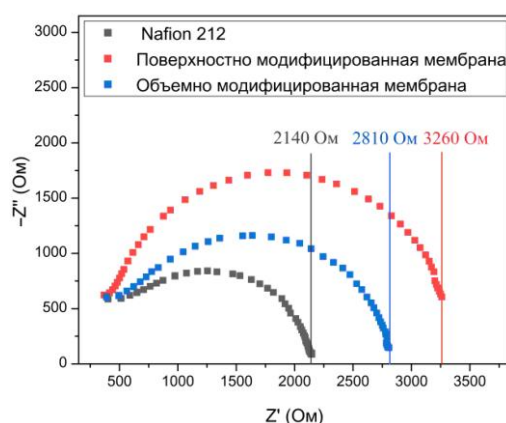


Рисунок 1. Годографы импеданса образцов мембран

Для сравнения характеристик МЭБ были приведены исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) после 0, 40, 80 циклов З/О (рисунок 2).

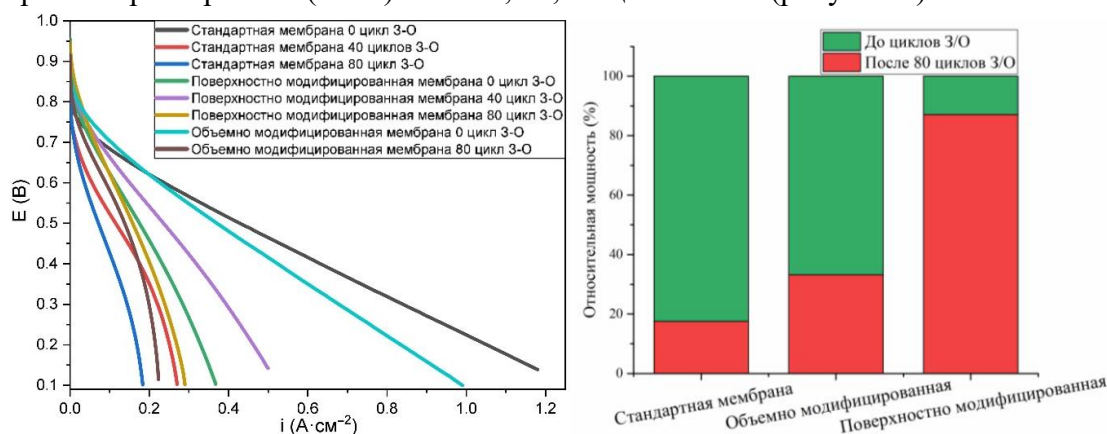


Рисунок 2. ВАХ МЭБ при различных циклах З/О (слева) и Диаграмма снижения мощности топливного элемента после циклов З/О (справа)

МЭБ с модифицированными образцами демонстрируют меньшую эффективность до циклов З/О, но большую стабильность после циклов З/О. Таким образом, использование модифицированных частицами SiO_2 мембран увеличивает устойчивость ПОМТЭ к отрицательным температурам. Однако требуется оптимизация концентрации модификатора для увеличения эффективности устройства.

Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа № 83 от 20.01.2023 по пункту 11 п.2.1. «Исследование мобильных энергоустановок (в том числе для транспорта) на основе топливного элемента с твердым полимерным электролитом».

Литература

1. Kocher K. et al. Cold start behavior and freeze characteristics of a polymer electrolyte membrane fuel cell // Fuel Cells. 2021. vol. 21, № 4. p. 363–372.
2. Nicotera I. et al. NMR Investigation of the Dynamics of Confined Water in Nafion-Based Electrolyte Membranes at Subfreezing Temperatures // J. Phys. Chem. B. 2009. vol. 113, № 42. p. 13935–13941.
3. Palanichamy K., Advani S., Prasad A. Composite Membranes for Freeze-Tolerant Operation of PEM Fuel Cells // Meet. Abstr. 2008. vol. MA2008-01, № 11. p. 447–447.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ФУНКЦИИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li₂O

А.Р. Муллабаев, В.А. Ковров, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков

ИБТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

albert_06@mail.ru

Для моделирования процесса электрохимического восстановления окисленного отработавшего ядерного топлива раствором металлического лития, полученным на катоде при электролизе расплавленного электролита LiCl-KCl-Li₂O, помимо прочего необходимы также исходные данные по коэффициентам активности растворов оксида лития в этих расплавах. Подобные результаты можно получить путём потенциометрических исследований электрода, имеющего в этом расплаве электродную функцию газового кислородного электрода. Цель данной работы – оценить возможность использования платины в качестве подложки кислородного электрода в таких потенциометрических измерениях. Платина была выбрана в качестве материала электрода, поскольку она обычно используется для реализации кислородного электрода в окисдно-галогенидных расплавах.

Вначале были проведены хроновольтамперометрические измерения на Pt-аноде, которые позволили сделать некоторые выводы об электрохимическом поведении Pt в этом расплаве. Оказалось, что Pt недостаточно электроположительна для того, чтобы быть подложкой газового O₂-электрода. В атмосфере Ar при сдвиге потенциала Pt-электрода в положительную сторону сперва возникает пик электрохимического окисления платины с образованием на поверхности твёрдого Li₂PtO₃. Это подтверждается путём анализа продукта потенциостатического электролиза. Поскольку этот оксид электропроводен, то при дальнейшем сдвиге потенциала на нём происходит электрохимическое окисление кислорода из оксида до газообразного O₂, и на вольтамперограммах возникает соответствующий пик [1].

При изменении газовой атмосферы в одном эксперименте с аргона на кислород стационарный потенциал Pt-электрода в исследуемых смещается в положительную сторону. Такое направление эффекта согласуется с представлением, что платина имеет функцию газового O₂-электрода и на подложке реализуется соответствующий равновесный потенциал. С другой стороны, такое направление эффекта не противоречит также и представлению, что реализуется стационарный коррозионный потенциал, и с увеличением концентрации окислителя (O₂) этот неравновесный потенциал смещается в положительную сторону.

В расплаве Li_{0,8}K_{0,2}Cl-Li₂O в атмосфере кислорода при давлении 1 атм измерены стационарные потенциалы Pt-электрода в ненасыщенном по Li₂O растворе относительно потенциала такого же электрода в насыщенном растворе. Получена экспериментальная зависимость потенциала от концентрации оксида лития (рис. 1). Показано, что эта зависимость не противоречит уравнению Нернста для кислородного электрода.

Колебания потенциала концентрационного элемента были связаны с отслоением платината лития с поверхности платинового электрода. Разность потенциалов между двумя платиновыми электродами, находящимися в насыщенных по Li₂O расплавах и одинаковой температуре в атмосфере кислорода (1 атм), значительно отличалась от нуля, что готовит о реализации на платиновом электроде межпотенциала потенциала.

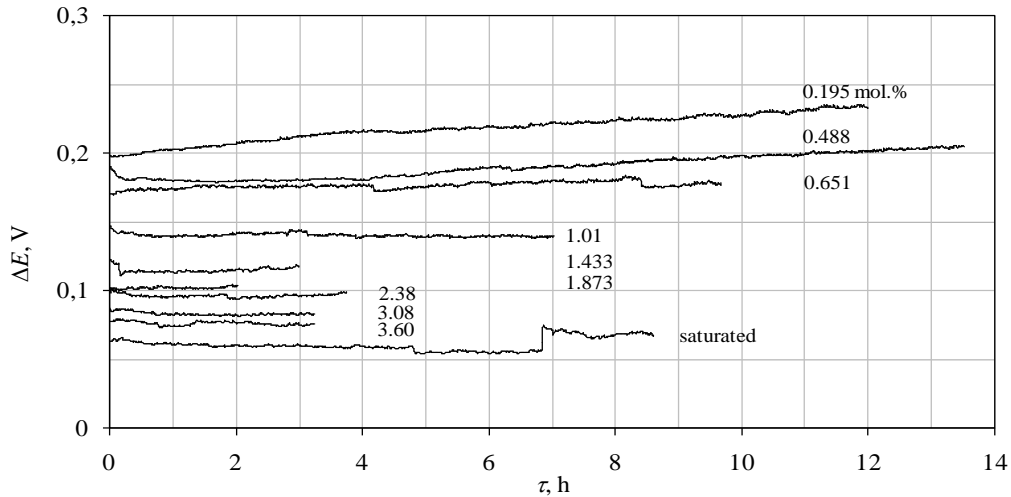


Рис. 1. Кривые установления потенциала Pt-электрода в расплаве $\text{Li}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cl-Li}_2\text{O}$, температура $600\text{ }^\circ\text{C}$, атмосфера O_2 при давлении 1 атм, концентрация Li_2O (мол.%) указана на рис.

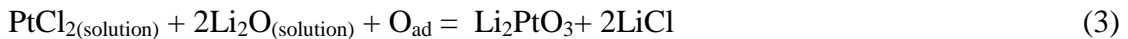
При длительной выдержке (24 часа, $600\text{ }^\circ\text{C}$) в расплаве $\text{Li}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cl-Li}_2\text{O}$, насыщенном по Li_2O , в атмосфере O_2 наблюдалось полное разрушение Pt-проволоки толщиной 1 мм с образованием Li_2PtO_3 . Это доказывает, что на платине в насыщенном по Li_2O расплаве в атмосфере O_2 также реализуется коррозионный потенциал. Имея ввиду вышесказанное, схема электрохимической коррозии платины в условиях эксперимента выглядит следующим образом. Кислород адсорбируется на поверхности платины:



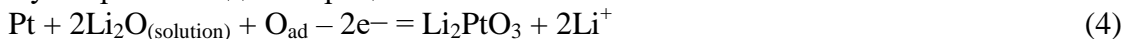
Анодным процессом является ионизация платины:



Коррозия в указанных условиях идёт на фоне низкой концентрации ионов платины (II), поскольку в присутствии Li_2O и O_2 равновесие реакции (3) сдвинуто вправо:



Суммарный анодный процесс:



Катодный процесс:



Суммарный процесс коррозии платины, протекающий электрохимическим путём, (1) + (4) + (5):



Таким образом, платиновый электрод не может быть использован для определения коэффициентов активности оксида лития методом ЭДС с исследуемых расплавах.

Литература

1. Mullabaev A.R., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P. Anode processes on Pt and ceramic anodes in chloride and oxide-chloride melts. Nuclear Engineering and Technology, 2022, 54(3), 965-974.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ЯЧЕЙКЕ С ВРАЩАЮЩИМСЯ ДИСКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ НА МОРФОЛОГИЮ АНОДНОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Ю.В. Назаркина¹, Е.В. Григорьева¹, И. Погорелов¹, Е.М. Еганова²

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

² *Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Россия*

engvel@mail.ru

Вольфрамовые оксидные пленки широко применяются в электронной технике благодаря ряду своих свойств. Они газочувствительные, электрохромные, и обладают фотокаталитическими свойствами. За счет меньшей ширины запрещенной зоны, оксид вольфрама может быть перспективной альтернативой оксиду титана в составе устройств и систем, использующих фотокатализ. Эффективность фотокатализаторов зависит от их морфологии, в том числе, от их удельной площади поверхности. Таким образом, разработка методик создания наноструктурированного оксида вольфрама с большой удельной площадью поверхности является важной задачей.

Анодирование является одним из эффективных методов формирования наноструктурированных оксидов. При анодном окислении металлов на морфологию оксида влияют различные условия синтеза, в том числе, гидродинамические условия, однако их влияние на морфологию оксида вольфрама не изучено на сегодняшний день.

Данная работа посвящена исследованию кинетики анодного окисления вольфрамового вращающегося электрода при различных скоростях вращения в различных режимах формирования (гальваностатическом и потенциостатическом). Гидродинамические условия контролировали, задавая скорости вращения дискового электрода от 0-1000 об/мин, с помощью установки Autolab RDE. Анодирование проводили в электрохимической ячейке с термостабилизацией Termex КРИО-ВТ-01.

Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология оксида вольфрама, в том числе, установлены зависимости геометрических параметров от клемного напряжения и плотности подаваемого тока. Используются вольфрамовые подложки различной толщины (20-100 мкм) и чистоты (99,93-99,999%) и выявлено влияние чистоты и толщины подложки на кинетику и морфологию получаемых образцов оксида вольфрама. В результате установлены режимы формирования образцов наноструктурированного оксида вольфрама с большой удельной площадью поверхности с различными формой (губчатой, цилиндрической) и диаметром пор (10-80 нм).

STABILITY OF A Co(II)-POM MOLECULAR CATALYST IN AQUEOUS SOLUTIONS: A MOLECULAR LEVEL INSIGHTS

E.M. Zueva, D.A. Tuzov, T.T. Zinkicheva, R.R. Nazmutdinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

nazmutdi@mail.ru

The choice of optimal conditions for electrolysis of aqueous solutions plays a key role in hydrogen energetics. In turn, anodic oxygen evolution is the rate controlling process, where using cheap and efficient non-metallic catalysts seems to be crucial. Polyoxometallates (POM) including redox active centers (in part, Co(II)) can be considered an interesting and promising class of catalysts [1-4]. The middle size $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (Co(II) – POM) with Na^+ as counter ions (which is well soluble in water and can be easily synthesized) is chosen as a target system in the present work. In this compound four Co(II) atoms reside between two molecular frameworks with the Keggin structure (“Weakly type sandwich” [1], see also Fig.1). The electrochemical behavior of Co(II)-POMs, however is rather complicated; as was shown in works [5-7], such species begin to degrade in time being precursors of a catalytically active CoO_x . Therefore, elucidating the stability of Co(II)-POMs in electrolyte solutions is an important problem which is interesting both for fundamental science and for practice.

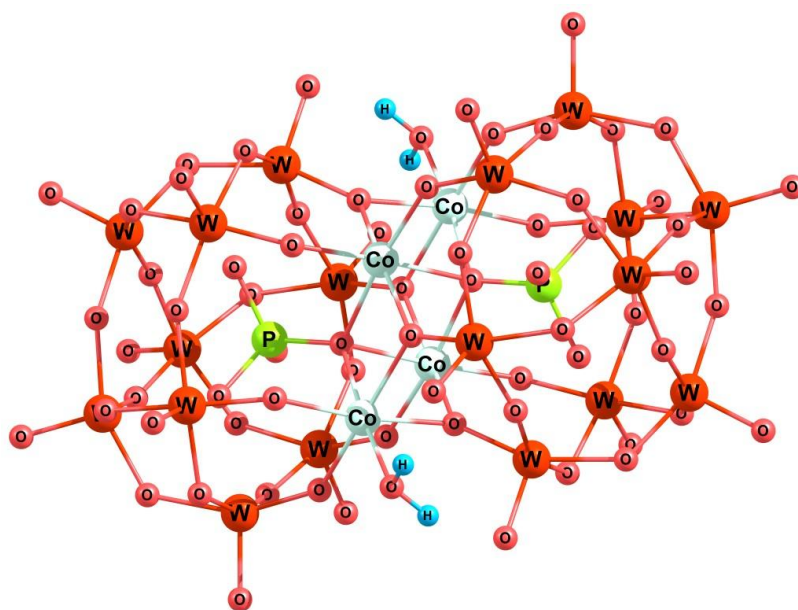
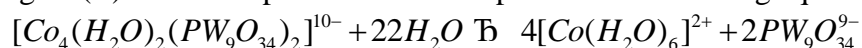


Figure 1. Optimized structure of $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ as obtained from quantum chemical calculations.

We address this issue with the help of density functional theory (DFT) and classical molecular dynamics (MD) simulations. Hydration effects are described implicitly (DFT) and explicitly (MD). Using DFT computations we obtained the geometry and charge distribution of $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ and its oxidized forms. The standard redox potentials Co(II)/Co(III) are estimated as well, which describe a multi-step electron transfer when oxidizing Co(II)-POM. A special attention is paid on the following equilibrium



which might be responsible for initial stages of the catalyst degradation. The pH influence on this equilibrium (i.e. the formation of $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ and $[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ aquahydroxocomplexes) is additionally investigated.

Another challenging point is the formation of $\text{Co}(\text{II})\text{-POM} - n\text{Na}^+$ ionic associates in aqueous solution. The structure of such associates and the nearest hydrate sheath of polyoxometalate and Na^+ are addressed by means of classical MD; the force field we employed rest on the geometry and charge distribution obtained previously from the DFT calculations. The ionic associates are argued to exist in both contact and solvent-separated forms; the diffusion of water molecules and Na cations in different solution regions is also investigated.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00398).

References

1. Martin-Sabi, M., Soriano-Lopez, J., Winter, R.S., Chen, J.-J., Vila-Nadal, L., Long, D.-L., Galan-Mascaros, J.R., Cronin, L., Redox tuning the Weakly-type polyoxometalate archetype for the oxygen evolution reaction, *Nature Catalysis*, 2018, vol.1, p.208.
2. Wu, X., Zhang, B., Sun, L., Molecular complexes in water oxidation: pre-catalysts or real catalysts, *J. Photochem. Photobiol.C. Photochem. Rev.*, 2015, vol. 25, p.71.
3. Dau, H., Limberg, C., Reier, T., Risch, M., Roggen, S., Strasser, P., The mechanism of water oxidation from electrolytes via homogeneous to biological catalysis, *ChemCatChem.*, 2010, vol.2, p.724.
4. Li, N., Liu, J., Dong, B.-X., Lan, Y.-Q., Polyoxometalate-based compounds for photo – and electrocatalytic applications, *Angew. Chem.*, 2020, vol.132, p.20963.
5. Stracke, J.J., Finke, R.G., Electrocatalytic water oxidation beginning with the cobalt polyoxometalate $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$: identification of heterogeneous CoOx as the dominant catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol.133, p.14872.
6. Stracke, J.J., Finke, R.G., Water oxidation catalysis beginning with 2.5 micromole $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$: investigation of the true electrochemically driven catalyst at > 600 mV overpotential at a glassy carbon electrode, *ACS Catal.*, 2013, vol.3, p.1209.
7. Folkman, S.J., Soriano-Lopez, J., Galan-Mascaros, J.R., Finke, R.G., Electrochemically driven water-oxidation catalysis beginning with six exemplary cobalt polyoxometalates: is it molecular homogeneous catalysis or electrode-bound, heterogeneous CoOx catalysis?, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, vol.140, p.12040.

An alternative scheme contains a fleet of wind turbines located locally at points with high wind potential, which provide electricity even during periods of light wind. For heat supply to the consumer, all excess electricity from wind turbines is used for thermoelectric water heating in electric boilers, as well as for hydrogen production by water electrolysis when there is no current need for thermal energy. Thus, heat supply during the period of thermal energy deficit is carried out by burning stored hydrogen in condensing hydrogen boilers. To compensate for failures in the generation of a wind power plant, it is proposed to use the main and backup power supply from a power plant based on hydrogen-air fuel cells, which consumes electrolytic hydrogen due to excess electricity from wind turbines.

As you can see, this scheme uses electrochemical energy converters - electrolyzers and fuel cells., As well as a hydrogen storage system,

The paper presents the results of calculations of an alternative scheme for a number of autonomous consumers in the Far East of the Russian Federation with real graphs of electrical and thermal loads, in particular, balance calculations of generation and consumption of hydrogen during the year, the parameters of electrochemical energy converters are determined. On fig. Figure 2 shows a variant of the balance calculation of generation (E+) and consumption (E-) of energy for the power supply scheme of the village of Novikovo (Sakhalin), which is provided by a fleet of 18 wind turbines Komai KWT 300.

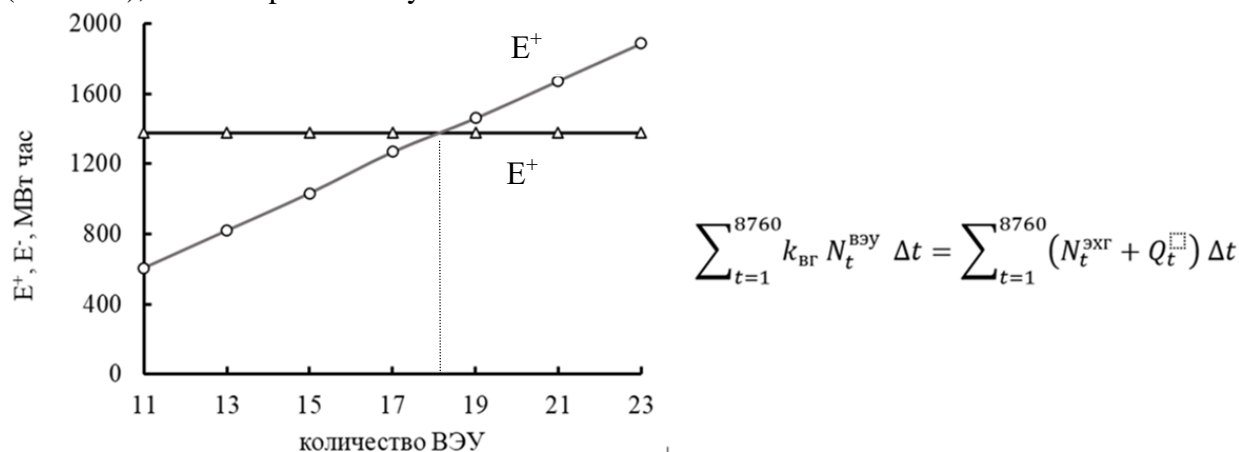


Fig. 2. Calculation of the number of wind turbines from the balance of generated and consumed energy

For the implementation of this scheme, not only the energy efficiency indicators of the electrochemical energy converters themselves are important. Also, the wind potential at this point should be high, its intra-annual distribution should coincide as much as possible with the heat load schedule of the consumer, and periods of weak wind in the structure of the wind potential should be minimal.

References

1. Nefedkin S.I. Autonomous power plants and systems. - MPEI Publishing House. 2018 - 218 p.
2. <https://novawind.ru/>
3. Nefedkin S.I., Barsukov A.O., Mozgova M.I., Shichkov M.S., Klimova M.A. Autonomous energy supply using a wind energy complex and hydrogen energy storage. *Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*. 2019;(16-18):12-26. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.16-18.12-26>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНОГИДРОХРОМЕН-3-КАРБОНИТРИЛОВ

А.В. Никулин, М.М. Бурашникова, А.П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия

aleksander.ni2013@yandex.ru

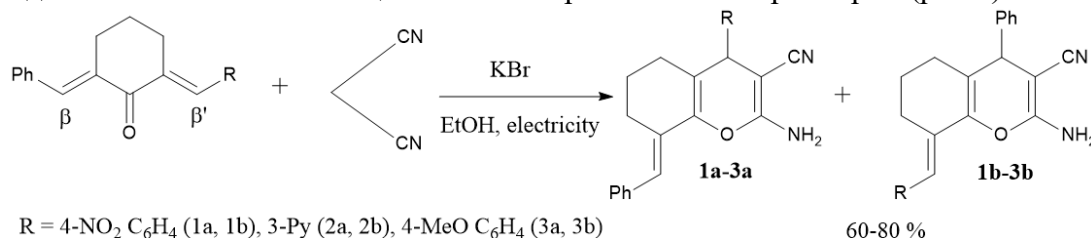
Гетероциклические системы, включающие хромоновый фрагмент, определяют их практическое применение (лекарственные препараты, красители, фотоактивные материалы и т.д.), а наличие amino- и цианогрупп в вицинальном положении предоставляет возможность их дальнейшего модифицирования. Традиционным способом получения таких соединений является конденсация в условиях основного катализа с применением пиперидина.

В настоящее время для получения гетероорганических соединений широко используется электросинтез, практически не изученный на примере доступных диилиденциклогексанонов. Достоинствами этого способа являются эффективность, экологичность и экономичность, что позволяет отнести его к методологии «зеленой химии».

Нами впервые была установлена принципиальная возможность электрохимического синтеза 2-аминохромен-3-карбонитрила на основе 2,6-дибензилиденциклогексанона и малонитрила [1].

В настоящей работе приведены результаты дальнейших исследований с использованием несимметричных халконов, содержащих бензилиденовый фрагмент при варьировании второго терминального заместителя (4-нитробензилиден, 3-пиридилметилен, 4-метоксибензилиден).

Электрохимический синтез проводился гальваностатическим способом ($I = 15.66 \text{ мА/см}^2$) в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. Катодом служила платиновая спираль, анодом – графитовая пластина. В качестве растворителя использовался водно-спиртовой раствор (75 об.% этилового спирта) в который добавлялся KBr для повышения его электропроводности. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки при температуре раствора $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Контроль за ходом реакции и электрохимическим поведением всех компонентов проводился с использованием циклической хроновольтамперометрии (рис. 1).



Завершение реакции определяется по исчезновению на кривой вольтамперограммы скачка тока, характеризующего электрогенерацию аниона малонитрила (рис. 2.).

При этом получены региоизмерные аминохроменкарбонитрилы (**1_{a,b}** - **3_{a,b}**, выход 60-80 %) в практически равных соотношениях как результат атаки нуклеофила по электронодефицитным центрам β и β' субстрата.

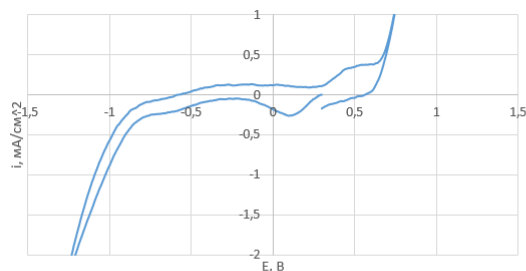


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма 75 об.% спиртового раствора KBr (2,5 ммоль) и малонитрила (4,5 ммоль). Скорость сканирования потенциала 10 мВ/с. Потенциалы даны относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

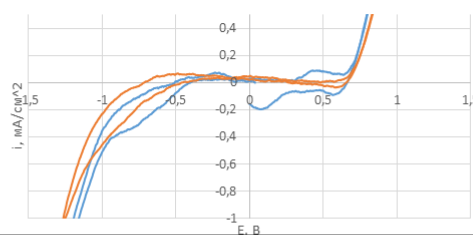
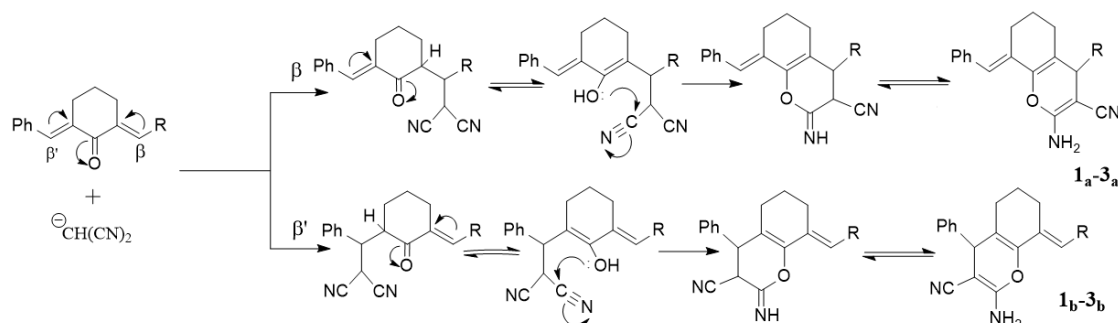
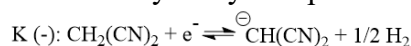


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы: а) первичной смеси реагентов (халкон (2,5 ммоль), малонитрил (2,5 ммоль) и KBr (2,5 ммоль) в 100 мл 75 об.% этилового спирта) (синяя), б) реакционной смеси спустя 16 мин электролиза (оранжевая). Скорость сканирования потенциала 10 мВ/с. Потенциалы даны относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Строение и соотношение образующихся региоизомеров (**1_{a,b}** - **3_{a,b}**) установлены с помощью методик одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии (¹H, ¹³C, HSQC, HMBC).

Анализ вольтамперограмм позволил установить прямую активацию метиленовой компоненты на катоде с образованием аниона ⁻CH(CN)₂, а не через возможного предшественника – этилат-аниона [2].

Схема образования хроменкарбонитрилов включает присоединение аниона к активированным двойным связям субстрата (реакция Михаэля), гетероциклизацию и имин-енаминную таутомерию:



Достоинствами электрохимического синтеза по сравнению с классическим являются значительное сокращение времени, исключение токсичного органического катализатора (пиперидин), возможность мониторинга в реальном времени с помощью циклической вольтамперометрии, чистота продуктов, не требующих дополнительной очистки при их дальнейших превращениях, высокая дисперсность продуктов реакции, установленная методом СЭМ при сохранении высоких выходов и региоселективности.

Установлена цитотоксическая и антибактериальная активность полученных соединений, приближающаяся к препаратам сравнения.

Литература

1. Никулин А.В. Химический и электрохимический синтез замещенного 2-амино-8-бензилиден-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия». Москва, 11-22 апреля 2022 г. С. 560.
2. H. Kefayati, M. Valizadeh, A. Islamnezhad. Green Electrosynthesis of Pyrano[2,3-d]Pyrimidinones at Room Temperature // Anal. Bioanal. Electrochem. 2014. vol. 6. no. 1. P. 80-90.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕЙСТВИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

В.В. Гиль¹, М.В. Порожный¹, Е.Л. Пасечная¹, М.С. Ощепков²

¹ Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

evgpasechnaya@yandex.ru

Достаточно простым в техническом исполнении способом борьбы с образованием осадка в мембранных системах является метод добавления в перерабатываемые растворы ингибиторов солеотложений. Для успешной реализации этого метода необходимо более глубокое понимание механизмов ингибирования, что является достаточно сложной задачей. Значительные перспективы в отношении решения этой задачи открылись благодаря разработке новых ингибиторов осадкообразования, особенностью которых является наличие встроенных в их структуру флуоресцентных фрагментов. Флуоресцентные свойства позволяют визуализировать места локализации ингибиторов на поверхности мембран и в объеме раствора, что служит дополнительным инструментом при анализе механизмов их действия. На настоящий момент их применение позволило получить новые данные о механизмах формирования солеотложений и механизмах ингибирования в баромембранных процессах. Однако, поведение ингибиторов и механизмы их действия в электромембранных системах никем систематически не изучались.

В данном исследовании изучены два флуоресцентных ингибитора солеотложений: полиакрилатный PAA-F2 и бифосфонатный HEDP-F. Первый является флуоресцентным аналогом промышленного ингибитора PAA, второй – аналогом HEDP. Для оценки влияния ингибиторов солеотложений на процесс осадкообразования проведены трехчасовые эксперименты по электродиализной переработке растворов в сверхпредельном токовом режиме, при этом через камеру обессоливания электродиализной ячейки прокачивался 0,04 М раствор CaCl_2 , через камеру концентрирования – 0,04 М раствор Na_2SO_4 . В заданных условиях в результате переноса ионов Ca^{2+} через катионообменную мембрану происходит образование осадка сульфата кальция в камере концентрирования с относительно высокой скоростью. Ингибиторы добавлялись в камеру концентрирования в субстехиометрических концентрациях.

По окончании экспериментов поверхность используемой в данном исследовании катионообменной мембраны (CSE, Astom, Япония), обращенная в камеру концентрирования, исследовалась с помощью флуоресцентной микроскопии (ФМ) для выявления мест локализации и последующего анализа механизмов действия флуоресцентных ингибиторов, а также с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Регистрации флуоресценции HEDP-F и PAA-F2 проводилась в диапазоне длин волн 470–600 нм при возбуждении лазером с длиной волны 488 нм. Результаты ФМ показали, что мембрана CSE обладает собственной интенсивной флуоресценцией в широком диапазоне спектра от 460 до 650 нм. Это обстоятельство не позволило идентифицировать флуоресцентные ингибиторы на фоне флуоресценции мембраны, однако, с другой стороны, сделало возможным выявление мест локализации осадка в виде темных объектов на ФМ-снимках. Отметим, что в таком случае возможна идентификация ингибиторов, локализующихся на поверхности кристаллов осадка.

На ФМ-снимках мембраны после эксперимента без добавления ингибиторов регистрируются только несколько флуоресцирующих областей, отвечающих не занятым плотным слоем осадка участкам мембраны (рис. 1, а). В случае добавления HEDP-F можно идентифицировать некоторое количество отдельных флуоресцирующих частиц на поверхности осадка, представляющих собой агрегаты, содержащие ингибитор (рис. 1, б). Аналогичные флуоресцирующие формирования, локализованные на кристаллах гипса, были обнаружены в экспериментальных исследованиях осадкообразования в процессе обратного осмоса в присутствии HEDP-F [1]. Анализ снимков РЭМ позволил заключить, что добавление HEDP-F приводит к уменьшению количества осадка сульфата кальция на поверхности мембраны, но при этом сохраняется многообразие его форм. В присутствии PAA-F2 осадок на поверхности мембраны не формируется, за исключением небольшого количества компактных агрегатов кристаллов гипса в застойной зоне. Из-за малого количества осадка на ФМ-снимке (рис. 1, в) доминирует авто-люминесценция мембраны, и извлечь информацию о возможных местах локализации ингибитора не представляется возможным.

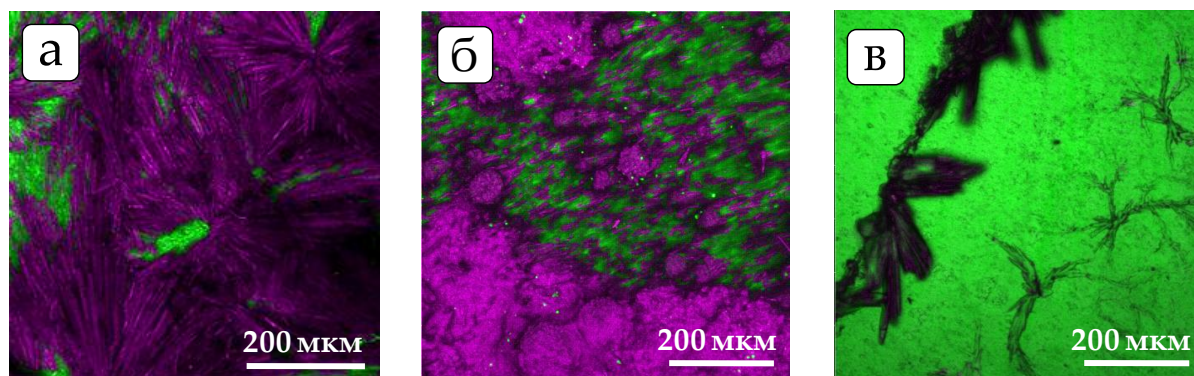


Рис. 1. Снимки ФМ поверхности мембраны по окончании экспериментов без добавления ингибиторов (а), при добавлении HEDP-F (б), при добавлении PAA-F2 (в).

Согласно последним данным [2], зародышеобразование кристаллов сульфата кальция в пересыщенных водных растворах происходит на поверхности нанопримесей, служащих центрами кристаллизации, при этом основная роль ингибитора заключается в том, чтобы блокировать не поверхность зародышей кристаллов осадка, а поверхности этих нанопримесей. Детальный анализ ФМ-снимков позволяет предположить, что HEDP-F образует отдельную фазу [Ca-HEDP-F] и локализуется на поверхности осадка. Поскольку количество центров зародышеобразования в его присутствии значительно уменьшается за счет их блокировки, образование осадка замедляется. По всей видимости, полимерный ингибитор PAA-F2 более эффективно блокирует частицы нанопримесей, чем HEDP-F, что выражается в практически полном подавлении осадкообразования в рамках проведенных экспериментов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01035, <https://rscf.ru/project/22-29-01035/>.

Литература

1. Oshchepkov, M.; Golovesov, V.; Ryabova, A. et al. Visualization of a novel fluorescent-tagged bisphosphonate behavior during reverse osmosis desalination of water with high sulfate content // *Sep. Purif. Technol.* 2021. vol. 255, p. 117382.
2. Ощепков, М.С., Рудакова, Г.Я., Ткаченко, С.В., Ларченко, В.Е., Попов, К.И., Тушева, М.А. Современное состояние теории действия ингибиторов солеотложений (обзор). *Теплоэнергетика.* 2021. № 5. С. 43-55.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОТРАВЛЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОЛИФЕНОЛАМИ ПРИ ТАРТРАТНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ КРАСНОГО ВИНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Е.Л. Пасечная, К.А. Цыгурина, К.В. Солонченко,
К.А. Кириченко, Н.Д. Письменская

Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

evgpasechnaya@yandex.ru

Тартратная стабилизация вина методом электродиализа (ЭД) является безреагентным и экологически целесообразным процессом. Его широкому внедрению в промышленность мешает деградация транспортных свойств ионообменных мембран, взаимодействующих с компонентами вина.

Целью работы являлось изучение поведения недавно появившейся на рынке коммерческих анионообменной (СЖМА-3) и катионообменной (СЖМС-3) мембран (ChemJoi Ltd, Hefei, China) при извлечении гидротартрата калия (КНТ) из модельных растворов вина. Исследования проводились при допредельном токе ($i=0,8i_{lim}$) в циркуляционном гидродинамическом режиме. Контролировались: скачки потенциала на парной камере и концентрации ионов K^+ , H^+ , HT^- в контуре обессоливания в зависимости от длительности ЭД, а также осадки полифенолов на поверхности и в объеме мембран после ЭД.

Раствор №1 содержал хлорид калия 0,005 М, винную кислоту 0,013 М и 10 %об. этилового спирта. Раствор №2 был получен прибавлением к раствору №1 смеси полифенолов (390 мг/л), полученной из вытяжки виноградной мезги и фруктозы 1 г/л.

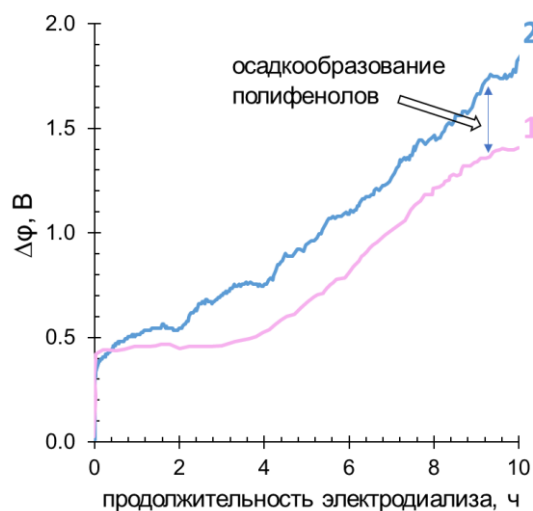


Рисунок 1 – Зависимости скачков потенциала на парной камере лабораторного электродиализатора от длительности электродиализного извлечения гидротартрата калия из модельных растворов 1 (1) и 2 (2)

Показано, что мембраны китайского производства могут стать достойной и более дешевой заменой японским мембранам ASE, CSE (Astom, Japan), поставки которых ограничены. Резкое увеличение наклона получаемых хронопотенциограмм является чувствительным индикатором отравления мембран полифенолами.

Работа выполнена на средства Кубанского научного фонда в рамках проекта № МФИ-20.1/78.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИИ В СИСТЕМАХ «ПОЛИМЕР-ИОНИТ/НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ПРОТИВОИОН»

Т.В. Кукора¹, Е.И. Цыб¹, Н.Н. Петров^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

² ООО «Интеллектуальные композиционные решения», Краснодар, Россия³

nikpetrov@intelcor.ru

Современной необходимостью является создание физико-химических основ функционирования умных саморегулируемых систем, которые могут найти широкое применение в области мониторинга и защиты от факторов окружающей среды жизненно важной технической инфраструктуры.

Перспективным направлением здесь является создание противокоррозионных защитных систем, обладающих обратно-направленным откликом на их деградацию [1]. Основой данных систем являются органо-неорганические материалы, состоящие из ионит-полимерных матриц с варьируемым электрическим сопротивлением. Значение их электрических сопротивлений зависит от условий их гидратационной активации, то есть от взаимодействия их поверхности с элементами окружающей среды [2].

Интерес здесь как показали предварительные тесты [3,4] представляют системы полимер-сильнокислотный катионит КУ 2-8 с подвижным ионом никеля и полимер-сильноосновный анионит АВ 17-8 с подвижным силикатом.

Цель данной работы выявление и сопоставление электрохимических особенностей поведения изучаемых систем в водно-солевом растворе. Изучали влагочувствительность образцов композитных пленок, нанесенных на сталь Ст.3 методом спектроскопии импеданса, анализ данных проводили с использованием перколяционного подхода.

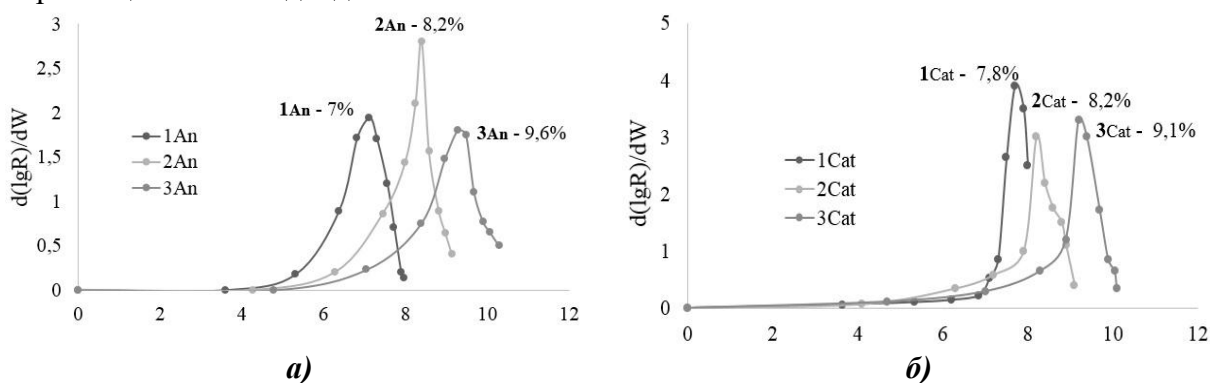


Рисунок 1. Скорость изменения сопротивления в изучаемых системах при гидратации (а) пленки на основе анионита в силикатной форме, б) пленки на основе катионита в никелевой форме)

Для всех образцов после некоторого периода пассивности, наблюдается постепенное уменьшение сопротивления, стабилизирующееся при их насыщении влагой. Амплитуда сопротивления составляет около 3-4 порядков для образцов с анионитом и 4-5 порядков для катионитовых пленок. При этом период пассивности анионитовых плёнок шире на 40-60%, чем у пленок на основе катионита КУ-2-8.

Параметры протекания (перколяции) изучаемых пленок и оценка влияние на них параметров активного наполнителя представлены в табл.1.

Система	1An	2An	3An	1Cat	2 Cat	3Cat
Относительное влагосодержание перколяции, W/W_{max}	0,87±0,02			0,91±0,03		
Критическая объемная доля проводящей фазы, $\phi_{кр}$	0,09	0,10	0,12	0,10	0,12	0,14
$\phi_{кр}$ (для 2D континуальной модели перколяции)	0,097-0,20 (для эллипсоидных сайтов с соотношением сторон от 1:20 до 1:50)					

Для изучаемых систем (содержание наполнителей от 10 до 14 мас. %) полученные значения критических содержаний проводящей фазы соответствуют теоретическим значениям 2- мерной континуальной модели для эллипсоидных сайтов с соотношением линейных размеров от 1 к 50 до 1 к 100. Что по всей видимости свидетельствует о формировании, по мере увеличения влагосодержания, анизотропных проводящих 100-200 мкметровых нитей в структуре пленок, ориентирующихся по направлению тока.

Таким образом представляемые нами ионит-эпоксидные пленки, являются объемно-перколяционными нелинейными сенсорами, которые можно использовать для детекции влаги и электролита. Варьируя процентную составляющую ионитов и их природу, можно модулировать как пассивную зону, так и чувствительность сенсора. Наличие мертвых зон в данных системах также может служить элементом для создания контроллеров, защищающих от ложного срабатывания.

Литература

1. Н.Н. Петров, Д.Ю. Федоров, Р.В. Горохов и др. Сенсорное противокоррозионное покрытие // Территория НЕФТЕГАЗ, 2013, №2, стр. 62 – 65.
2. Н. Н. Петров, И. В. Фалина, Т. В. Коваль и др.. Эффекты электрической перколяции в композиционных материалах эпоксидная смола/ионообменная смола/полианилин для противокоррозионной защиты. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017, том 53, № 4, с. 440–448
3. Н. Н. Петров, А. С. Черный, Д. В. Грицун и др. Влияние природы анионов на адгезионную долговечность битумно-анионитных защитных систем // Физикохимия поверхности и защита материалов, №3, 2022, С. 329–336
4. Петров Н. Н., Сизова Д. В., Фурсина А. Б., Буков Н. Н. Влияние размера частиц активного наполнителя (ионита КУ 2-8 в никель форме) на влаговосприимчивость сенсорной пленки // Физикохимия поверхности и защита материалов, №1, 2023, С. 80-86.

ИОНИЗАЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОБЕСЦИНКОВАННОГО Ni-Zn ПОКРЫТИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЕАТ-ИОНА

И.В. Протасова, Е.В. Романюк, Н.В. Брысенкова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

protasova@chem.vsu.ru

Металлы группы железа, в особенности никель, а также сплавы и металлиды на его основе, способны поглощать при определенных условиях значительное количество водорода. Извлечение накопленного в твердой фазе водорода используется для создания различных химических источников тока. Эти материалы также часто используют в качестве катализаторов для процессов гидрирования органических соединений. Для оценки их каталитической активности в качестве модельной реакции часто используется реакция гидрирования малеат-иона. Восстановление малеат-иона происходит за счет потребления водорода, адсорбированного на поверхности электрода, что может приводить к уменьшению накопления водорода в объеме материала электрода и изменению его электрохимических свойств.

Целью данной работы является оценка влияния малеат-иона на электрохимические свойства обесцинкованного никель-цинкового покрытия на никеле, в щелочном растворе. Влияние малеиновой кислоты на наводороживание электрода изучено хроновольтамперометрическим и хроноамперометрическим методами. Измерения проводились в растворах 0,1 М NaOH + X М C₄H₂O₄²⁻ (X= 0,01; 0,02; 0,05 М). Полученное никель-цинковое покрытие [1] обесцинковывали в 2 М NaOH в гальваностатическом режиме. Затем электрод поляризовали катодно при потенциале -1,050 В в течение 10, 15, 20, 30, 60 минут. Переключали поляризацию на -0,500 В (потенциал ионизации водорода из наводороженного никеля) и выдерживали при этом потенциале до полной остановки изменения тока. На основании хроноамперометрических данных рассчитывали значения зарядов, отвечающих растворенному водороду, толщину наводороженного слоя никеля и коэффициенты диффузии водорода из наводороженного электрода (табл.1).

Таблица 1. Толщина наводороженного при -1,050 В слоя обесцинкованного никель-цинкового покрытия и коэффициент диффузии водорода в процессе его ионизации в растворах 0,1 М NaOH + X C₄H₂O₄²⁻ М.

X(C ₄ H ₂ O ₄ ²⁻), моль/дм ³	0,05		0,02		0,01	
t, мин	h, мкм	D*10 ¹¹ , см ² /с	h, мкм	D*10 ¹¹ , см ² /с	h, мкм	D*10 ¹¹ , см ² /с
10	9,62	1,9	45,9	7,9	87,4	4,7
20	4,67	1,3	37,2	1,8	72,4	4,7
30	3,57	0,8	27,2	1,0	59,0	4,7
60	1,54	0,3	12,3	0,3	61,3	3,2

Толщину наводороженного слоя никеля рассчитывали из предположения насыщения приповерхностного слоя водородом до состава NiH_{0,3at%}. Согласно

полученным данным, значение глубины проникновения атомов водорода в электрод с увеличением времени катодной поляризации уменьшается (табл.1).

При увеличении времени наводороживания до 30 минут происходит рост количества поглощаемого электродом водорода, затем процесс перестает зависеть от времени. Вероятно, к этому моменту времени устанавливается динамическое равновесие между процессом адсорбции малеат-иона на поверхности электрода и диффузией водорода, поступающего из объема.

Оценка доли катодного тока, приходящейся на поглощенный (адсорбированный и абсорбированный) водород показала, что с увеличением концентрации малеат-иона в растворе происходит уменьшение количества водорода, выделяющегося из электрода (рис. 1, кривая 1). А результаты хроноамперометрических измерений, свидетельствуют о том, что доля растворенного в объеме материала водорода в общей доле водорода, растворенного из покрытия, снижается с увеличением концентрации малеат-иона в растворе (рис.1, кривая 2).

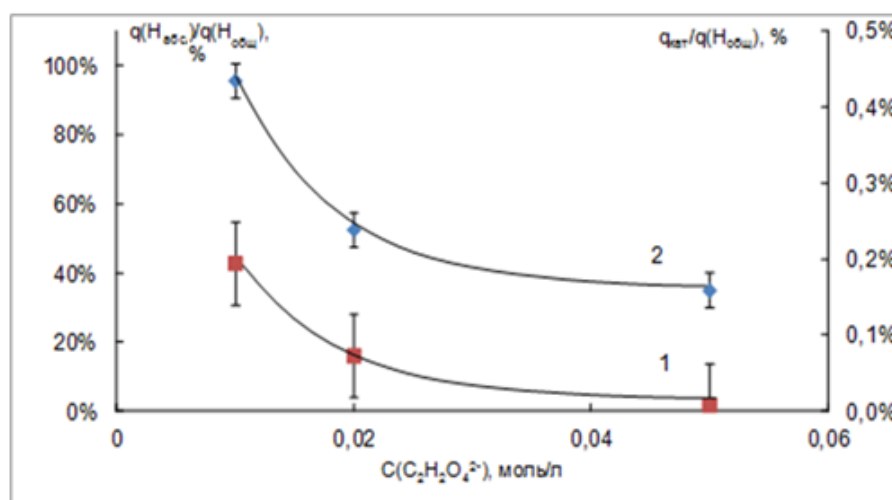


Рис.1. Влияние концентрации малеат-иона на долю катодного заряда, приходящегося на растворенный и адсорбированный водород (1 – правая ось) и на долю заряда, приходящегося на растворенный в объеме водорода из общего поглощенного водорода (2 – левая ось) для наводороживания 30 минут при -1,050 В.

Полученные кинетические зависимости окисления водорода из наводороженного обесцинкованного покрытия в присутствии малеат-иона в растворах с концентрацией 0,01 - 0,05 М позволили установить, что с увеличением времени катодной поляризации скорость процесса ионизации водорода снижается и достигает постоянного значения при 30 минутах выдерживания электрода при -1,050 В для всех исследованных растворов. При катодной поляризации обесцинкованного покрытия в растворах, содержащих малеат-ион, скорость ионизации водорода снижается, так как при катодной поляризации протекает дополнительная реакция восстановления малеат-иона катодно-выделяющимся водородом, которая приводит к снижению количества водорода, растворяющегося в электроде. Влияние концентрации малеат-иона на количество ионизирующегося из объема электрода водорода характеризуется коэффициентом $\partial \lg(q(H_{\text{адс}}))/\partial \lg(C_4H_2O_4^{2-}) = -2,44$.

Литература

1. Kaluzhina, S.A.; Kozaderov, O.A.; Marygina, Yu.I. and Protasova, I.V. Cathodic behavior of the dealloyed Ni–Zn coating in sodium hydroxide solution // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, vol. 9, no. 1, p. 334-343. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-1-22

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕМБРАН, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖЕК, ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОР

В.В. Сарапулова, В.В. Гуляева, М.А. Пономарь, Н.Д. Письменская

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

vsarapulova@gmail.com

Ионообменные мембраны (ИОМ), изготовленные методом заполнения крупных пор инертной подложки ионной жидкостью или твердым ионообменным полимером (ЗПИП), привлекают все большее внимание благодаря необычной структуре, химической и механической стабильности, а также повышению эффективности при электродиализном извлечении крупных органических и неорганических ионов. Вместе с тем, причины улучшения этих свойств по сравнению с коммерчески доступными ИОМ мало изучены. Задачей настоящей работы являлась оценка свойств и структуры мембран с различной ориентацией пор для выбора наиболее перспективных подложек для изготовления ИОМ-ЗПИП.

Были исследованы трековые мембраны (ТМ) #811 и #543, любезно предоставленные профессором П.Ю. Апелем (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия), а также ионообменные мембраны CJMC-3 и CJMA-3 производства ChemJoy Ltd., Hefey (Китай).

В таблице представлены некоторые характеристики исследованных мембран.

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых мембран-подложек

Свойства	Значение			
	#811	#543	CJMA-3	CJMC-3
Тип подложки	Анизотропный		Изотропный	
¹ Разрушающее давление, МПа	-	-	>0.35	>0.35
¹ Рабочая температура, °С	~120-150	~120-150	<40	<40
Толщина мембраны (наб.), мкм	11±1	12±1	151±5	185±5
Диаметр пор, мкм	0.05	0.45	-	-
Плотность пор, см ⁻²	3×10 ⁹	8×10 ⁷	-	-
Объемная пористость, %	8	4	-	-
Объемная доля порового раствора	-	-	0.12±0.02	0.33±0.05
Плотность мембраны (наб.), г см ⁻³	1.10±0.05	1.14±0.05	1.38±0.05	1.13±0.05
Обменная емкость, ммоль г ⁻¹ (наб.)	0.064±0.003	0.030±0.003	0.57±0.05	0.63±0.05
Влагосодержание, г _{H2O} /г _{сух.} , %	7±2	4.0±0.5	17±1	44±5
² Поверхностное сопротивление, Ом см ²	1.5±0.02	0.6±0.05	7.5±0.2	3.2±0.2
² Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, см ² с ⁻¹	2.76×10 ⁻⁷	-	3.04×10 ⁻⁸	2.01×10 ⁻⁷
Угол смачивания (вода) поверхностей SI и SII, град	62±3	62±3	SI 51±2 SII 68±2	SI 51±2 SII 60±1

¹Данные производителя; ²Данные получены в 0.1М растворе NaCl

Из проведенных исследований и проанализированных литературных данных следует, что полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и поливинилиденфторид (ПВДФ), из которых изготовлены исследуемые мембраны, являются биологически инертными, термически и химически стойкими. ПВДФ-мембраны CJMED армированы ПЭТФ сеткой, которая локализована ближе к одной из поверхностей. Эти мембраны содержат сульфонатные группы (катионообменная, CJMC-3) или четвертичные аммониевые основания (анионообменная, CJMA-3).

В процессе изготовления ТМ на поверхности ПЭТФ образуются концевые карбоксильные и гидроксильные группы, придающие поверхности отрицательный заряд. Поры ТМ имеют форму вытянутого двойного конуса (песочные часы), у стенок которых имеется проводящий «разрыхленный» слой или гель, обладающий слабыми ионообменными свойствами. Давление разрушения ПЭТФ ТМ (плотность пор $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$) при пористости 15 % составляет 0.17 МПа. Уменьшение пористости приводит к увеличению прочности на разрыв. Таким образом, не смотря на малую толщину исследованные ПЭТФ-ТМ обладают достаточно хорошими механическими свойствами, близкими к свойствам армированных ИОМ. Высокие значения рабочих температур ТМ позволят создавать ИОМ-ЗПИП для процессов, поддерживающих высокотемпературные режимы.

Поверхность всех исследуемых мембран (предварительно уравновешенных с 0.02 М раствором NaCl) характеризуется низкими значениями контактных углов смачивания не смотря на высокую гидрофобность ПЭТФ. Этот результат свидетельствует о высокой доле выходов заполненных раствором пор на поверхность. Наличие в ТМ упорядоченных параллельных пор, ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности мембраны, приводит к увеличению их электропроводности благодаря уменьшению извилистости пути, по которому идет перенос противоионов. Кроме того, малая толщина ТМ привлекательна для создания ИОМ с низким поверхностным сопротивлением, поскольку сопротивление мембраны увеличивается пропорционально толщине мембраны.

Более высокие по сравнению с ТМ обменная емкость и влагосодержание мембран CJMED способствуют относительно низким значениям сопротивления ИОМ. Однако, более крупный по сравнению с ТМ диаметр пор (особенно в случае мембраны CJMC-3) отрицательно влияет на селективность. Вместе с тем, структура и расположение пор относительно поверхностей исследованных мембран (изотропное, анизотропное) оказывает менее значительное влияние на их проводимость, чем большая разница в толщине ИОМ и ТМ. Диффузионная проницаемость мембран-подложек сильно зависит и от структурного типа, и от обменной емкости ИОМ и ТМ.

Таким образом, ТМ представляются более привлекательными в качестве мембран-подложек. Однако успешность их применения будет зависеть от гидрофильно/гидрофобных свойств и других характеристик наполнителей, которые обеспечат их адгезионную совместимость с мембранами-подложками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, РНФ, проект № 23-79-01261.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТАТА НАТРИЯ С НИКЕЛЕМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ KHCO_3 В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Е.А. Соловьев^{1,2,3}, П.Я. Эндерс^{1,2}, Т.П. Султанов^{1,2,3},
С.Т. Минзанова^{1,2}, К.В. Холин^{1,2,3}

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ РАН, Казань, Россия*

² *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

³ *Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия*

evgeniy.solovev.anatolevich@mail.ru

В настоящее время существует проблема глобального потепления, в результате избыточного выделения углекислого газа в атмосферу. Один из вариантов решения данной проблемы – электрохимическая конверсия данного газа в нужные нам углеродсодержащие вещества. Для получения значительных скоростей реакций конверсии CO_2 необходимы большие избыточные потенциалы на рабочем электроде, а селективность по отношению к желаемым продуктам бывает низкой. Для увеличения эффективности протекания соответствующих реакций используют катализаторы [1]. Однако большинство эффективных катализаторов реакции восстановления CO_2 являются дорогостоящими, что порождает необходимость создания более дешевых аналогов.

В данной работе нами был использован пектат натрия с никелем (25% ионов Na замещено ионами Ni), была исследована его каталитическая активность в реакции восстановления углекислого газа в водном растворе KHCO_3 , так как данный комплекс значительно дешевле известных никельсодержащих каркасных структур.

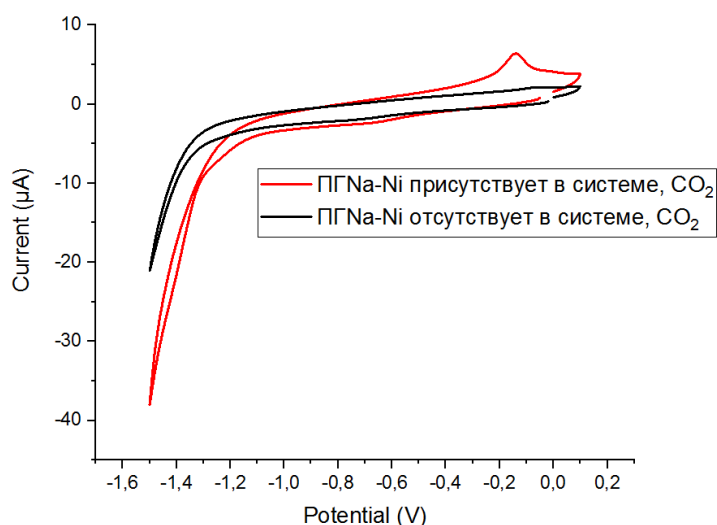


Рис.1. Циклические вольтамперограммы в ходе электрохимического восстановления с пектатом натрия с никелем в системе и без него при насыщении водного раствора KHCO_3 углекислым газом.

На рисунке 1 представлен график сравнения циклических вольтамперограмм в присутствии и в отсутствии комплекса пектата никеля в водном растворе при насыщении системы углекислым газом.

По данной циклической вольтамперограмме видно, что ток в присутствии комплекса начинает значительно увеличиваться при $-1,1$ В, в отсутствие комплекса при $-1,3$ В. Ток в присутствии пектата натрия с никелем в системе при потенциале $-1,5$ В отн. Ag/AgCl достигает -38 мкА, а без комплекса при данном потенциале ток достигает -21 мкА. Модуль силы тока в присутствии комплекса в системе в $1,8$ раз выше тока в его отсутствии, что свидетельствует о том, что комплекс пектата натрия с никелем проявляет каталитическую активность в реакции восстановления углекислого газа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Литература

1. Liu, X.; Xiao, J.; Peng, H.; Hong, X.; Chan, K.; Nørskov, J. Understanding trends in electrochemical carbon dioxide reduction rates // Nature communications. 2017. vol. 8, p. 15438.

НУКЛЕАЦИОННАЯ КИНЕТИКА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ АММИАЧНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

lina.tinaeva.98@mail.ru

Цинк-никелевые сплавные покрытия обладают наибольшей коррозионной стойкостью в агрессивных средах по сравнению с чистым цинком и другими покрытиями из сплавов группы железа и применяются во многих отраслях промышленности в качестве противокоррозионных покрытий [1-3], а также являются основой для получения электрокаталитически активного материала - нанопористого никеля - методом селективного растворения. Электроосаждение сплавов цинк-никель протекает по механизму «аномального» соосаждения, при котором скорость осаждения более электроположительного никеля ниже, чем цинка [4]. Определение парциальных скоростей катодного восстановления металлов при их соосаждении, а также выявление механизма гетерогенного зародышеобразования цинка и никеля позволяет установить кинетику синтеза цинк-никелевых покрытий.

Цель работы: найти парциальные скорости и определить механизм гетерогенной нуклеации металлов при осаждении из аммиачно-хлоридных электролитов для получения цинковых, никелевых и цинк-никелевых покрытий.

Эксперименты вели в неперемешиваемых низкоконцентрированных аммиачно-хлоридных электролитах осаждения Zn, Ni и их сплавов. Циклические вольтамперограммы регистрировали на золотом электроде ($S_{\text{geom}} = 0,14 \text{ см}^2$) в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования потенциала $V = 10 \text{ мВ/с}$ от бестокового значения в катодную область до $E_{\text{к}} = -1200 \text{ мВ}$, затем в анодную до $E_{\text{а}} = 600 \text{ мВ}$. Зависимость состава цинк-никелевых покрытий от времени осаждения в начальный период процесса устанавливали методом рентгеноспектрального микроанализа после потенциостатического осаждения на медные пластины ($S_{\text{geom}} = 1 \text{ см}^2$) при потенциале осаждения $E_{\text{ос}} = -860, -880, -900, -1000 \text{ мВ}$. Потенциалы в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода (ст.в.э.), плотность тока i рассчитана на единицу геометрической площади электродов. Регрессионный анализ кинетических данных выполнен в компьютерной программе TableCurve 2D.

С использованием модели Паломара-Пардаве найден вклад реакции выделения водорода в общую скорость осаждения цинка и никеля из индивидуальных аммиачно-хлоридных электролитов. Электрокристаллизация цинка при потенциалах -860 и -880 мВ происходит в диффузионном режиме с мгновенной активацией потенциальных центров зародышеобразования, тогда как при $E_{\text{ос}} = -900 \text{ мВ}$ наблюдается переход от непрерывного к мгновенному режиму активации при сохранении диффузионного режима роста зародыша. Путем перестроения экспериментальных хроноамперограмм в Коттрелевых координатах установлено, что осаждение цинка при наиболее отрицательном потенциале $E_{\text{ос}} = -1000 \text{ мВ}$ лимитируется диффузией, как и аналогичный процесс с участием никеля, но уже независимо от катодного потенциала.

С учетом данных о составе покрытий в зависимости от времени осаждения в начальный период процесса найден вклад реакции выделения водорода в общую скорость осаждения цинка и никеля из растворов для осаждения сплавов Zn-Ni.

В исследуемой области катодных потенциалов соосаждения Ni и Zn зародыши цинка образуются преимущественно в мгновенном режиме активации, их рост лимитируется диффузией. Осаждение никеля при $E_{oc} = -860, -880, -900$ мВ происходит в диффузионном режиме с непрерывной активацией потенциальных центров зародышеобразования, а при $E_{oc} = -1000$ мВ в диффузионном режиме с мгновенной активацией потенциальных зародышеобразования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

Литература

1. Chung, P.P.; Wang, J.; Durandet, Y. Deposition processes and properties of coatings on steel fasteners – A review // *Friction*. 2019. vol. 7, p. 1-28.
2. Chat-Wilk, K.; Rudnik, E.; Wloch, G.; Osuch, P. / Codeposition of zinc with nickel from gluconate solutions // *J. Solid State Electrochem.* 2022. vol. 26, p. 1-17.
3. Feng, Z.; Li, D.; Sun, Q.; Wang, L.; Xing, P.; An, M. Insight into the role and mechanism of 2,2-bipyridine as a novel additive for nano-electrodeposition of Zn-Ni alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2018. vol. 765, p. 1026-1034.
4. Roventi, G. Electrodeposition of Nickel-Zinc Alloy from a Sulfamate Bath // *Adv. Mater.* 2015. vol. 4, p. 21-26.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТОЙ СИСТЕМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ НА СТРУКТУРУ МЕМБРАН «ПОЛИКОН К»

Т.А. Тураев, Д.В. Терин, М.М. Кардаш

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия

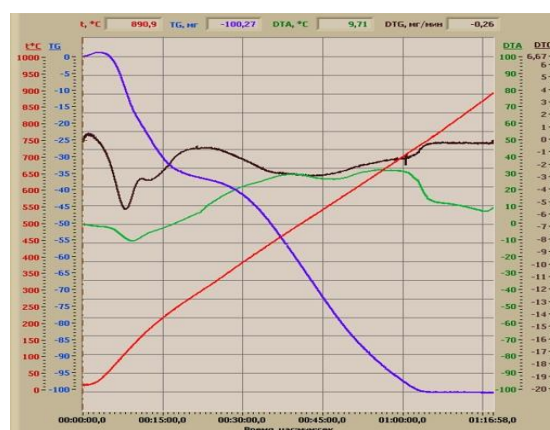
tim.tur.al@gmail.com

Растущая потребность в чистой питьевой воде, очистке сточных вод от мелких молекулярных фрагментов загрязняющих веществ и извлечении ценных продуктов предопределяет важность процессов мембранного разделения как одну из самых быстрорастущих технологий [1]. Одним из удобных, экологически благоприятным и экономичным способом получения мембран является поликонденсационное наполнение. По своей природе поликонденсационное наполнение заключается в ковалентной прививке гидрофильных катионитовых составляющих на матрично-волоконистое основание с целью расширения номенклатуры новых видов мембранных систем, обладающих высокой поверхностной площадью, механической прочностью, термостабильностью и малым коэффициентом термического расширения. Данная работа посвящена исследованию стадийной предподготовки ткани из НФФ волокон путем ее обработки в низкотемпературной плазме, а также изучению влияния периода релаксации (ПР) на структуру мембран «ПОЛИКОН К».

Волокнистая система – ткань из НФФ волокон марки «Купол» обрабатывалась в низкотемпературной ВЧ аргоновой плазме при мощности 400 Вт в течении 10 минут. На модифицированной волокнистой системе получены образцы мембран «Поликон К» по технологии описанной в работах [2-4]. Структурные изменения после стадийной обработки ВС изучались методами термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500D и ИК-Фурье спектроскопию проводили на приборе «IRTracer-100» Shimadzu (Токио, Япония)



(1)



(2)

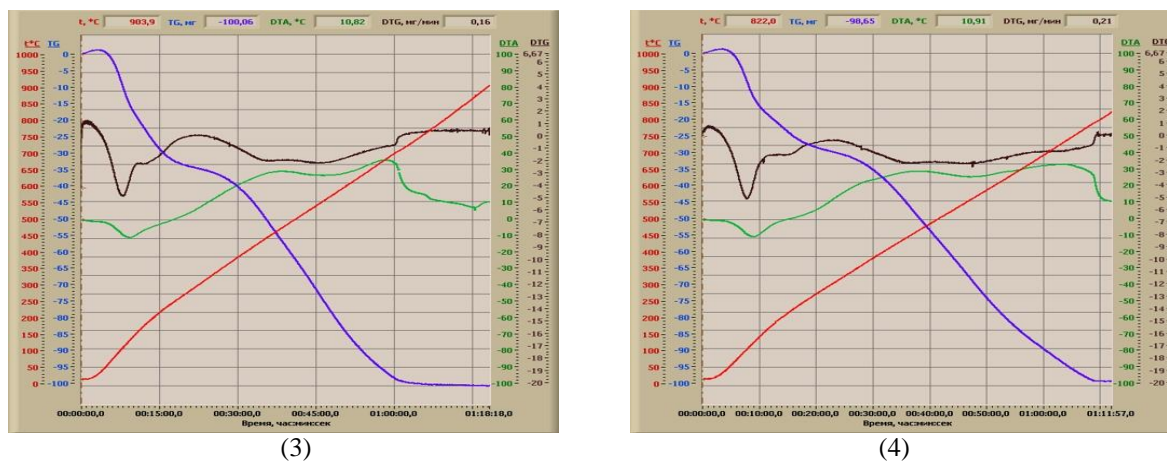


Рисунок 1 – Без обработки(1), ПР- 0,5 часов(2), ПР-2 часа(3), ПР- 46 часов(4)

Проведенные исследования зафиксировали влияние обработки волокнистой системы низкотемпературной плазмой на дальнейшее формирование на них материалов Поликон К, структура которых зависит и от периода релаксации, т.е. от времени окончания обработки до начала проведения синтеза ионитовой матрицы. Этот факт подтверждают и данные спектроскопических исследований.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-29-00346.

Литература

1. Terin D., Kardash M., Tsyplyayev S., Korchagin S., Cherkasov V., Druzhinina T. Features of thermomechanical stability of anionic–cation exchange matrix “Polykon AC” on viscose non-woven materials. // *Membranes*. 2021. V. 11. № 10. P.734
2. Strilets I.D., Kardash M.M., Terin D.V., Tsyplyayev S.V., Druzhinina T.V. Features of synthesis of anion exchange matrix “Polykon A” with oxidated ultrafine additives on lavsan textile base. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. № 5. P.325-331.
3. Terin, D.V., Tsylyayev, S.V., Cherkasov, V.V., Kardash, M.M. Influence of the Process Parameters of Obtaining Polykon Mosaic Membranes on Their Structure and Properties.// *Fibre Chemistry*, 2022, 53(6), P. 434–436
4. Terin, D.; Kardash, M.; Ainetdinov, D.; Turaev, T.; Sinev, I. Anion-Exchange Membrane “Polikon A” Based on Polyester Fiber Fabric (Functionalized by Low-Temperature High-Frequency Plasma) with Oxidized Metal Nanoparticles. // *Membranes* 2023, 13, 742. <https://doi.org/10.3390/membranes13080742>

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 10 ЛЕТ

В.В. Турыгин

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва, Россия.

dir@gosniokht.ru

Электрохимия органических соединений (ЭХОС) возникла более 200 лет назад [1]. За эти годы было опубликовано невероятное количество статей, обзоров и книг. Куда же движется этот раздел науки в настоящее время? Нами была изучена информация по публикациям на таких сайтах, как <https://www.sciencedirect.com>, <http://scienceresearch.com>, <https://scholar.google.com> по ключевым словам «electrochemistry, electrochemical synthesis, electrosynthesis, electrolysis and organic» за период 2013 – 2023 гг. Проводимые исследования распределяются по областям знаний, представленным на рис. 1. Наибольшее количество публикаций по электросинтезу органических соединений представлено в журнале *Electrochimica Acta* (рис. 2).

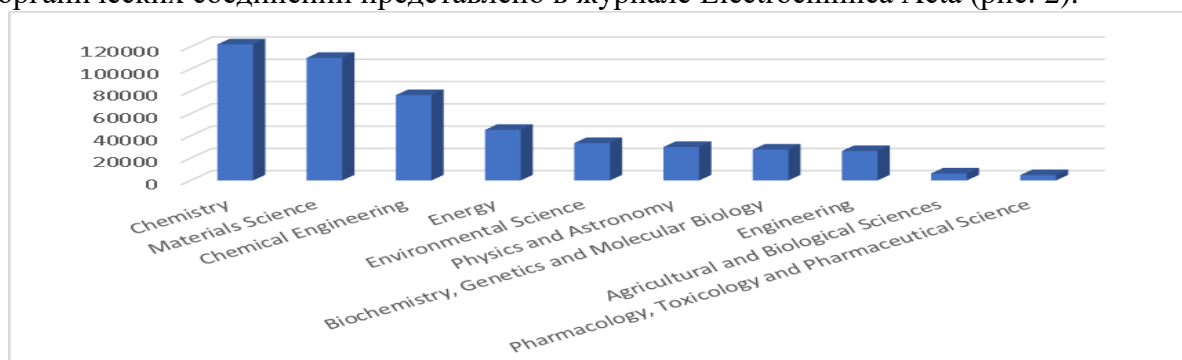


Рис. 1. Области знаний при поиске на сайте *sciencedirect.com* по «electrochemistry OR "electrochemical synthesis" OR electrosynthesis OR electrolysis AND organic» за 2013 – 2023 гг.

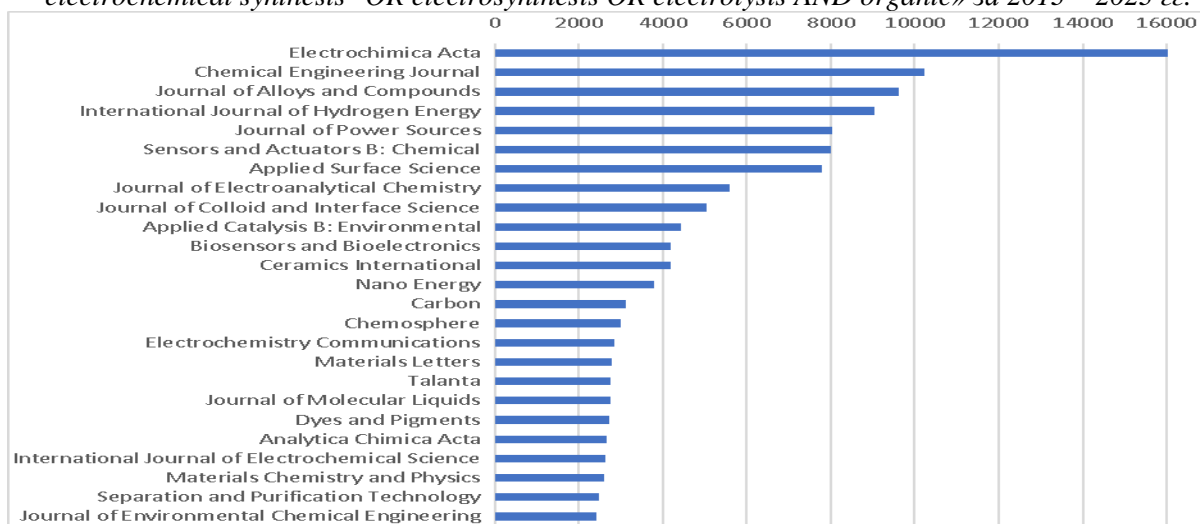


Рис. 2. Распределение публикаций в периодических изданиях при поиске на сайте *sciencedirect.com* по вышеуказанным ключевым словам за период 2013 – 2023 гг.

По сравнению с предыдущим нашим исследованием [2] возросла доля публикаций по использованию проточных электрохимических микрореакторов [3], по электросинтезу с участием микроорганизмов [4, 5]. Электрохимия органических соединений охватывает области исследований по топливным элементам, сенсорам,

ионным жидкостям, углеродным нанотрубкам, графену, алмазным электродам и др. Электросинтез органических соединений соответствует, по крайней мере, 9 из 12 постулатов «зелёной» химии, определяющих его экологичность, безопасность и экономичность. Вместе с тем применение электросинтеза для получения различных органических веществ остается ограниченным. Во многом это может быть связано с качеством публикаций [6]. В обычной химической лаборатории представляется затруднительным использование нестандартной аппаратуры и сложности при воспроизведении электрохимического синтеза из-за неточностей и неполноты описания условий эксперимента. Перспективы электросинтеза органических соединений можно повысить путем более подробного описания электролизеров и условий электролиза.

Обычно используемые в синтетической лаборатории электролизеры представляют собой стакан с двумя электродами или H-образный сосуд с диафрагмой. Такой тип электролизеров демонстрирует неудовлетворительную производительность, часто низкую селективность и воспроизводимость. Большинство этих недостатков лишены проточные электролизеры фильтр-прессного типа, которые используются в промышленном производстве. Полезным является их применение и в лабораторной практике, что в публикациях встречается нечасто [7].

Для проведения исследовательских работ привлекательным является использование проточных электрохимических микрореакторов. Преимуществами микрореакторной технологии является большое соотношение поверхности электродов к объему раствора, точное поддержание температуры, времени пребывания, ламинарное течение, чрезвычайно быстрая диффузия к электродам и повышение безопасности процесса. Эта технология может быть применена к широкому спектру процессов органического синтеза как в лаборатории, так и в промышленном производстве [8].

Среди перспективных тенденций развития органического электросинтеза следует отметить все большее использование парного электролиза, новых электродных материалов, электрофотокатализа, ассиметричного электрокатализа [9].

Литература

1. Hammerich O., Speiser B. (Eds.). *Organic Electrochemistry*, 5th ed., CRC Press, Boca Raton, 2015.
2. Турыгин В. В., Томилов А. П. Возможные направления развития прикладного электрохимического синтеза органических соединений // *Электрохимия*. 2015. т. 51. № 11. с. 1132–1154.
3. Atobe M., Tateno H., Matsumura Y. Applications of flow microreactors in electrosynthetic processes // *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118. P. 4541–4572.
4. Bajracharya S., Krige A., Matsakas L., Rova U., Christakopoulos P. Advances in cathode designs and reactor configurations of microbial electrosynthesis systems to facilitate gas electro-fermentation // *Bioresource Technology*. 2022. vol. 354. P. 127178.
5. PrevotEAU A., Carvajal-Arroyo J. M., Ganigue R., Rabaey K. Microbial electrosynthesis from CO₂: forever a promise? // *Current Opinion in Biotechnology*. 2020. Vol. 62. P. 48–57.
6. Pletcher D. Organic electrosynthesis – A road to greater application. A mini review // *Electrochemistry Communications*. 2018. Vol. 88, p. 1–4.
7. Pletcher D., Green R. A., Brown R. C. D. Flow electrolysis cells for the synthetic organic chemistry laboratory // *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118. P. 4573–4591.
8. Atobe. M. Organic electrosynthesis in flow microreactor // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. Vol. 2 p. 1–6.
9. Meyer T.H., Choi I., Tian C., Ackermann L. Powering the Future: How Can Electrochemistry Make a Difference in Organic Synthesis? // *Chem*. 2020. Vol. 6, 2484–2496.

ON THE SCATTERING ABILITY OF THE ELECTROLYTE AT ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF COPPER AND ALUMINUM

N.V. Usoltseva, V.V. An

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

usolceva@tpu.ru

There are a number of applications of electrochemical processes to produce nanomaterials (e.g., electrochemical synthesis of mixed oxides or hydroxides of several metals [1, 2] and separate metal oxides [3, 4] or hydroxides [5]).

Electrochemical oxidation of metals using alternating current is one of the methods to produce nanocrystalline metal oxides with a highly developed mesoporous structure. Dispersed CuO/Al₂O₃ materials [6] are of current importance. It can be widely used, particularly in electrocatalysis [7].

Copper and aluminum plates were electrochemically oxidized in aqueous solutions of sodium and potassium chlorides. Distilled water was used to wash electrolysis products. Joint oxidation of copper and aluminum using alternating current results in copper (I) oxide and aluminum oxyhydroxide.

X-ray phase analysis, differential thermal analysis, IR spectroscopy, electron microscopy, and thermal desorption of nitrogen were used to characterize the products of electrochemical metal oxidation.

Both uniform and non-uniform oxidation of metal is possible. Non-uniform oxidation occurs due to the low scattering ability of the electrolyte that depends on conditions of electrochemical metal oxidation. The rate of non-uniform metal oxidation is much higher than the rate of uniform metal oxidation because of galvanic pairs on the metal surface.

The scattering ability of the electrolyte is the function of the similarity criterion (Wagner number), and it is the smaller the lower the Wagner number.

The similarity criterion (Wagner number) [8]:

$$W = \frac{dV}{di} \cdot \frac{\kappa}{L}$$

where V is the electrode potential,

i is the current density,

κ is electrical conductivity of the solution,

L is characteristic size depending on the interelectrode distance and the shape of the electrolytic cell.

The Wagner number shows how the secondary current distribution differs from the primary current distribution. Geometrically similar systems of the same shape and equal dimensions will have the same current distribution only at the same values of Wagner number. All experiments were carried out at the same geometrical systems. It was found that oxidation behavior of copper surface is different for separate copper oxidation and joint oxidation of copper and aluminum.

Fig. 1 and 2 show the conditions (the concentration of electrolyte solution and the temperature of electrolysis) for the non-uniform electrochemical oxidation of copper (the colored areas). The electrical conductivity depends on the electrolysis conditions. The electrical conductivity becomes higher with an increase in both temperature and electrolyte concentration. The higher the concentration, the lower the temperature for the start of non-uniform oxidation.

Joint oxidation of copper and aluminum causes an area decrease of non-uniform electrochemical oxidation of copper (makes temperature and concentration range narrower). It is related to the improvement of the scattering ability of the electrolyte because of vigorous stirring of electrolyte by gaseous products that are intensively formed at the cathodic half-period of alternating current during the oxidation of the aluminum electrode.

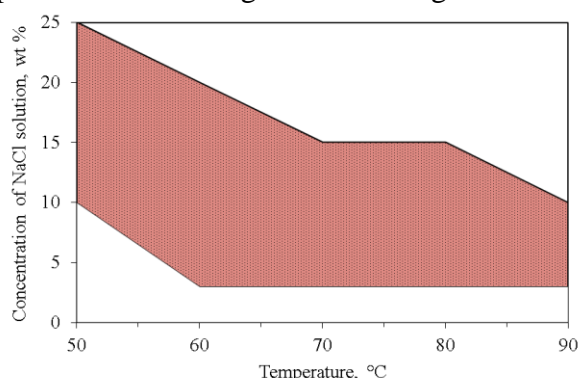


Fig. 1. Area of non-uniform electrochemical oxidation of copper (separate copper oxidation)

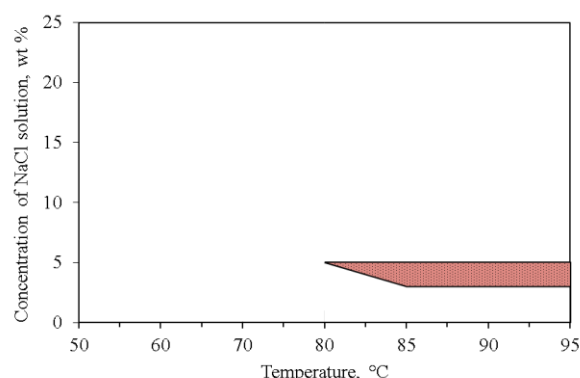


Fig. 2. Area of non-uniform electrochemical oxidation of copper (joint oxidation of copper and aluminum)

The copper oxidation rate is in accordance with the surface uniformity. For example, after separate copper oxidation at the temperature of 70 °C and the concentration of NaCl solution of 15 wt % the surface of copper electrode is non-uniform (there are small rounded protrusions). Under the same experimental conditions, the joint oxidation of copper and aluminum resulted in no change in the uniformity of the smooth copper surface. The comparison of copper oxidation rate revealed that the rate of the uniform oxidation is less than the non-uniform one.

Thus, this work illustrates that at AC electrochemical metal oxidation the copper oxidation rate depends on uniformity of oxidized copper surface.

References

1. Therese, G.H.A. and Kamath, P.V., Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides, *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, p.1195-1204.
2. Ritter, T.G., Phakatkar, A.H., Rasul, M.G., Shokuhfar, T., Goncalves, J.M., and Shahbazian-Yassar, R., Electrochemical synthesis of high entropy hydroxides and oxides boosted by hydrogen evolution reaction, *Cell Reports Physics Science*, 2022, vol. 3, 100847.
3. Niveditha, C.V., Fatima, M.J., and Sindhu S., Electrochemical synthesis of p-type copper oxides, *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2016, vol. 7, p. 747.
4. Starowicz, M., Electrochemical synthesis of copper oxide particles with controlled oxidation state, shape and size, *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, 0850a3.
5. Dresvyannikov, A.F., Grigoryeva, I.O., Khayrullina, L.R., and Petrova E.V., Electrochemical synthesis of nanosized iron oxide–alumina system, *Journal of Advanced Ceramics*, 2016, vol. 5, p. 70.
6. Usoltseva, N.V., Korobochkin, V.V., Balmashnov, M.A., and Dolinina, A.S., Characterization of copper and aluminum AC electrochemical oxidation products, *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 10, p.320.
7. Mujtaba, A. and Janjua N.K., Fabrication and Electrocatalytic Application of CuO-Al₂O₃ Hybrids, *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, is. 6, p. H328.
8. Sulaymon, A.H., Abbar, A.H. Scale-Up of Electrochemical Reactors. Electrolysis. InTech, 2012.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ БАРЬЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Р.В. Хасанова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия*

reginchik.khas.98@mail.ru

Металлический литий является перспективным активным материалом отрицательных электродов для аккумуляторов с высокой плотностью энергии, так как обладает высокой удельной емкостью (3.861 А·ч/г) и наиболее отрицательным электродным потенциалом (-3.0401 В относительно СВЭ). Однако практическое применение лития осложнено его склонностью к образованию мелкодисперсных осадков при катодном осаждении и химическим взаимодействием с компонентами электролитных систем – растворителями и анионами литиевых солей. Эти причины приводят к уменьшению длительности циклирования литий-металлических аккумуляторов и повышают их пожаро- и взрывоопасность из-за вероятности возникновения внутренних коротких замыканий частицами мелкодисперсного лития.

Увеличение длительности циклирования литиевого электрода может быть достигнуто формированием на его поверхности прочных и эластичных барьерных пленок, обладающих химической резистентностью по отношению к металлическому литию и компонентам электролитных систем и высокой литий-ионной проводимостью.

В настоящей работе представлены результаты исследования свойств металлического литиевого электрода с поверхностными пленками, изготовленными из сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (Solef[®] 21216, Solvay).

Электрохимические исследования проводили в герметичных двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Рабочий и вспомогательный электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd, Китай). Активные площади рабочего и вспомогательного электродов составляли 5 см². Барьерные полимерные пленки наносили на поверхность литиевого электрода отливкой из раствора полимера в N,N-диметилацетамиде (ДМАА). Толщина полимерных пленок, нанесенных на поверхность литиевой фольги, составляла 1 мкм. В качестве сепаратора использовали комбинацию из двух слоёв сепарационного материала Celgard[®] 3501 (толщина одного слоя 25 мкм, пористость 55%). В качестве электролита применяли 1М раствор LiClO₄ в смеси пропиленкарбонат : этиленкарбонат (1:1 об.). Во всех экспериментах общий объем электролита в ячейках был одинаков и составлял 0.012 мл/см². Давление поджима электродов во всех ячейках было равным 1 кг/см² и обеспечивалось применением тарированных пружин сжатия. Все операции по изготовлению литиевых электродов, приготовлению электролита и сборке электрохимических ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха. Содержание воды в атмосфере перчаточного бокса не превышало ~100 ppm.

Измерение импеданса симметричных Li|Li ячеек проводили с помощью потенциостата-гальваностата с функцией измерения импеданса BioLogic SP-200 (Франция). Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 1 МГц до 100 мГц с накладываемым возмущением 5 мВ и с разрешением 15 точек на декаду в потенциорежиме.

Гальваностатическое циклирование симметричных литий-литиевых ячеек осуществляли с помощью батарейных тестеров ВТ4-100PG (Россия). Плотность тока составляла 0.2 mA/cm^2 , глубина циклирования - 1 mAч/cm^2 . Диапазон потенциалов циклирования ограничивали 500 мВ, температура циклирования была $30 \text{ }^\circ\text{C}$. О длительности циклирования судили по количеству циклов до начала резкого изменения напряжения на ячейке.

Было установлено, что обработка поверхности металлического лития ДМАА приводит к увеличению сопротивления переноса заряда и уменьшению длительности циклирования по сравнению с литиевым электродом с чистой поверхностью (рисунок).

Годограф импеданса литий-литиевой ячейки с литиевыми электродами с барьерными слоями на основе Solef[®]21216 имеет более сложную форму по сравнению с годографами импеданса ячеек с чистыми литиевыми электродами и литиевыми электродами, обработанными ДМАА. На годографе импеданса ячеек с литиевыми электродами с барьерными слоями на основе Solef[®]21216 наблюдается две полуокружности, что свидетельствует о сложной структуре поверхностного слоя. Длительность циклирования ячеек с литиевыми электродами с барьерными слоями на основе Solef[®]21216 больше, чем ячеек с литиевыми электродами, обработанными ДМАА, но меньше, чем ячеек с литиевыми электродами с необработанной поверхностью. Данный факт можно объяснить тем, что при отливке полимерной пленки из ДМАА на поверхности литиевого электрода сформировалась пленка не из чистого Solef[®]21216, а пленка полимера с продуктами деструкции растворителя. Полученные результаты указывают на то, что на основе Solef[®]21216 на поверхности металлического лития могут быть сформированы барьерные пленки, увеличивающие длительность циклирования литиевого электрода.

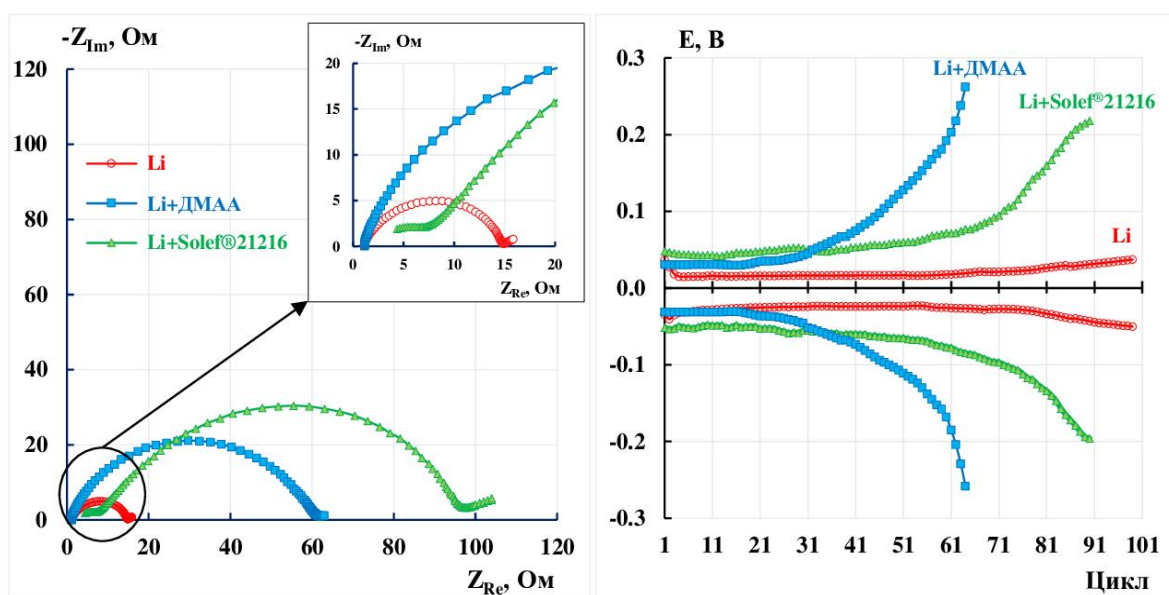


Рисунок. Годографы импеданса (слева), полученные через 1 ч после сборки симметричных литий-литиевых ячеек, выдержанных при $30 \text{ }^\circ\text{C}$, и изменение среднего напряжения на литий-литиевых ячейках (справа) в процессе гальваностатического катодно-анодного циклирования. Обозначения в легендах: Li - чистый литиевый электрод; Li+ДМАА - литиевый электрод с поверхностью, обработанной ДМАА; Li+Solef[®]21216 - литиевый электрод с полимерной пленкой, отлитой из раствора полимера в ДМАА.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии».

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА СТАЛИ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Россия

vits21@mail.ru

Последние десятилетия вызывает интерес метод защиты металлов от коррозии посредством формирования на их поверхности наноразмерных пленок гидрофобизаторов, повышающих краевой угол смачивания Θ до $115-120^\circ$, или супергидрофобизаторов (с Θ , равным $150-170^\circ$). Защитная функция подобных покрытий определяется предотвращением доступа воды к поверхности металла, присутствие которой необходимо для протекания парциальных электродных реакций. Исследование их антикоррозионной эффективности обычно проводится в нейтральной хлоридной среде чаще всего путем экстраполяции tafelевских участков поляризационных кривых (ПК) на потенциал коррозии. Однако измерения ПК на металлах (Me) с супергидрофобным (СГФ) покрытием свидетельствуют о том, что контакт Me поверхности с раствором электролита полностью не исключен. В ряде работ утверждается, что суммарная доля смоченной поверхности может достигать 10% и зависит от качества покрытия. Двойной электрический слой на границе металл/раствор, возникающий вдоль смоченной площади, ответственен за протекание электрохимической коррозии и возможность электрохимических измерений.

Представляет интерес исследование влияния ионов водорода на кинетические параметры парциальных электродных реакций на углеродистой стали с СГФ поверхностью, практически отсутствующее в литературе. Использованы СГФ покрытия двух типов, сформированные в лаборатории поверхностных сил ИФХЭ РАН. Покрытие типа I получено путем текстурирования поверхности стали Ст3 с применением ИК лазерного излучения наносекундной длительности с последующей хемосорбцией фтороксисилана из раствора в n-декане. Покрытие типа II получено путем нанесения на покрытие типа I дополнительно наноразмерного композитного слоя, состоящего из агрегатов наночастиц аэросила, покрытых тем же гидрофобным агентом [1]. Угол смачивания на супергидрофобных образцах обоих типов – $168 \pm 1,5^\circ$. Исследования проведены в растворах $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M NaCl}$ с $x=0,0005-0,01\text{M}$, в которых ионная сила и активность хлорид-ионов остаются практически постоянными. Одновременно влияние продолжительности эксперимента (in situ) на кинетические параметры электродных реакций было оценено по данным потенциодинамических (0,66 мВ/с) поляризационных измерений. Приведенные ПК следует рассматривать только как эффективные, так как доля смоченной поверхности в пределах недельного эксперимента (in situ), видимо, остается близкой к 10%. Однако, вследствие исходной многомодальной шероховатости поверхности стали суммарная истинная величина ее смоченных элементов, возможно, на порядок превышает видимое значение. Это, вероятно, и приводит к наблюдаемым кинетическим параметрам электродных реакций, качественно близким к их значениям на незащищенной поверхности железа.

Механизм Хойслера [2] анодного растворения железа в кислых хлоридных средах при нестационарных измерениях соответствует кинетическим параметрам $dlgi_a/dlgC_{OH^-} = 1$ или $dlgi_a/dlgC_{H^+} = -1$, $b_a = dE_a/dlg i_a = 0,060 \text{ В}$.

Механизм Бокриса [3] сформулирован с учетом $b_a = 0.040 \text{ В}$ и $dlgi_a/dlg a_{H^+} = -1$, полученных в слабокислых сульфатных средах.

Величины $dE_k/dlgi_k$ и $dlgi_k/dlga_{H^+}$, согласно теории замедленного разряда, должны быть соответственно равны 0,116 В и 1 [4].

Для стального электрода с СГФ покрытием величина $dlgi_a/dlga_{H^+}$ оказалась положительной (Рис.1) в течение 100 час экспозиции в растворе и лишь через 120 час и более приняла отрицательное значение (Рис. 2, Таблица).

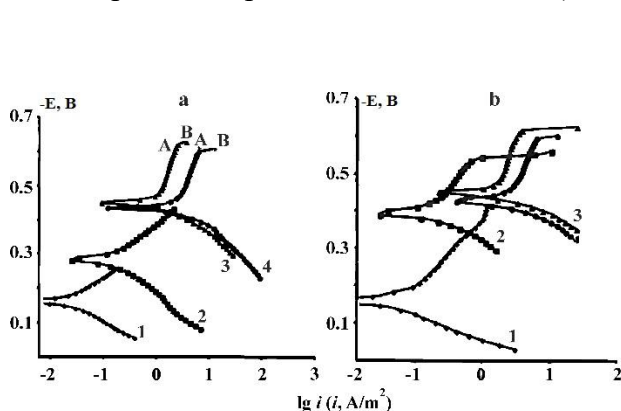


Рис.1

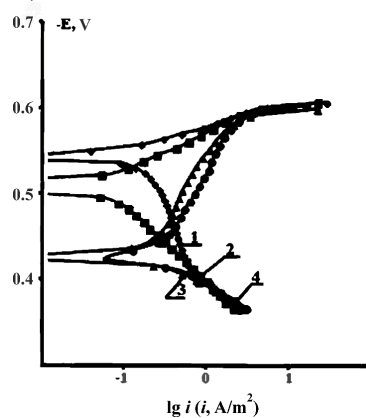


Рис. 2

Поляризационные кривые гидрофобизированной стали (а - тип I, б – тип II) в растворе x М НСl+(1- x) М NaCl, измеренные через 0,25 ч после погружения (Рис. 1) и через 144ч (Рис.2, тип I), x , моль/л: 1- 0,0005; 2- 0,001; 3- 0,005; 4- 0,01.

Таблица. Кинетические параметры парциальных электродных реакций на стали с СГФ поверхностью типа I в растворах x М НСl + (1- x) М NaCl.

Параметр	Время от начала погружения стали в раствор, ч:				
	0,25	24	48	120	144
$dE_k/dlgi_k, B$	0,130	-	-	-	-
$dE_a/dlgi_a, B$	0,080	0,100	0,065	0,070	0,065
$dlgi_k/dlga_{H^+}$	0	>0	>0	>0	-
$dlgi_a/dlga_{H^+}$	~2,0	~0,5	1,0	-1,0	-1,0
$dlgi_{кор}/dlga_{H^+}$	0,8	>0	1,3	1,2	-

Поведение стали с СГФ покрытием типа II согласуется с данными для типа I.

Поверхностная пленка супергидрофобизатора толщиной 2-3 нм в областях, примыкающих к участкам смоченной поверхности, вызывала положительное значение $dlgi_a/dlga_{H^+}$ при экспозиции в растворе до 100 часов. И только при более длительном воздействии среды наблюдалось отрицательное значение $dlgi_a/dlga_{H^+}$, что свидетельствовало о незащищенном металле из-за явной деградации покрытия.

Литература

1. Vigdorovich V.I.†, Tsygankova L.E., Emel'yanenko A.M., et.al. The effect of superhydrophobic coating on the electrochemical behavior of carbon steel in chloride and hydrogen sulfide-chloride environments// Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020, V.9. P.171–181.
2. Heusler K. E. Der einfluß der wissensstoffionenkonzentrat. auf das elektrochem. Verhalten des aktiven Eisen in sauren Losungen // Z. Electrochem. 1958. B.52. №5. S.582-587.
3. Bockris J. O'.M., Drazic D., Despic A. K. . The Electrode Kinetics of the Dissolution and Deposition of Iron // Electrochim. Acta. 1967. V. 4. № 5. P. 325 – 361.
4. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иоффе З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ. 1952. 319 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АНТРАХИНОНОМ УГЛЕРОД/ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ

М.Ю. Чайка¹, В.В. Волков², Т.Е. Фертикова³, Т.А. Кравченко¹, В.А. Крысанов¹, Ю.А. Ковыгин¹, А.В. Денисенко⁴

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

³Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко, Воронеж, Россия

⁴Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

krav280937@yandex.ru

Целью настоящей работы является исследование процесса накопления пероксида водорода посредством потенциостатической поляризации на газовом диффузионном электроде с нанесенной тонкой пленкой углерод/полимерного композита, модифицированного антрахиноном.

Усовершенствован метод синтеза модифицированного антрахиноном углерод/полимерного композита, включающий замену водно-спиртовой среды на водно-ацетонитрильную и промывку модифицированного сорбента ацетоном вместо метанола и толуола. Метод обеспечивает более эффективные условия для осаждения функциональных групп на поверхности и в порах углеродного материала, а также более простую его очистку от примесей.

На рисунке 1 представлены данные синтеза пероксида водорода. Введение антрахинона в углерод/полимерный электрод приводит к появлению максимума накопления пероксида водорода в первой поляризационной волне катодного восстановления кислорода, что подтверждает участие антрахинона в электродном процессе синтеза пероксида водорода.

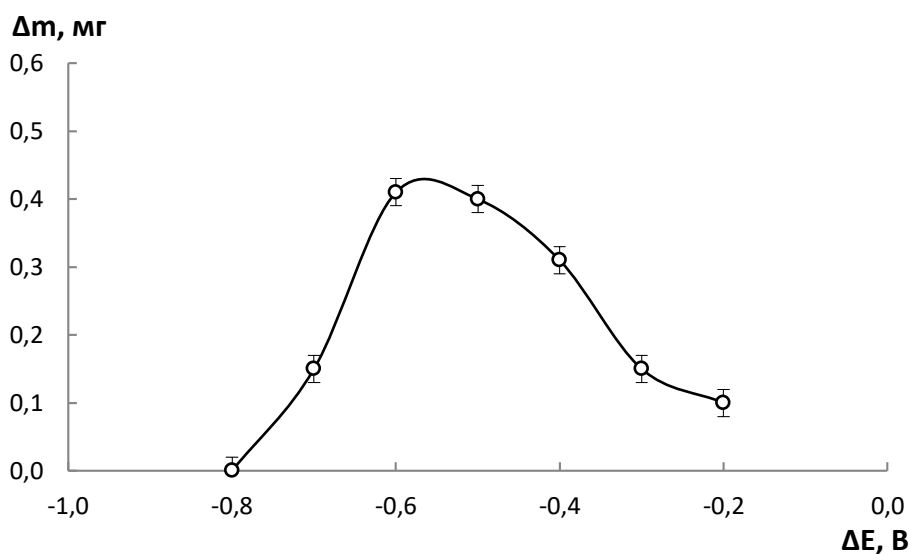


Рисунок 1. Зависимость разности масс Δm получаемого H_2O_2 на газовом диффузионном электроде, покрытом модифицированным антрахиноном и

немодифицированным углерод/полимерным композитом, от смещения потенциалов ΔE относительно бестокового значения. Длительность процесса синтеза 60 мин.

Можно сделать вывод, что модификация углеродного носителя антрахиноном приводит к улучшению каталитических свойств материала по отношению к восстановлению кислорода до пероксида водорода.

Для определения выхода по току были получены кинетические кривые сила тока I – время t . Показано, что выход по току повышается от 50% до 70% при смещении электродного потенциала $\Delta E = - 0.2$ В, то есть выход по току на 20% больше на модифицированном материале (таблица 1).

Таблица 1. Влияние смещения электродного потенциала ΔE на выход по току BT на модифицированном ($BT_{\text{мод}}$) и немодифицированном (BT_0) электродах на основе углеродного материала СН-210

ΔE , В	$m_{\text{мод}}$, мг	m_0 , мг	$BT(H_2O_2)$, %	
			BT_0	$BT_{\text{мод}}$
- 0.2	0.29±0.01	0.19±0.01	49±1	69±1
- 0.5	1.24±0.01	0.84±0.03	48±1	59±2
- 0.8	3.07±0.01	3.25±0.03	73±1	74±1

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

Литература

1. Чайка М.Ю., Волков В.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В., Горшков В.С., Крысанов В.А., Босяченко А.А. Исследование реакции электровосстановления кислорода на тонкопленочном модифицированном антрахиноном углерод/полимерном композите в щелочном. Электрохимия. 2019. Т.55. С.1560-1568.

KINETICS AND MECHANISM OF HYDROGEN EVOLUTION ON TRANSITION METAL SILICIDES

A.B. Shein, V.I. Kichigin, V.V. Panteleeva, I.S. Polkovnikov

Perm State University, Perm, Russia

ashein@psu.ru

The kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction (HER) on silicides FeSi, FeSi₂, Co₂Si, CoSi, CoSi₂, NiSi, MnSi in aqueous solutions of 0.5 M H₂SO₄ and 1 M KOH (or NaOH) at a temperature of 20–22° C were studied using polarization measurements and impedance spectroscopy.

Differences in the kinetics of HER on the studied silicides substantially depend on the pH of the solution. In an acidic solution, the difference in the magnitude of the overvoltage on NiSi and MnSi at a current density of $i = 1 \text{ mA / cm}^2$ reaches 0.5 V, and in an alkaline solution all polarization curves fall into a band ~ 0.1 V wide. One of the reasons for this is the significantly different chemical resistance of silicon dioxide SiO₂, which is the basis of the oxide film on transition metal silicides: in an acidic media SiO₂ is stable in the cathodic region; in an alkaline media SiO₂ dissolves, and silicate ion is thermodynamically stable. The likely presence of a thin oxide film on the surface of some silicides (MnSi, FeSi, FeSi₂) in an acidic solution is indicated by low differential capacitance (AC frequency is 10 kHz).

The hydrogen overvoltage (at $i = 1 \text{ mA / cm}^2$) decreases in the series: in an acidic solution MnSi > FeSi₂ > FeSi > CoSi₂ > NiSi ≈ Co₂Si; in an alkaline solution FeSi > FeSi₂ ≈ CoSi₂ ≈ CoSi > NiSi ≈ Co₂Si. In 0.5 M H₂SO₄, only the activity of NiSi and Co₂Si (as well as CoSi₂ at potentials $E < -0.4 \text{ V}$ (s.h.e)) exceeds the activity of cobalt in the HER. For all silicides in 1 M KOH the catalytic activity in HER is higher as compared with Co.

When analyzing the impedance data, we used the equivalent circuit $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$, where R_s is the resistance of the solution, Q is the constant phase element (CPE), R_1 , R_2 and C_2 are the Faraday impedance elements. The values of the equivalent circuit parameters were determined by the CNLS method. To determine the HER mechanism, the dependences of $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$, in some cases also $X = iR_1, iR_2$) on the electrode potential were considered. It was found that the adsorption of atomic hydrogen on the studied silicides is described by the Langmuir isotherm. In most cases, hydrogen evolution occurs according to the Volmer – Heyrovsky (VH) mechanism with a limiting Heyrovsky reaction. For NiSi in a solution of sulfuric acid, a two-route VHT mechanism ($T = \text{Tafel}$) is assumed. For some silicides, both stages of HER are irreversible in the studied range of potentials; for Co₂Si and NiSi in an alkaline electrolyte the stages become irreversible at sufficiently low electrode potentials (at $E < -1.12 \text{ V}$ and $E < -1.05 \text{ V}$, respectively). In this case, both cases of equal transfer coefficients α_1 и α_2 of the Volmer and Heyrovsky stages (FeSi and FeSi₂ in both solutions, CoSi₂ in an alkaline solution) and cases of $\alpha_1 \neq \alpha_2$ (Co₂Si, CoSi and NiSi in an alkaline solution, MnSi in acidic solution) are observed. For a number of silicides, the impedance spectra and the $\lg X, E$ -dependences can be explained under the assumption that a hydrogen absorption reaction (HAR) proceeds in parallel with the HER. In the case of FeSi in both solutions, FeSi₂ in an acidic solution HAR proceeds in the kinetic mode (the same equivalent circuit $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$ is fulfilled), and on NiSi electrode in the acidic solution HAR is kinetically controlled at $E > -0.24 \text{ V}$ and mixed diffusion-kinetic control is at $E < -0.24 \text{ V}$. In the latter case, in the equivalent circuit in parallel with R_2 and C_2 , a chain of absorption resistance and diffusion impedance connected in series is included. In a number of cases the rate constants of the HER and HAR stages were calculated.

ANODIC DISSOLUTION AND PASSIVATION OF Mn_5Si_3 ELECTRODE IN SULFURIC FLUORIDE-FREE AND FLUORIDE-CONTAINING ELECTROLYTES

I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

ashein@psu.ru

The kinetics and the mechanisms of anodic dissolution and passivation of Mn_5Si_3 in 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M H_2SO_4 + (0.0025–0.05) M NaF solutions at 25° C were studied by polarization, capacitance, and impedance measurements.

It was found that the anodic behavior of the Mn_5Si_3 electrode in the potential range from -0.25 to 2.0 V (s.h.e.) in a solution of 0.5 M H_2SO_4 is determined mainly by the nonmetallic component of the alloy - silicon, which, when oxidized to SiO_2 , exhibits passivating properties. The presence on the silicide surface a barrier film of SiO_2 , sparingly soluble in acidic media, determines its high chemical resistance. The role of manganese in the anodic oxidation of Mn_5Si_3 is expressed in the consumption of a part of the amount of electricity for the selective ionization of manganese from the surface layer of silicide at low anodic polarizations ($\Delta E < 0.5$ V) and doping of silicon dioxide with MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 oxides at higher E . The film thickness on the surface of the Mn_5Si_3 electrode in the studied solution varies in the range 0.6–1.5 nm and at potentials from -0.25 to E corresponding to the middle part of the passivation region (~ 0.9 V), it is performed according to the linear law: the anodization constant is equal to 0.73 nm/V. The specific resistance of the oxide film material on the surface of the silicide is $(2.5\text{--}5.3) \cdot 10^{12}$ Ohm cm depending on the potential.

The addition of sodium fluoride to the sulfuric acid solution causes activation of the anodic dissolution of Mn_5Si_3 . The order of the dissolution reaction $n_{NaF} = (\partial \lg i / \partial \lg C_{NaF})_E$ for the Mn_5Si_3 electrode at $E = -0.1$ V is ~ 1.0 , when the potential increases to $E = 0.7$ V, the value of n_{NaF} decreases to ~ 0.2 . In the passive state the reaction order increases and at $E = 1.8$ V, it is ~ 1.1 ; in the transpassivation region n_{NaF} decreases to ~ 0.1 . The activating effect of sodium fluoride is associated with a weakening of the passivating effect of silicon dioxide and manganese oxides. To explain the dissolution of SiO_2 in the presence of NaF, a mechanism has been proposed for the substitution by the hydrofluoric acid of the surface hydroxyl groups in $\equiv Si-OH$, which corresponds to the first order of the reaction. The difference between n_{NaF} and 1 indicates that the silicon dioxide film is loose and does not have a decisive influence on the kinetics of the process. Low values of the differential capacitance of the Mn_5Si_3 electrode in a fluoride-containing electrolyte (0.8–8.6 $\mu F/cm^2$), its decrease with increasing potential and a delay in change at $E \approx -0.1$; 0.4; 0.9 and 1.8 V (which correspond to weakly expressed peaks in the polarization curves), are caused by the formation of manganese oxides on the surface of the silicide (at $E \geq 0.4$ V), the presence of manganese fluoride and oxyfluoride compounds on the surface, and the participation of fluoride ions in the formation of the oxide film. Thus, the weakening of the passivating effect of silicon dioxide in the presence of fluoride leads to an increase the role of manganese and its oxidation products in the kinetics of anodic processes on silicide.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СМЕСЯХ СУЛЬФОЛАН-ЭТИЛИЗОБУТИЛСУЛЬФОН

Л.В. Шеина, Н.В. Шакирова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия*

Sheina.L.v@gmail.com

Расширение сфер применения литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) приводит к ужесточению требований к электролитным системам: необходимы электролиты, обладающие высокой электропроводностью, электрохимической устойчивостью, работоспособные в широком температурном диапазоне, от +60 до -60 °С [1]. По совокупности свойств сульфоны вызывают большой интерес в качестве растворителей для электролитов ЛИА и литиевых аккумуляторов с высокой плотностью энергии и предназначенных для эксплуатации при повышенных температурах [2, 3]. Особенно высока окислительная стабильность сульфонов, что важно при использовании в аккумуляторах активных материалов положительных электродов с высокими окислительными потенциалами. Однако высокие вязкость и температура плавления сульфонов ограничивают их применение при пониженных температурах. Эффективным способом регулирования свойств электролитных растворов является использование смесей растворителей, обладающих различными физико-химическими свойствами. Так, для смесей сульфонов различного строения можно ожидать снижения вязкости и температур плавления.

В докладе представлены физико-химические свойства 1М растворов LiClO_4 в смесях циклического сульфолана (СЛ) и алифатического этилизобутилсульфона (ЭИБС) при различных температурах. Изотермы удельной электропроводности и динамической вязкости изученных растворов не линейны – удельная электропроводность ниже, а вязкость выше аддитивных величин (рис. 1).

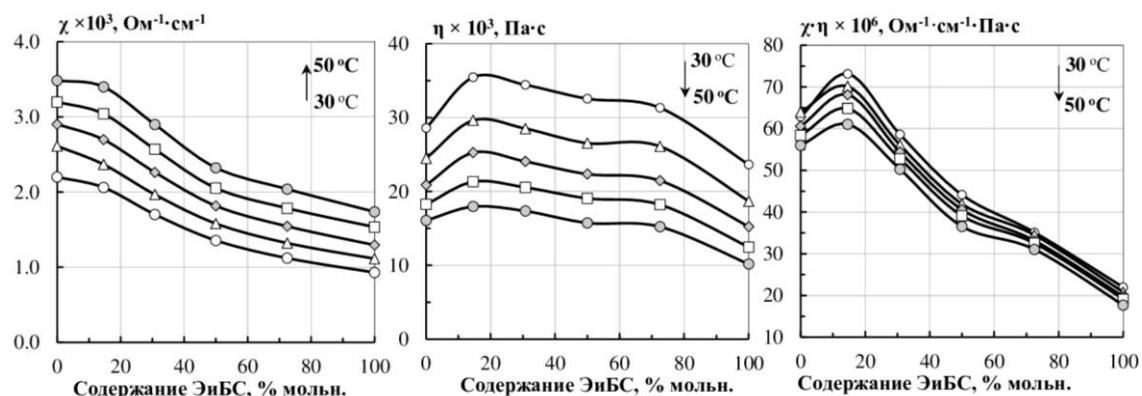


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности, динамической вязкости и скорректированной электропроводности 1М растворов LiClO_4 в смесях СЛ и ЭИБС.

Сложная форма изотерм вязкости и скорректированной электропроводности указывает на межмолекулярные взаимодействия сульфонов в их смесях и образование сложных ассоциатов. Наличие максимума на изотерме скорректированной электропроводности свидетельствует о более высокой степени электролитической диссоциации LiClO_4 в смесях СЛ и ЭИБС по сравнению с индивидуальными сульфонами.

Температурные зависимости электропроводности 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфонов не линейны в Аррениусовских координатах (рис. 2). С целью оценки температуры стеклования (T_g) электролитных растворов (таблица на рис. 2), температурные зависимости электропроводности были обработаны по уравнению VTF (Vogel-Tamman-Fulcher).

Результаты ДСК анализа показали (рис. 3), что растворы LiClO_4 в смесях сульфонов при содержании ЭИБС более 15% мольн. находятся в жидкофазном состоянии вплоть до -70°C и поэтому могут быть использованы в качестве электролитов низкотемпературных литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов.

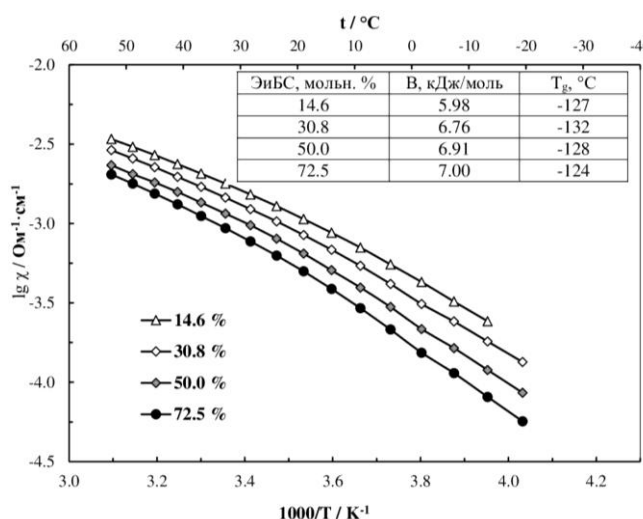


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности и температуры 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с ЭИБС (мольн. %).

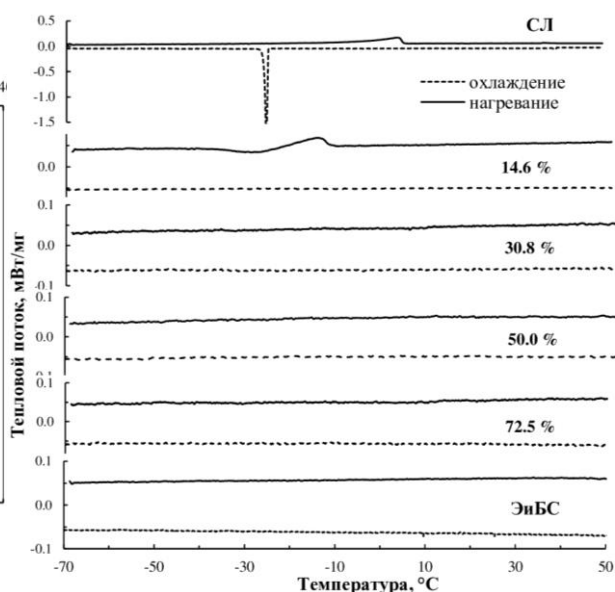


Рис. 3. ДСК кривые нагрева / охлаждения 1М растворов LiClO_4 в индивидуальных сульфонах и их смесях (мольн. %). Скорость – 2 К/мин, Ar (40 мл/мин).

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии».

Литература

1. Miao, Y., Hynan, P., Jouanne, A., Yokochi, A. Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements // *Energies*. 2019. vol. 12, 1074. DOI:[10.3390/en12061074](https://doi.org/10.3390/en12061074).
2. Kulova, T. L. and Skundin, A. M. A critical review of electrode materials and electrolytes for LowTemperature Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. vol. 15, p. 8638-8661. DOI: [10.20964/2020.09.50](https://doi.org/10.20964/2020.09.50).
3. Flamme, B., Światowska, J., Haddad, M., Phansavath, P., Ratovelomanana-Vidal, V., Chagnes, A. Sulfone Based-Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Cycling Performances and Passivation Layer Quality of Graphite and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2020. vol. 167, 070508. DOI:[10.1149/1945-7111/ab63c3](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab63c3).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИЛОВ ИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Е.Н. Шубина¹, В.П. Кашпарова², И.Ю. Жукова¹

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

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Elenaparina1995@mail.ru

В органической химии нитрилы – одни из важных промежуточных соединений в синтезе аминов, кетонов, карбоновых кислот и их функциональных производных, а также различных гетероциклов. Нитрилы также используются при получении фармацевтических препаратов, продуктов тонкой органической химии, ~~не используются~~ в производстве агрохимикатов и служат строительными блоками для высокоэффективных материалов молекулярной электроники и полимеров [1-3]. Для синтеза нитрилов обычно применяются высокотоксичные HCN или цианиды металлов. Руководствуясь принципами «зеленой химии», исследователи направляют свои усилия на разработку усовершенствованных, более устойчивых и экономичных методов синтеза нитрилов. Следовательно, в настоящее время существует потребность в альтернативных методах введения группы CN в структурно разнородные молекулы.

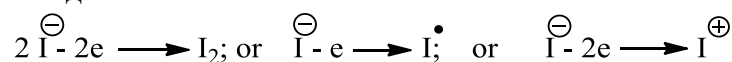
В последнее десятилетие особое внимание исследователей и представителей промышленности как экологически безопасные и экономичные привлекают внимание электроорганические методы преобразования субстратов с целью получения целевых продуктов без выделения образующихся промежуточных соединений [4]. Применение электрического тока в качестве реагента в органической химии открывает новые возможности для синтеза. Например, электрогенерирование *in situ* реакционноспособных промежуточных активных частиц или соединений, позволяющих заменить токсичные и/или опасные реагенты [5].

Большинство опубликованных в научной литературе работ по непрямому электрохимическому синтезу нитрилов посвящено трансформации ароматических альдегидов [6], тогда как превращение алифатических альдегидов, часто енолизируемых, дает неудовлетворительные выходы соответствующих нитрилов. Кроме того, предлагаемые зарубежными исследовательскими группами электрохимические методы синтеза нитрилов из альдегидов не лишены недостатков, таких как, использование соединений-источников азота с многократным избытком по отношению к субстрату и/или проведение реакции в токсичных органических растворителях, и/или большой расход электроэнергии вследствие высокой продолжительности электролиза и др.

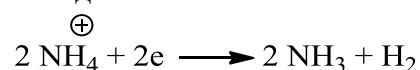
Мы предлагаем простой метод электросинтеза нитрилов из алифатических альдегидов в двухфазной водно-органической среде (NaHCO₃ водн./CH₂Cl₂, соотношение 2/1), с применением безопасной соли NH₄I (в стехиометрическом количестве по отношению к субстрату), иодид-ион которой выступает в качестве окислительно-восстановительного катализатора. Следует отметить, что роль NH₄I в синтезе не однозначна. Во-первых, NH₄I в результате гидролиза в щелочной среде и/или восстановления на катоде катиона аммония дает источник азота – NH₃, который в объеме электролита вступает во взаимодействие с альдегидом **1** с образованием альдимины **2** (схема). Во-вторых, NH₄I является прекурсором I₂ или других активных форм йода, образующихся на аноде и далее в электролите *in situ* участвующих в

синтезе йодальдимины **3** из альдимины **2**. Затем из **3** в результате элиминирования молекулы HI при участии пиридинового основания образуется нитрил **4** (схема). В-третьих, NH₄I одновременно выполняет функцию фонового электролита.

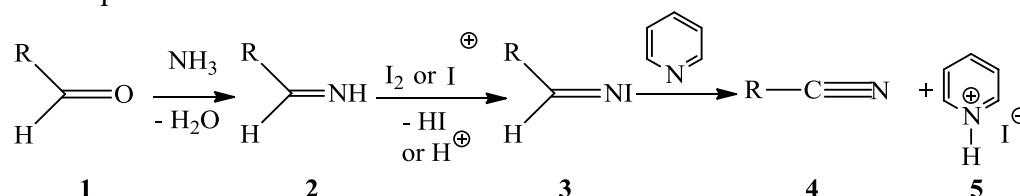
Анод:



Катод:



Раствор:



Таким образом, трансформация альдегидов в нитрилы выполняется в бездиафрагменном реакторе без выделения промежуточных продуктов – альдимины и йодальдимины, не требует применения токсичных реагентов, т.к. позволяет избежать прямого использования газообразного NH₃ и молекулярного йода. В результате в отличие от известных электрохимических методов синтеза нитрилов из ароматических альдегидов нам удалось после пропускания 4 F электричества превратить алифатические альдегиды в соответствующие нитрилы с выходом до 97 %.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

МОДИФИКАЦИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

П.Я. Эндерс^{1,2}, Е.А. Соловьев^{1,2,3}, Т.П. Султанов^{1,2,3},
С.Т. Минзанова^{1,2}, К.В. Холин^{1,2,3}

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ РАН,
Казань, Россия*

² *Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

³ *Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева, Казань, Россия*

enderspolina@mail.ru

Высокие выбросы CO_2 при сжигании ископаемого топлива создают серьезные экологические бедствия, включая глобальное потепление, таяние ледников и увеличение масштабов лесных пожаров [1]. Следовательно, имеется критическая необходимость в уменьшении уровня CO_2 в атмосфере, и одним из перспективных способов достичь этого является электрохимическая конверсия CO_2 на модифицированных нанокатализаторами электродах.

Целью исследования стал анализ поверхности модифицированного кобальтосодержащими наноструктурами стеклоуглеродного электрода с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Модифицированная с использованием кобальтосодержащего комплекса полигалактуроната кобальта (ПГ-NaCo 25%) поверхность была получена в процессе электроосаждения. Проводимость водного раствора обеспечивалась фоновой солью KHCO_3 . На рисунке 1 представлен снимок СЭМ поверхности стеклоуглеродного электрода после электроосаждения в течение 30 минут.

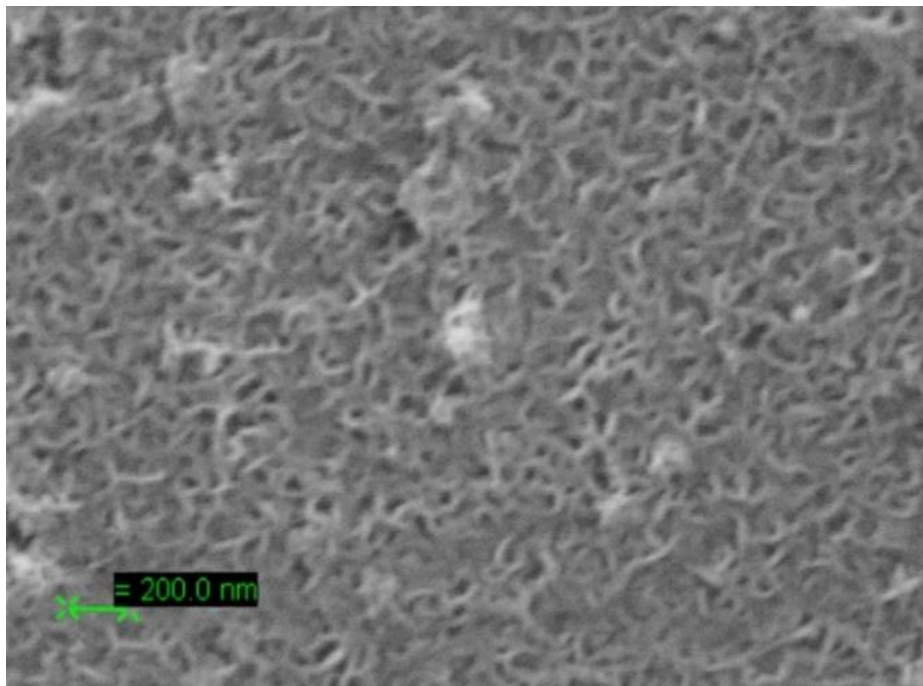


Рис.1. СЭМ изображение поверхности модифицированного стеклоуглеродного электрода.

По снимку сканирующей электронной микроскопии можно сделать вывод, что формируется структура, представляющая собой Со-содержащие волокна, ширина которых составляет примерно от 40 до 80 нм, а длина 150 – 300 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Литература

1. Veziroglu T. N. 21st Century's energy: hydrogen energy system //Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – №. 4. – С. 29-39.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	5
<i>Е.В. Антипов</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Na- и K-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	6
<i>Ю.Н. Антоненко, Е.А. Котова</i> ПРОТОНОФОРЫ: ОТ ПРОСТОЙ ХИМИИ К СЛОЖНОЙ БИОЛОГИИ	7
<i>Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, М.В. Тарасов, Е.Л. Доленговский</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ВОДОРОД КАК НАПРАВЛЕНИЕ "ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ"	9
<i>М.А. Воротынцев, Д.В. Конев</i> ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ БРОМАТОВ И ХЛОРАТОВ. НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	10
<i>Е.В. Золотухина, Е.В. Герасимова, К.В. Горьков, С.А. Клейникова, А.В. Винюков</i> ПРОБЛЕМЫ ДИЗАЙНА БИОАНОДОВ ДЛЯ СЕНСОРОВ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	14
<i>А.Б. Ярославцев, Д.В. Голубенко</i> ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ	16
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	19
<i>Jian-Feng Li</i> IN-SITU RAMAN PROBING ELECTROCHEMICAL REACTIONS	20

- D. Mandler, D. Zelikovich, P. Savchenko, L. Dery, H. Sagi*** 21
(1-8)NANOPARTICLE IMPRINTED MATRICES (NAIM):
SPECIATION OF NANOMATERIALS
- F. Scholz*** 22
ALEKSANDR IL'ICH GLAZUNOV - THE INVENTOR OF
ELECTROGRAPHY
- S.A. Vhanalkar, S. Nizamoglu*** 23
PERSPECTIVE OF SMART PHOTOCAPACITIVE BIOINTERFACE
FOR RETINAL NEURON STIMULATION
- Yan Xia Chen, Meng-Ke Zhang, Zhen Wei, Wei Chen, Jun Cai*** 24
MECHANISTIC AND KINETICS INSIGHTS ON FORMIC ACID
OXIDATION, IMPLICATIONS FROM PH AND H/D KINETIC
ISOTOPE EFFECTS
- М.А. Абатуров, В.Н. Андреев*** 25
ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ШУМОВЫХ ЯВЛЕНИЙ
В ЭЛЕКТРОХИМИИ: ОБЩАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ
КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СЛУЧАЙНЫХ СИГНАЛОВ
- И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова, Л.Р. Загитова*** 27
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА ДЛЯ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА
- Д.В. Анищенко, Е.В. Белецкий, О.В. Левин*** 29
ЗАЩИТА АККУМУЛЯТОРА ОТ ВОЗГОРАНИЯ И ТЕПЛОВОГО
РАЗГОНА ЗА СЧЕТ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ПЕРЕМЕННОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ
- Yu.M. Vaikov*** 30
QUARTER-MILLENIUМ HYDROGEN DISCOVERY &
FORMATION
- Г.Р. Баймуратова, И.К. Якущенко, Г.З. Тулибаева, О.А. Краевая,
П.А. Трошин, О.В. Ярмоленко*** 31
ОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНОГО ГЕКСААЗАТРИНАФТИЛЕНА ДЛЯ ЛИТИЙ- И
КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

- М.Ю. Бочарникова, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский** 33
АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ПАЛЛАДИЕМ КАК
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ
СВОЙСТВАМИ
- О.В. Бушкова, О.Г. Резницких, А.А. Глухов, Т.В. Ярославцева,
Н.В. Урусова, А.Е. Укше, Ю.А. Добровольский** 35
СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ $CsAg_4Br_3-xI_{2+x}$: ОБЛАСТЬ
ГОМОГЕННОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
- V.M. Volgin, I.V. Gnidina, V.N. Sidorov, T.B. Kabanova,
A.D. Davydov** 37
SIMULATION OF ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING OF
CYLINDRICAL HOLE BY ECCENTRIC TOOL-ELECTRODE
- А.И. Волков, Е.В. Алексеева, А.С. Конев, О.В. Левин** 39
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,4
ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ
ДОНОРОВ
- Ю.М. Вольфкович** 41
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ (ОБЗОР)
- И.М. Гаврилин** 43
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ
- С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов, Л.Р. Загитова** 45
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ
ТРИТЕРПЕНОИД-ОКСИД ГРАФЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И
РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ПРОПРАНОЛОЛА
- Л.Г. Голубятникова, Г.Б. Камалова, Д.Р. Гарипов,
В.Ю. Мишинкин, Е.В. Кузьмина, В.С. Колосницын** 47
ВЛИЯНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА И
ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

- А.А. Глухов, А.Е. Укше** 49
ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИИ НА ИМПЕДАСНЫЙ СПЕКТР ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
АМПЛИТУДАХ СИГНАЛА
- О.Л. Грибкова, В.А. Кабанова, О.Д. Якобсон, А.А. Некрасов** 50
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
КОМПЛЕКСОВ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ МАТРИЦАМИ РАЗЛИЧНОГО
СТРОЕНИЯ
- С.Н. Грушевская, И.А. Белянская, А.В. Введенский** 52
ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ
МЕДИ, АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА ЛАТУНЯХ С
РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ
- В.Е. Гутерман** 54
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ
ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: НОВЫЕ
МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРОЙ И
ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
- Г.А. Евтюгин, Ю.И. Кузин, А.Н. Маланина** 56
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА С КАТИОННЫМИ И
АНИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ: СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И
ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ДНК-СЕНСОРОВ НА
АНТРАЦИКЛИНЫ
- Ю.А. Ермаков** 57
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПРИРОДА И СТРУКТУРА
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ГРАНИЦАХ ЛИПИДНЫХ
МЕМБРАН
- А.С. Жупанова, Г.К. Зиятдинова** 58
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ
ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

- Л.Р. Загитова, И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова** 60
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ КАК НОВЫЕ
СЕЛЕКТОРЫ ДЛЯ ХИРАЛЬНОГО
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
- Г.К. Зиятдинова, Э.Н. Якупова, Е.В. Гусс** 62
ЭЛЕКТРОДЫ С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ
ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ
- И. А. Казаринов, Д. Е. Воронков, Ю. А. Киселева, В. В. Олискевич,
А. Ю. Абрамов, П. Г. Никоноров** 64
ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ХИНОНОВ И АНТРАХИНОНОВ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО
НАКОПЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ
- Е.В. Карасева, А.М. Ионина, Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина,
А.Р. Юсупова, В.С. Колосницын** 66
КЛАСТЕРЫ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ КАК ФАКТОР,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ
- О.А. Козадеров, Е.В. Бедова, Ф.А. Вдовенков** 68
КИНЕТИКА СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ
Cu,Pd- и Ag,Pd-СПЛАВОВ
- О.А. Козадерова, О.А. Козадеров** 70
ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС ИОНОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ
ЧЕРЕЗ КАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ ПРИ
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ
- А.Н. Козицина, Т.С. Свалова** 72
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ (БИО)СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАЛЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ЭКО-, БИО- И ФАРММОНИТОРИНГА

- М.А. Комкова, Ар.А. Елисеев, А.А. Поярков, Ан.А. Елисеев, А.А. Карякин** **74**
 РЕЖИМЫ ГЕНЕРАЦИИ МОЩНОСТИ
 ДЛЯ НОСИМЫХ БИОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ
- Н.А. Кононенко, И.В. Фалина, М.В. Рыбалко, С.В. Тимофеев** **76**
 ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО ФТОРПОЛИМЕРА НА РАВНОВЕСНЫЕ
 И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАНЫ МФ-4СК
- А.С. Гнеденков, Я.И. Кононенко, В.С. Филонина, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков** **78**
 ГИБРИДНЫЕ ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
 ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
- А.А. Кошкина, Т.В. Ярославцева, К.В. Нефедова, О.Г. Резницких, Н.В. Урусова, В.Д. Журавлёв, О.В. Бушкова** **80**
 СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
 ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ
 С ПОМОЩЬЮ БОРАТА ЛИТИЯ
- А.В. Крестинин, А.Б. Тарасенко, С.А. Кочанова, С.А. Кисленко** **82**
 ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛОВОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С
 ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ КОМПОЗИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ
 НАНОБУМАГИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И
 РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КСЕРОГЕЛЯ
- В.И. Парфенюк, С.М. Кузьмин, С.А. Чуловская, Ю.А. Филимонова** **84**
 ПОЛИМЕРНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
 РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
 МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ И
 БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
- Е.В. Кузьмина, А.Р. Юсупова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын** **86**
 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
 ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ В ТЕТРАСОЛЬВАТЕ
 ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ С СУЛЬФОЛАНОМ.
 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Т.Л. Кулова, И.М. Гаврилин, Е.В. Ковтушенко,* **88**
Ю.О. Кудряшова, А.М. Скундин
НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НАТРИЙ-
ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
- D.V. Lebedev, N.V. Vaulin, P.K. Afonicheva, A.A. Vorobyov,* **89**
A.M. Mozharov, Yu. D. Ivanov, A. N. Ableev, A.S. Bukatin, A.A.
Evstrapov, I.S. Mukhin
CONTROLLING THE TRANSPORT PROPERTIES OF A SOLID-
STATE NANOPORE UPON OPTICAL RADIATION OF A WIDE
VISIBLE SPECTRUM
- O.A. Levitskiy, V.V. Sentyurin, T.V. Magdesieva* **91**
SPIN DENSITY DISTRIBUTION AND VOLTAMMETRIC
PARAMETERS OF ORGANIC RADICALS: WHAT'S THE
RELATIONSHIP?
- Н.В. Лоза, Н.А. Кутенко, И.В. Фалина* **93**
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ
- С.А. Лоза, Н.А. Романюк, Н.О. Ковальчук, А.Н. Коржов,* **95**
Н.В. Лоза, В.И. Заболоцкий
МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
- С.А. Мареев, А.Г. Кислый, А.В. Клевцова, В.В. Гуляева,* **97**
Ю.Г. Прохоров, И.А. Мороз
ГРАНУЛИРОВАННЫЙ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ ОКСИД
ТИТАНА КАК ЭЛЕКТРОД ДЛЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
- V.M. Keresten, A.Yu. Vlasov, K.N. Mikhelson* **99**
PARADOX OF THE NON-CONSTANCY OF THE BULK
RESISTANCE OF IONOPHORE-BASED ION-SELECTIVE
ELECTRODE MEMBRANES WITHIN THE NERNSTIAN
RESPONSE RANGE

- Ю.В. Назаркина, П.П. Щербаков, Е.М. Еганова** **101**
 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
 АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СЕЛЕНОВОЙ
 КИСЛОТЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПОРИСТОГО ОКСИДА
 АЛЮМИНИЯ
- R.R. Nazmutdinov, S.A. Shermukhamedov, D.V. Glukhov,** **102**
M.D. Bronshtein, E.M. Zueva, T.T. Zinkicheva
 CHARGE TRANSFER IN NANOPORES: THEORY AND
 MICROSCOPIC MODELING
- М.И. Назыров, Я.Р. Абдуллин, С.Д. Рустамов, Ю.А. Яркаева** **104**
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ
 ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ПОМОЩЬЮ
 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ
 ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ И
 НЕОМЕНТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
- К.С. Напольский, И.В. Росляков, Е.О. Гордеева, А.П. Леонтьев,** **106**
С.В. Сотничук, С.Е. Кушнир, М.Е. Кузнецов, Н.В. Лысков
 ОСОБЕННОСТИ РОСТА И УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ
 ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
- А.И. Недолужко, Е.Н. Абрамова, Д.М. Вахрушева,** **108**
А.М. Абакумов
 КРЕМНИЕВЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-
 ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С УВЕЛИЧЕННОЙ УДЕЛЬНОЙ
 ЭНЕРГОЁМКОСТЬЮ
- А.А. Некрасов, О.Л. Грибкова, О.Д. Якобсон** **109**
 ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА СПЕКТРОЛЕКТРОХИМИИ
 КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ
 ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОТРАЖАЮЩИХ
 ЭЛЕКТРОДАХ
- А.П. Немудрый** **111**
 РАЗРАБОТКА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
 ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- С.И. Нефедкин, В.Д. Михневич, Я.В. Исаев, М.А. Климова* 113
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ
- Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова, А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков* 115
ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ В РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
- В.В. Никоненко, Д.Ю. Бутыльский, С.А. Мареев, А.Г. Кислый, П.Ю. Апель, К.Г. Саббатовский* 116
ПЕРЕНОС ИОНОВ И ВОДЫ В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ, ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА НА РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ПОЛЯ ДАВЛЕНИЯ
- S.V. Novikov* 118
CHARGE CARRIER RECOMBINATION IN AMORPHOUS ORGANIC SEMICONDUCTORS
- А.С. Гнеденков, А.Д. Номеровский, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков* 119
БЕНЗОТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИЕЙ САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8
- К.О. Паперж, В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко* 121
УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ДЕГРАДАЦИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
- А.В. Парфеньева, Е.В. Астрова, Г.В. Ли, В.П. Улин, М.А. Яговкина, А.В. Нащекин, А.М. Румянцев* 123
АНОДЫ LI -ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ТИТАНА
- Э.А. Петухова, О.И. Истакова, Е.А. Рубан, Д.В. Конев, А.А. Усенко* 124
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ВАНАДИЯ В ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЯХ

- Maria A. Peshkova, Andrey V. Kalinichev,
Nadezhda V. Pokhvishcheva*** **126**
 THEORETICAL INSIGHT INTO STABILIZATION OF THE PHASE
 BOUNDARY POTENTIAL OF POLYMERIC LIQUID JUNCTION-
 FREE REFERENCE ELECTRODES BASED ON LIPOPHILIC SALTS
- М.А. Плетнев*** **127**
 ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В
 ПРИСУТСТВИИ ЙОДИД-ИОНОВ
- А.Г. Попов, Н.А. Мозговой, С.А. Ульянов*** **129**
 ПРИМЕНЕНИЕ ГЕНЕРАТИВНО-СОСЯЗАТЕЛЬНЫХ
 НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ
 ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
- А.В. Порфирьева, А.И. Гойда, Г.А. Евтюгин*** **131**
 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА
 РЕГИСТРАЦИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДНК-АНТРАЦИКЛИН С
 ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ
 РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ
- А.М. Потапов, К.Р. Каримов, Ю.П. Зайков*** **132**
 ХЛОРИРОВАНИЕ СПЛАВОВ U - Ru - Rh - Pd ХЛОРИДОМ
 СВИНЦА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl
 МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ
- А.А. Ревина, О.П. Данилкина*** **134**
 РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ А.Н. ФРУМКИНА И Н.А. БАХ В СОЗДАНИИ
 НОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ В НАУКЕ - РАДИАЦИОННОЙ
 ХИМИИ И ПРОБЛЕМЫ ЕЁ РАЗВИТИЯ В НАШИ ДНИ
- Т.И. Рокицкая, Р.С. Курсанов, Л.С. Хайлова, Е.А. Котова,
Ю.Н. Антоненко*** **136**
 МЕТИЛИРОВАНИЕ АРИЛЬНЫХ ГРУПП
 ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
 ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ ИЛИДОВ УВЕЛИЧИВАЕТ
 ИНДУЦИРОВАННЫЙ ИМИ ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ ЧЕРЕЗ
 ПЛОСКИЕ БИСЛОЙНЫЕ ЛИПИДНЫЕ МЕМБРАНЫ И
 МЕМБРАНЫ МИТОХОНДРИЙ

- Е.А. Рубан, А.Б. Дровосеков, В.М. Крутских, В.В. Душик*** 138
ОПОРНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ni/Co-P/W ДЛЯ
ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ
ФАЗЫ СИСТЕМЫ W(C)
- I.I. Ryzhkov, I.A. Kharchenko, N.P. Fadeeva, A.A. Kapitonov,
G.V. Akimochkina, E.V. Fomenko*** 140
ELECTRICALLY CONDUCTIVE MEMBRANES FOR
BAROMEMBRANE PROCESSES: SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION, AND MODELLING
- А.А. Саввина, Е.В. Карасева, С.Э. Мочалов, В.С. Колосницын*** 142
СОЛЬВАТНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОЛАНА. СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ.
- Е.П. Савельев, Е.В. Белецкий, О.В. Левин*** 144
ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-
ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ДЛЯ ПОВТОРНОГО
ПРИМЕНЕНИЯ В ЭНЕРГОЗАПАСАЮЩИХ УСТРОЙСТВАХ
- В.А. Сафонов, М.А. Чоба*** 146
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ
АТОМОВ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ
СПЛАВОВ НА ИХ ГРАНИЦЕ С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
- О.А. Семенухин*** 148
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН
РЕЛАКСАЦИИ (DRT) ДЛЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА
- Е.Ф. Силкина, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова*** 150
ТРАНСПОРТ ИОНОВ В ГИДРОФОБНЫХ НАНОТРУБКАХ
- Н.В. Смирнова*** 151
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРО-, ФОТО- И
ФОТОЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- В.С. Соколов, В.Ю. Ташкин, Д.Д. Зыкова, Ю.В. Харитонова, А.Н. Константинова*** **153**
 ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ БЫСТРОМ ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ ВЫДЕЛЕНИИ ПРОТОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ
- С.В. Стаханова, И.С. Кречетов, Р.Р. Галимзянов, И.А. Маслоченко*** **155**
 ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ
- Е.В. Супрун, С.А. Хмелева, К.Г. Птицын, Л.К. Курбатов, С.П. Радько*** **156**
 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДНК: ОТ КОРОТКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ ДО МАССИВНЫХ ДВУНИТЕВЫХ БИОПОЛИМЕРОВ
- Н.Ф. Уваров*** **157**
 ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
- А.С. Улихин, А.В. Измоденова, А.В. Ухина, Н.Ф. Уваров, К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров*** **159**
 СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИПЕРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ $[N_{xuyip}]BF_4$ ДОПИРОВАННЫХ ТЕТРАФТОРБОРАТОМ ЛИТИЯ
- А.Н. Филиппов*** **160**
 ОБ ОСОБЕННОСТИ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ - ОТСУТСТВИИ СИММЕТРИИ ПЕРЕКРЕСТНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
- А.С. Гнеденков, В.С. Филонина, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков*** **162**
 ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ БИМЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

- В.В. Кузнецов, Б.И. Подловченко, Д.А. Ханин, М.А. Волков, К.В. Фролов*** 164
ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ВЫТЕСНЕНИЯ
- Д.В. Чернышева, Н.В. Смирнова*** 166
ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
- В.А. Сафонов, М.А. Чоба*** 168
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА
- В.А. Шавакшина, В.Н. Никитина, А.А. Карякин*** 170
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ КАЛИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА
- A.V. Shashkov, A.A. Noyan, K.S. Napolskii*** 172
TEMPLATED ELECTRODEPOSITION OF INDIUM NANOWIRES AND MEASURING THEIR ELECTRICAL RESISTANCE
- Д.Д. Шелег, И.Е. Вялый, У.В. Харченко, В.С. Егоркин, В.В. Сирота, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков*** 174
ШПИНЕЛЬ-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВОВ МАГНИЯ ОТ КОРРОЗИИ И ИЗНОСА
- Н.А. Ширин, И.В. Росляков, Д.М. Цымбаренко, К.С. Нанольский*** 176
ПОИСК ПОДХОДОВ К БЫСТРОМУ ЗАРОЖДЕНИЮ СИСТЕМЫ ПОР ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

S.S. Adilova, M.R. Ehrenburg, V.M. Glukhov, E.B. Molodkina, A.V. Rudnev 178
 INITIAL STAGES OF SILVER ELECTRODEPOSITION FROM ETHALINE ON SINGLE CRYSTAL AND POLYCRYSTALLINE PLATINUM ELECTRODE

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 179

B. Myrzakhmetov, A. Akhmetova, M. Karibayev, Y. Wang, A. Mentbayeva 180
 QUATERNIZED CHITOSAN/PAN COMPOSITE ANION EXCHANGE MEMBRANE: AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL APPROACH

S.A. Vhanalkar, S. Nizamoglu 182
 PERSPECTIVE OF SMART PHOTOCAPACITIVE BIOINTERFACE FOR RETINAL NEURON STIMULATION

Я.Р. Абдуллин, Ю.А. Перфилова 183
 КЛАРИТРОМИЦИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С ПОМОЩЬЮ МИП-СЕНСОРА

С.С. Адилова, Н.А. Поляков, А.Б. Дровосеков, А.И. Малкин 184
 ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-P-B4C И Ni-P-B

С.С. Алпатов, Ф.А. Васильев, О.А. Семенихин 186
 ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНЗИЕНТОВ ТОКА И СТРОЕНИЯ ТВЁРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ИНТЕРФАЗЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОМ ЛИТИИ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Аракчеев, Д.С. Куцыбала, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, С.Л. Селектор 187
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЗАМЕЩЁННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ

- К.К. Батырев, Д.В. Конев, М.А. Воротынец** 189
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕДОКС-ПАРЫ
ВАНАДИЛ/ВАНАДАТ ДЛЯ КАТАЛИЗА ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ХЛОРАТА
- К.В. Бибик, Е.В. Супрун** 191
ФЛУОРЕСЦЕИН, РОДАМИН И КРАСИТЕЛЬ СУ5 В КАЧЕСТВЕ
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МЕТОК ДЛЯ ПРЯМОГО
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУНИТЕВОЙ ДНК
- Н.В. Брысенкова, Ю.Н. Шалимов, И.В. Протасова** 193
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ И
ЭНЕРГИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРИДОВ НИКЕЛЯ,
НИКЕЛЬ-ХРОМА И АЛЮМИНИЯ
- В.И. Быков, С.И. Ильина, Л.В. Равичев, В.Я. Логинов,
А.А. Титов** 195
РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЕВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ ДЛЯ
ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
- А.А. Калинкина, А.С. Васильев, А.П. Красникова, Т.А. Ваграмян** 197
РЕВЕРСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ОТВЕРСТИЯХ
МАЛОГО ДИАМЕТРА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ
МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ К ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ
НАГРУЗКАМ
- Ф.А. Васильев, С.С. Алпатов, О.А. Семенухин** 199
АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА
И СТРОЕНИЯ ТВЁРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ИНТЕРФАЗЫ НА
ЭЛЕКТРООСАЖДЁННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЛИТИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН
РЕЛАКСАЦИИ
- N.V. Vaulin, P.K. Afonicheva, D.V. Lebedev, Yu.D. Ivanov,
A.N. Ableev, A.S. Bukatin, A.A. Evstrapov, I.S. Mukhin** 200
STUDY OF ION AND MOLECULAR TRANSPORT OF SOLID-
STATE NANOPORES

- A.A. Vereshchagin, I. Kulikov, N.A. Panjwani, D. Spallek,* **202**
D.A. Lukianov, E.V. Alekseeva, J. Behrends, O.V. Levin
 KEY ELECTROCHEMICAL FEATURES AND EPR ANALYSIS OF
 HYBRID TEMPO-CONTAINING REDOX CONDUCTIVE
 POLYMERS
- V.M. Volgin, I.V. Gnidina, V.N. Sidorov, T.B. Kabanova,* **204**
A.D. Davydov
 MODELING OF LOCAL ETCHING OF SEMICONDUCTORS
 BY ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING WITH
 RESTRICTION ON THE ETCHANT LAYER
- F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, L.A. Voskanyan,* **206**
O.M. Osmolovskaya, N.P. Bobrysheva
 SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF ZnFe₂O₄ NANOSPHERES AS
 ANODE MATERIAL WITH ENHANCED ELECTROCHEMICAL
 PERFORMANCE FOR LITHIUM-ION BATTERIES
- М.В. Воловик, З.Г. Дениева, С.А. Акимов, О.В. Батищев* **208**
 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕПТИД-ЛИПИДНЫХ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОР
 АНТИМИКРОБНЫМИ ПЕПТИДАМИ
- Д.Ю. Воропаева, Е.Ю. Сафронова, С.А. Новикова,* **210**
А.Б. Ярославцев
 ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ
 ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН AQUIVION ДЛЯ
 ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
- Н.Л. Гревцов, Е.Б. Чубенко, В.П. Бондаренко, И.М. Гаврилин,* **212**
А.А. Дронов, С.А. Гаврилов
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В
 ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПЕРЕНОСОМ
 СЛОЯ
- П.К. Гифер, В.И. Верновская, О.В. Батищев* **214**
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
 АДСОРБЦИИ NM-ДОМЕНА БЕЛКА M1 ВИРУСА ГРИППА А

- О.А. Гончарова, Д.В. Конев, М.А. Воротынцев* 216
ОПЕРАНДО-АНАЛИЗ СОСТАВА ХЛОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
В ХОДЕ РАЗРЯДА ВОДОРОДНО-ХЛОРАТНОГО ГЕНЕРАТОРА
ТОКА
- А.Д. Горобченко, С.А. Мареев, О.А. Рыбалкина, К.А. Цыгурина,
В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская* 218
НЕСТАЦИОНАРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПЕРЕНОСА МНОГООСНОВНОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ
АНИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА
- Н.Д. Письменская, К.В. Солонченко, О.А. Рыбалкина,
К.А. Цыгурина, А.Д. Горобченко, А.Э. Козмай, С.А. Мареев,
И.А. Мороз* 220
ПЕРЕНОС ИОНОВ, ОСЛОЖНЕННЫЙ РЕАКЦИЯМИ
ПРОТОЛИЗА ПРОТИВОИОНОВ, В СИСТЕМАХ С
АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ
- A.D. Davydov, T.B. Kabanova, I.V. Gnidina , V.M. Volgin* 222
EFFECT OF COMPLEX FORMATION ON ANODIC DISSOLUTION
OF ROTATING DISK ELECTRODE
- A.D. Davydov, T.B. Kabanova, V.N. Sidorov , V.M. Volgin* 224
MODELING OF ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING
WITH ULTRA-SHORT VOLTAGE PULSES
- З.Г. Дениева, Ю.А. Ермаков, О.В. Батищев* 226
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА
ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА С ЛИПИДНЫМИ
МЕМБРАНАМИ: БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД
- W.I. Drozdov* 228
A MATHEMATICAL SOLUTION TO THE PROBLEM OF
ELECTRODE POTENTIALS
- И.Ф. Дускаев, Е.В. Супрун* 230
АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО-, ГИДРОКСИЛЬНАЯ И ИНДОЛЬНАЯ
ГРУППЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МЕТОК ДЛЯ
ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДВУНИТЕВОЙ ДНК

- В.В. Емец** 232
СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА
МЕТАЛЛАХ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ В 1-ПРОПАНОЛЬНЫХ
РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ
МЕТАЛЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛ-(1-ПРОПАНОЛ) В
СЛОЕ ГЕЛЬМГОЛЬЦА
- П.А. Задер, Д.В. Конев, М.А. Воротынцев** 234
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА
БРОМАТНОГО КАТОЛИТА ПРИ РАЗРЯДЕ ВОДОРОДНО-
БРОМАТНОГО ГЕНЕРАТОРА ТОКА
- П.Г. Зеленин, В.В. Милютин** 236
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ГИДРАЗИНА И ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХ В КИСЛЫХ СРЕДАХ
- Д.Д. Зыкова, А.Н. Константинова, Е.К. Уродкова, В.С. Соколов** 237
В ОКТА-КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА НА
БЛМ
- З.Е. Зырянова, С.В. Стаханова** 239
КОМПОЗИТЫ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ? ПОЛИАНИЛИН КАК
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ
- Olga I. Istakova, Dmitry V. Konev, Mikhail A. Vorotyntsev** 241
EXPRESS METHOD FOR DETERMINING THE TRANSPORT
CHARACTERISTICS OF ELECTROACTIVE SUBSTANCE IN ION-
EXCHANGE MEMBRANE
- Olga I. Istakova, Dmitry V. Konev, Mikhail A. Vorotyntsev** 242
ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF EDOT AS A "REAGENT
FREE" WAY TO PEDOT-PSS AQUEOUS DISPERSION
- В.А. Кабанова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов** 243
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ 3,4
ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА ДОПИРОВАННОГО
ФТАЛОЦИАНИНАТАМИ МЕДИ И ЦИНКА

- Д.А. Калитеевский, П.Г. Черенков* 244
СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ ВТОРИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ
ИСТОЧНИКИ ТОКА
- А.Ю. Кальнин, А.Г. Долматова, О.В. Левин* 245
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ(ТЕМПО-ПИРРОЛА)
- И.А. Карпунчикина, Ю.М. Артемкина, В.Ю. Дзюба,
У.Н. Одинаев, В.В. Щербаков* 247
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
- V.M. Keresten, K.N. Mikhelson* 249
ION-SELECTIVE ELECTRODES WITH IONOPHORE-BASED
MEMBRANES IN NON-ZERO CURRENT MODES
- С.А. Клейникова, Е.В. Герасимова, Е.В. Золотухина* 250
ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА
- Е.В. Ковтушенко, С.А. Ли, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин* 252
РАЗРАБОТКА ФОСФИДА ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА
- Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева,
В.С. Колосницын* 254
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА.
АНАЛИЗ СПЕКТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ.
- С.А. Шкирская, М.В. Рыбалко, Д.А. Зотова, Н.А. Кононенко* 256
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА
ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ГИДРАТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

- A. Kononov, S. Strekalova, A. Zlygostev, G. Saveliev, Y. Budnikova* 258
FUNCTIONALIZATION OF C(SP³)-H AND C(SP²)-H BONDS OF AROMATICS IN ELECTRO-OXIDATIVE AMIDATION REACTIONS
- V.K. Kochergin, R.A. Manzhos, N.S. Komarova, T.R. Prikhodchenko, A.S. Kotkin, A.G. Krivenko* 259
GRAPHENE-PHOSPHORENE NANOCOMPOSITES AS AN EFFICIENT ELECTROCATALYSTS OF THE REACTION OF HYDROGEN EVOLUTION IN AN ALKALINE MEDIUM
- V.K. Kochergin, R.A. Manzhos, N.S. Komarova, A.S. Kotkin, A.G. Krivenko* 261
PLASMA-ASSISTED ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF PdNi ALLOY FOR HIGHLY EFFICIENT ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION
- В.С. Краснов, Р.С. Курсанов, Л.С. Хайлова, К.Г. Лямзаев, Г.А. Коршунова, Е.А. Котова, Ю.Н. Антоненко* 262
РАЗОБЩИТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ УМБЕЛЛИФЕРОНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ
- Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин* 264
АНОД ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО GE-SN
- В.И. Парфенюк, С.М. Кузьмин, С.А. Чуловская, Ю.А. Филимонова* 266
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ МОНОМЕТАЛЬНЫХ И БИМЕТАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
- Е.В. Кузьмина, Д.В. Колосницын, А.Г. Барков, Н.В. Егорова, В.С. Колосницын* 268
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

- D.V. Konev, V.D. Sen', S.V. Kurmaz, R.A. Manzhos, V.A. Kurmaz* 270
ELECTROCHEMISTRY OF POLYMER HYBRID MATERIALS:
ORGANOPLATINUM(IV) COMPLEX WITH ANTITUMOR
ACTIVITY
- D.V. Lebedev, N.V. Vaulin, P.K. Afonicheva, A.A. Vorobyov,
A.M. Mozharov, Yu. D. Ivanov, A. N. Ableev, A.S. Bukatin,
A.A. Evstrapov, I.S. Mukhin* 272
CONTROLLING THE TRANSPORT PROPERTIES OF A SOLID-
STATE NANOPORE UPON OPTICAL RADIATION OF A WIDE
VISIBLE SPECTRUM
- С.А. Лу, Е.В. Ковтушенко, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин* 274
ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЙ-СЕРНОГО
АККУМУЛЯТОРА НА ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ
- Н.А. Кутенко, Н.В. Лоза, И.В. Фалина* 276
ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИРОВАННЫМ
ПОЛИАНИЛИНОМ
- Ю.С. Лоза, Н.В. Лоза, И.В. Фалина* 278
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОМОГЕННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ
- С.А. Лоза, Н.А. Романюк, В.И. Заболоцкий* 279
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН В НИТРАТ-БОРАТНЫХ РАСТВОРАХ
- R.A. Manzhos, N.S. Komarova, A.S. Kotkin, V.K. Kochergin,
T.R. Prikhodchenko, A.G. Krivenko* 281
LOW-VOLTAGE ELECTROCHEMICAL EXPANSION OF BLACK
PHOSPHORUS AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHENE-
PHOSPHORENE STRUCTURES DECORATED WITH COBALT ATOMS
- R.A. Manzhos, N.S. Komarova, A.S. Kotkin, V.K. Kochergin,
A.G. Krivenko* 283
EFFECT OF PLASMA-ASSISTED ELECTROCHEMICAL
TREATMENT OF BORON-DOPED DIAMOND ON ITS
ELECTROCHEMICAL ACTIVITY TOWARDS ASCORBIC ACID
AND DOPAMINE OXIDATION REACTIONS
- В.В. Маслова, Г.А. Райков, В.И. Быков, С.И. Ильина,* 285

Л.В. Равичев

РАЗРАБОТКА РЕАКТОРОВ НОВОГО ТИПА КАК МЕТОД
РАЗВИТИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ю.Г. Матейшина, И.А. Стебницкий, Н.Ф. Уваров 287

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (n-
C4H9)4NBF4-A (A=MgO, НАНОАЛМАЗЫ)

**Ю.Г. Матейшина, И.А. Стебницкий, Д.М. Шивцов,
Е.В. Ильина** 288

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ NaNO₂-A (A=MgO, Al₂O₃)

Е.И. Мельникова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.А. Тверской 289

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА С
ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

М.О. Мещерякова, И.А. Казаринов 291

КОНВЕРСИЯ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, С ПОМОЩЬЮ
БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Е.Е. Мещерякова, М.А. Бровкина, О.И. Чернышова,
И.В. Фалина** 293

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С ВАРЬИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ
ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Т.А. Молодцова, А.А. Ульянкина, Н.В. Смирнова 295

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ Fe₂O₃/FeOOH: СИНТЕЗ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ
ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

В.Д. Рулева, М.А. Пономарь, М.В. Порожний, В.В. Никоненко 297

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АНИОНООБМЕННОЙ
МЕМБРАНЫ МА-41 ПОЛИПИРРОЛОМ НА ЕЁ
ХАРАКТЕРИСТИКИ

- S.V. Novikov* **299**
TWO-DIMENSIONAL CHARGE CARRIER RECOMBINATION IN AMORPHOUS POLY- AND OLIGO-THIOPHENES
- S.A. Novikova, D.Yu. Voropaeva, S.A. Li, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev* **300**
PERFLUOROSULFONIC ACID MEMBRANES FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES
- Ю.В. Новосёлова, О.В. Левин, Д.А. Лукьянов* **302**
ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ САЛЕНОВОГО ТИПА $\text{POLY}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSALEN})]_n$ И АНАЛИЗ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
- Ю.А. Филимонова, В.И. Парфенюк, С.М. Кузьмин, С.Б. Назаров* **303**
МЕТОД ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗАДЕРЖКИ РОСТА ПЛОДА
- М.В. Тесакова, С.М. Кузьмин, С.А. Чуловская, В.И. Парфенюк* **305**
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИПОРФИРИНЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА
- Ю.А. Перфилова, Я.Р. Абдуллин, А.А. Мухамедьянова* **307**
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПМО-СЕНСОРОВ
- Е.Ю. Писаревская, С.Ж. Озкан, В.А. Петров, О.Н. Ефимов, Г.П. Карначёва* **308**
РЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОТИАЗИНА И ПОЛИФЕНОКСАЗИНА
- Ю.В. Плесков, М.Д. Кротова, Е.А. Екимов* **310**
АЛМАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ-КОМПАКТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ: АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
- М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин* **311**
СРАВНЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СРЕДАХ ВОДЫ И АЦЕТОНИТРИЛА

- Н.В. Похвищева, А.В. Иевлев, М.А. Пешкова*** 313
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В
СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ
МЕМБРАН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ
- У.М. Родионова, Р.П. Кустин, О.В. Левин*** 315
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
POLYNIMESALTMAN
- Н.В. Романова, Д.В. Конев, В.В. Кузнецов, М.А. Воротынец*** 316
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ
РЕАЛИЗАЦИИ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМОГО ВОДОРОДНО-
БРОМАТНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА
- Е.А. Рубан, Д.В. Конев*** 318
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯД-РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВОДОРОДНО-ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ С
ЭЛЕКТРОДОМ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА
- У.С. Рыкалина, В.В. Душик, А.М. Семилетов*** 320
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ
ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРИДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ
СВОЙСТВ
- К.И. Светлова, Е.В. Белецкий, Р.П. Кустин, О.В. Левин*** 322
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ
СЛОЕВ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ
ШИФФА
- Л.Н. Свиридова, Е.В. Стенина*** 323
АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КУКУРБИТ[*n*]УРИЛОВ (СВ6 и
СВ7) В ПРИСУТСТВИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО КАТИОНА Mg^{2+}
- К.О. Бородин, П.А. Афанасьев, А.В. Сергеев*** 325
МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
МАССОПЕРЕНОСА, ПИТАЮЩИХ РОСТ ЛИТИЕВЫХ
ДЕНДРИТОВ

- Г.Д. Сердюков** 326
ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С
ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА БЕЗОПАСНОСТЬ НАТРИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ
- С.А. Силкин, С.А. Кусманов, А.С. Перков, О.Л. Алтухова** 328
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА
СВОЙСТВА Fe-W ПОКРЫТИЙ
- С.А. Силкин, С.А. Кусманов, А.С. Перков, О.Л. Алтухова** 330
КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 20
ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ И
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ Fe-W
- С.В. Сотничук, О.В. Скрябина, В.С. Столяров, К.С. Напольский** 332
УПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ
НАНОНИТЕЙ КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ТЕМПЛАТНОГО
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
- И.А. Стебницкий, Ю.Г. Матейшина, Н.Ф. Уваров** 334
ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ НА ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $(\text{H-C}_4\text{H}_9)(4-y)(\text{CH}_3)_y\text{NBF}_4$ И
НАНОАЛМАЗОВ
- S. Strekalova, A. Kononov, G. Saveliev, A. Zlygostev, Yu. Budnikova** 336
ELECTRO-OXIDATIVE C-H/N-H CROSS-COUPPLING OF
(HETERO)ARENES WITH VARIOUS AMIDATING AGENTS
- С.Д. Суглобов, Е.В. Алексеева** 337
КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛ ДЛЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА
- М.А. Сычева, Ю.Б. Терес, Е.О. Булышева, И.В. Вакулин,
Р.А. Зильберг** 338
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ
ЦЕОЛИТА MF1-И ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

- М.А. Сычева, Ч.Р. Мухаметдинов, Р.А. Зильберг** 340
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ХИРАЛЬНЫХ
СЕЛЕКТОРОВ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ
ТРИПТОФАНА
- Д.О. Толстель, А.Т. Глазков, Д.В. Конев, М.А. Воротынец** 342
ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА И МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ТОКОВ В БАТАРЕЕ МЭБ ПРОТОЧНОГО РЕДОКС-
АККУМУЛЯТОРА
- А.А. Ульянкина, А.Д. Царенко, Т.А. Молодцова, Н.В. Смирнова** 344
ФОТОЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (Zn, W,
V), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО
ИМПУЛЬСНОГО ТОКА
- В.Л. Филиппов, А.В. Руднев** 346
КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ ИЗ
ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
- В.Л. Филиппов, О.И. Зайцев, А.В. Черепанова, А.В. Руднев** 348
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ (СО)ОСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА И
ЛАНТАНА ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛФОСФАТА
- К.А. Харисова, Е.В. Алексеева, П.М. Корусенко, Е.В. Князев,
О.В. Левин** 350
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
- Ю.М. Артемкина, В.Ю. Дзюба, У.Н. Одинаев,
Н.В. Свириденкова, В.В. Щербаков** 352
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В
ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
- П.А. Юрова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев** 354
МЕМБРАНЫ МА 41, ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ОКСИДОМ ЦЕРИЯ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО
ОБЕССОЛИВАНИЯ

ПУБЛИКАЦИИ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИИ **356**

А.М. Адельянов, Е.А. Генералов, Вэнь Чжэнь, Л.В. Яковенко **357**
АНАЛИЗ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ СОБСТВЕННОЙ
ПРОВОДИМОСТИ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Д.В. Алексеев, Ю.Г. Матейшина **359**
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫМ
ДОПИРОВАНИЕМ НАНОАЛМАЗАМИ

М.А. Бешкарев, С.Е. Смирнов **361**
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА

А.А. Булычев **363**
ПОТОКИ ПРОТОНОВ И ИЗМЕНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
ХЛОРОПЛАСТОВ, АКТИВИРУЕМЫЕ ПРИ
ГИПЕРПОЛЯРИЗАЦИИ ПЛАЗМАЛЕММЫ В КЛЕТКАХ
ХАРОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

А.А. Булычев **364**
ЛОКАЛЬНЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СНАЧА
ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ИМПУЛЬСА СВЯЗАНЫ С
НЕРАВНОМЕРНЫМ СОСТАВОМ И ДИНАМИКОЙ ТЕЧЕНИЯ
ЦИТОПЛАЗМЫ

С.Д. Гриценко, М.М. Бурашникова **365**
ИМПЕДАНС ЗАРЯЖЕННОГО ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА
СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С ДОБАВКАМИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

В.И. Васильева, Э.М. Акберова, С.В. Добрыдень **367**
ЛАЗЕРНО-ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В РАСТВОРЕ НА МЕЖФАЗНОЙ
ГРАНИЦЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ МА-41

- В.И. Васильева, В.И. Заболоцкий, А.Р. Ачох, Э.М. Акберова, Д.В. Костылев, С.В. Добрыдень, М.П. Замолоцких*** **369**
 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН И МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА ИОНОВ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ МЕМБРАННОГО ДИСКА
- С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов, Л.Р. Загитова*** **371**
 ХИРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАПРОКСЕНА С ПОМОЩЬЮ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА
- И.В. Горончаровская, Р. Беспрозванная, А.К. Евсеев, А.Ю. Крюков, А.К. Шабанов, А.В. Десятов, С.С. Петриков*** **373**
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА НА ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ
- Н.Л. Гревцов*** **375**
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ
- А.К. Евсеев, И.В. Горончаровская, А.С. Липовая, А.К. Шабанов, О.В. Батищев, С.С. Петриков*** **377**
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИКАЦИНА
- Г.К. Зиятдинова, Г.Р. Габдрафикова*** **378**
 ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИ(ЭРИОХРОМ ЧЕРНЫМ Т)
- И.П. Дмитриевич, Пуцылов И.А.*** **380**
 ВЫСОКОМОЩНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ ФТОРУГЛЕРОДА

- А.М. Калинин, М.Ю. Маленков, В.В. Турыгин* 381
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ П-КСИЛОЛА
В СПИРТОВОЙ СРЕДЕ
- А.Д. Калмыкова, Г.К. Зиятдинова* 383
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ
ЭВГЕНОЛА В ЭФИРНЫХ МАСЛАХ
- А.Г. Кислый, С.А. Мареев, А.В. Клевцова, В.В. Гуляева,
Ю.Г. Прохоров, И.А. Мороз* 385
АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАСЫПНОГО АНОДА ИЗ
СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА
- Л.Г. Князева, А.В. Дорохов, Н.А. Курьято, В.А. Брыксина* 387
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАСЛЯНЫХ СОСТАВОВ ПО
ОТНОШЕНИЮ К МЕДИ
- Ю.П. Зайков, Ю.С. Мочалов, А.С. Холкина, В.А. Ковров* 389
ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОЯТ РБН
- Т.А. Кравченко* 391
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И
ДЕОКСИГЕНАЦИЯ ВОДЫ НА МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ
НАНОКОМПОЗИТАХ
- М.С. Кубанова, А.Б. Куриганова, Д.В. Чернышева, Н.В. Смирнова* 393
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА Pt/MO_x-C
КАТАЛИЗАТОРАХ
- И.И. Кузнецова, О.К. Лебедева, Д.Ю. Культин, Л.М. Кустов* 395
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СПЛАВА Co,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ
- К.М. Ляпишев, Е.Г. Останин, А.В. Иванченко, Н.А. Кононенко* 397
ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

- Р.М. Меншаратов, Д.Д. Спасов, Н.А Иванова, А.С. Семкина, А.А. Засыпкина, В.Н. Фатеев, С.А. Григорьев*** 398
УСТОЙЧИВЫЕ К ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕМПЕРАТУРАМ
ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ
- А.Р. Муллабаев, В.А. Ковров, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков*** 400
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ФУНКЦИИ ПЛАТИНОВОГО
ЭЛЕКТРОДА В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li₂O
- Ю.В. Назаркина, Е.В. Григорьева, И. Погорелов, Е.М. Еганова*** 402
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ
ВОЛЬФРАМА В ЯЧЕЙКЕ С ВРАЩАЮЩИМСЯ ДИСКОВЫМ
ЭЛЕКТРОДОМ НА МОРФОЛОГИЮ АНОДНОГО ОКСИДА
ВОЛЬФРАМА
- Е.М. Zueva, D.A. Tuzov, T.T. Zinkicheva, R.R. Nazmutdinov*** 403
STABILITY OF A Co(II)-POM MOLECULAR CATALYST IN
AQUEOUS SOLUTIONS: A MOLECULAR LEVEL INSIGHTS
- S.I. Nefedkin, V.D. Mikhnevich, Ya.V. Isaev, M.A. Klimova*** 405
ELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERTERS IN
DECENTRALIZED POWER SUPPLY SYSTEMS
- А.В. Никулин, М.М. Бурашникова, А.П. Кривенько*** 407
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-
АМИНОГИДРОХРОМЕН-3-КАРБОНИТРИЛОВ
- В.В. Гиль, М.В. Порожный, Е.Л. Пасечная, М.С. Ощепков*** 409
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕЙСТВИЯ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В
ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА
- Е.Л. Пасечная, К.А. Цыгурина, К.В. Солонченко, К.А. Кириченко, Н.Д. Письменская*** 411
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ ДЛЯ
КОНТРОЛЯ ОТРАВЛЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
ПОЛИФЕНОЛАМИ ПРИ ТАРТРАТНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ
КРАСНОГО ВИНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

- Т.В. Кукура, Е.И. Цыб, Н.Н. Петров*** 412
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИИ В СИСТЕМАХ
"ПОЛИМЕР-ИОНИТ/НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ПРОТИВОИОН
- И.В. Протасова, Е.В. Романюк, Н.В. Брысенкова*** 414
ИОНИЗАЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОБЕСЦИНКОВАННОГО Ni-Zn
ПОКРЫТИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЕАТ-ИОНА
- В.В. Сарапулова, В.В. Гуляева, М.А. Пономарь,
Н.Д. Письменская*** 416
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕМБРАН, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В
КАЧЕСТВЕ ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖЕК, ПРИ
КОНСТРУИРОВАНИИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОР
- Е.А. Соловьев, П.Я. Эндерс, Т.П. Султанов, С.Т. Минзанова,
К.В. Холин*** 418
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТАТА НАТРИЯ С
НИКЕЛЕМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КНСОЗ В РЕАКЦИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
- А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров*** 420
НУКЛЕАЦИОННАЯ КИНЕТИКА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ
ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ АММИАЧНО-ХЛОРИДНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА
- Т.А. Тураев, Д.В. Терин, М.М. Кардаш*** 422
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТОЙ СИСТЕМЫ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ НА СТРУКТУРУ
МЕМБРАН "ПОЛИКОН К" ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА
- В.В. Турыгин*** 424
ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 10 ЛЕТ
- N.V. Usoltseva, V.V. An*** 426
ON THE SCATTERING ABILITY OF THE ELECTROLYTE
AT ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF
COPPER AND ALUMINUM

- Р.В. Хасанова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын*** 428
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ БАРЬЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
ФТОРПОЛИМЕРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА
- Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович*** 430
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ
РЕАКЦИЙ НА СТАЛИ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ
- М.Ю. Чайка, В.В. Волков, Т.Е. Фертикова, Т.А. Кравченко,
В.А. Крысанов, Ю.А. Ковыгин, А.В. Денисенко*** 432
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА
МОДИФИЦИРОВАННОМ АНТРАХИНОНОМ
УГЛЕРОД/ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ
- A.B. Shein, V.I. Kichigin, V.V. Panteleeva, I.S. Polkovnikov*** 434
KINETICS AND MECHANISM OF HYDROGEN EVOLUTION ON
TRANSITION METAL SILICIDES
- I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein*** 435
ANODIC DISSOLUTION AND PASSIVATION OF Mn_5Si_3
ELECTRODE IN SULFURIC FLUORIDE-FREE AND FLUORIDE-
CONTAINING ELECTROLYTES
- Л.В. Шеина, Н.В. Шакирова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын*** 436
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СМЕСЯХ СУЛЬФОЛАН-
ЭТИЛИЗОБУТИЛСУЛЬФОН
- Е.Н. Шубина, В.П. Кашипарова, И.Ю. Жукова*** 438
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИЛОВ ИЗ
АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ
- П.Я. Эндерс, Е.А. Соловьев, Т.П. Султанов, С.Т. Минзанова,
К.В. Холин*** 440
МОДИФИКАЦИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА
КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Абакумов А.М.</i>	108
<i>Абатуров М.А.</i>	25
<i>Абдуллин Я.Р.</i>	104, 183, 307
<i>Абрамов А.Ю.</i>	64
<i>Абрамов И.А.</i>	27, 45, 60, 371
<i>Абрамова Е.Н.</i>	108
<i>Адельянов А.М.</i>	357
<i>Адилова С.С.</i>	184
<i>Акберова Э.М.</i>	367, 369
<i>Акимов С.А.</i>	208
<i>Алексеев Д.В.</i>	359
<i>Алексеева Е.В.</i>	39, 337, 350
<i>Алексеев А.А.</i>	121
<i>Алпатов С.С.</i>	186, 199
<i>Алтухова О.Л.</i>	328, 330
<i>Андреев В.Н.</i>	25
<i>Анищенко Д.В.</i>	29
<i>Антипов Е.В.</i>	6
<i>Антоненко Ю.Н.</i>	7, 136, 262
<i>Апель П.Ю.</i>	116
<i>Аракчеев А.В.</i>	187
<i>Артемкина Ю.М.</i>	247, 352
<i>Асмолов Е.С.</i>	150
<i>Астрова Е.В.</i>	123
<i>Афанасьев П.А.</i>	325
<i>Ачох А.Р.</i>	369
<i>Баймуратова Г.Р.</i>	31
<i>Барков А.Г.</i>	268
<i>Батищев О.В.</i>	208, 214, 226, 377
<i>Батырев К.К.</i>	189
<i>Бедова Е.В.</i>	68
<i>Белецкий Е.В.</i>	29, 144, 322
<i>Белянская И.А.</i>	52

<i>Беспрозванная Р.</i>	373
<i>Бешкарев М.А.</i>	361
<i>Бибик К.В.</i>	191
<i>Бондаренко В.П.</i>	212
<i>Бородин К.О.</i>	325
<i>Бочарникова М.Ю.</i>	33
<i>Бровкина М.А.</i>	293
<i>Брыксина В.А.</i>	387
<i>Брысенкова Н.В.</i>	193, 414
<i>Будникова Ю.Г.</i>	9
<i>Булычев А.А.</i>	363, 364
<i>Булышева Е.О.</i>	338
<i>Бурашникова М.М.</i>	365, 407
<i>Бутыльский Д.Ю.</i>	116
<i>Бушкова О.В.</i>	35, 80
<i>Быков В.И.</i>	195, 285
<i>Ваграмян Т.А.</i>	197
<i>Вакулин И.В.</i>	338
<i>Васильев А.С.</i>	197
<i>Васильев Ф.А.</i>	186, 199
<i>Васильева В.И.</i>	367, 369
<i>Вахрушева Д.М.</i>	108
<i>Введенский А.В.</i>	33, 52
<i>Вдовенков Ф.А.</i>	68
<i>Веденяпина М.Д.</i>	311
<i>Верновская В.И.</i>	214
<i>Вигдорович В.И.</i>	430
<i>Виноградова О.И.</i>	150
<i>Винюков А.В.</i>	14
<i>Волков А.И.</i>	39
<i>Волков В.В.</i>	432
<i>Волков М.А.</i>	164
<i>Воловик М.В.</i>	208
<i>Вольфович Ю.М.</i>	41
<i>Воронков Д.Е.</i>	64

<i>Воропаева Д.Ю.</i>	210
<i>Воротынцев М.А.</i>	10, 189, 216, 234, 316, 342
<i>Вэнь Чжэнь</i>	357
<i>Вялый И.Е.</i>	174
<i>Габдрафикова Г.Р.</i>	378
<i>Гаврилин И.М.</i>	43, 88, 212, 264
<i>Гаврилов С.А.</i>	212
<i>Гайнанова С.И.</i>	27, 45, 60, 371
<i>Галимзянов Р.Р.</i>	155
<i>Гарипов Д.Р.</i>	47
<i>Гафуров М.М.</i>	159
<i>Генералов Е.А.</i>	357
<i>Герасимова Е.В.</i>	14, 250
<i>Гиль В.В.</i>	409
<i>Гифер П.К.</i>	214
<i>Глазков А.Т.</i>	342
<i>Глухов А.А.</i>	35, 49
<i>Гнеденков А.С.</i>	78, 119, 162
<i>Гнеденков С.В.</i>	78, 119, 162, 174
<i>Гойда А.И.</i>	131
<i>Голубенко Д.В.</i>	16
<i>Голубятникова Л.Г.</i>	47
<i>Гончарова О.А.</i>	216
<i>Горбунова Ю.Г.</i>	187
<i>Гордеева Е.О.</i>	106
<i>Горобченко А.Д.</i>	218, 220
<i>Горончаровская И.В.</i>	373, 377
<i>Горьков К.В.</i>	14
<i>Гревцов Н.Л.</i>	212, 375
<i>Грибкова О.Л.</i>	50, 109, 243, 289
<i>Григорьев С.А.</i>	398
<i>Григорьева Е.В.</i>	402
<i>Гриценко С.Д.</i>	365
<i>Грушевская С.Н.</i>	33, 52
<i>Грязнова Т.В.</i>	9

<i>Гуляева В.В.</i>	97, 385, 416
<i>Гусс Е.В.</i>	62
<i>Гутерман В.Е.</i>	54, 121
<i>Данилкина О.П.</i>	134
<i>Дедюхин А.Е.</i>	115
<i>Дениева З.Г.</i>	208, 226
<i>Денисенко А.В.</i>	432
<i>Десятов А.В.</i>	373
<i>Дзюба В.Ю.</i>	247, 352
<i>Дмитриевич И.П.</i>	380
<i>Добровольский Ю.А.</i>	35
<i>Добрыдень С.В.</i>	367, 369
<i>Доленговский Е.Л.</i>	9
<i>Долматова А.Г.</i>	245
<i>Дорохов А.В.</i>	387
<i>Дровосеков А.Б.</i>	138, 184
<i>Дронов А.А.</i>	212
<i>Дускаев И.Ф.</i>	230
<i>Душик В.В.</i>	138, 320
<i>Евсеев А.К.</i>	373, 377
<i>Евтюгин Г.А.</i>	56, 131
<i>Еганова Е.М.</i>	101, 402
<i>Егоркин В.С.</i>	174
<i>Егорова Н.В.</i>	268
<i>Екимов Е.А.</i>	310
<i>Елисеев Ан.А.</i>	74
<i>Елисеев Ар.А.</i>	74
<i>Емец В.В.</i>	232
<i>Ермаков Ю.А.</i>	57, 226
<i>Ефимов О.Н.</i>	308
<i>Жукова И.Ю.</i>	438
<i>Жупанова А.С.</i>	58
<i>Журавлёв В.Д.</i>	80

<i>Заболоцкий В.И.</i>	95, 279, 369
<i>Загитова Л.Р.</i>	27, 45, 60, 371
<i>Задер П.А.</i>	234
<i>Зайков Ю.П.</i>	115, 132, 389, 400
<i>Зайцев О.И.</i>	348
<i>Замолоцких М.П.</i>	369
<i>Засыпкина А.А.</i>	398
<i>Зеленин П.Г.</i>	236
<i>Зильберг Р.А.</i>	338, 340
<i>Зиятдинова Г.К.</i>	58, 62, 378, 383
<i>Золотухина Е.В.</i>	14, 250
<i>Зотова Д.А.</i>	256
<i>Зыкова Д.Д.</i>	153, 237
<i>Зырянова З.Е.</i>	239
<i>Иванова Н.А.</i>	398
<i>Иванченко А.В.</i>	397
<i>Иевлев А.В.</i>	313
<i>Измоденова А.В.</i>	159
<i>Ильина Е.В.</i>	288
<i>Ильина С.И.</i>	195, 285
<i>Ионина А.М.</i>	66
<i>Исаев Я.В.</i>	113
<i>Истакова О.И.</i>	124
<i>Кабанова В.А.</i>	50, 243
<i>Казаринов И.А.</i>	64, 291
<i>Калиничева А.М.</i>	381
<i>Калинкина А.А.</i>	197
<i>Калитеевский Д.А.</i>	244
<i>Калмыкова А.Д.</i>	383
<i>Кальнин А.Ю.</i>	245
<i>Камалова Г.Б.</i>	47
<i>Карасева Е.В.</i>	66, 86, 142, 254, 428, 436
<i>Кардаш М.М.</i>	422

<i>Каримов К.Р.</i>	132
<i>Карначёва Г.П.</i>	308
<i>Карпуничкина И.А.</i>	247
<i>Карфидов Э.А.</i>	115
<i>Карякин А.А.</i>	74, 170
<i>Кашипарова В.П.</i>	438
<i>Кириченко К.А.</i>	411
<i>Кирсанов Р.С.</i>	136, 262
<i>Киселева Ю.А.</i>	64
<i>Кисленко С.А.</i>	82
<i>Кислый А.Г.</i>	97, 116, 385
<i>Клевцова А.В.</i>	97, 385
<i>Клейникова С.А.</i>	14, 250
<i>Климова М.А.</i>	113
<i>Князев Е.В.</i>	350
<i>Князева Л.Г.</i>	387
<i>Ковальчук Н.О.</i>	95
<i>Ковров В.А.</i>	389, 400
<i>Ковтушенко Е.В.</i>	88, 252, 274
<i>Ковыгин Ю.А.</i>	432
<i>Козадеров О.А.</i>	68, 70, 420
<i>Козадерова О.А.</i>	70
<i>Козицина А.Н.</i>	72
<i>Козмай А.Э.</i>	220
	47, 66, 86, 142, 254, 268, 428,
<i>Колосницын В.С.</i>	436
<i>Колосницын Д.В.</i>	66, 254, 268
<i>Комкова М.А.</i>	74
<i>Конев А.С.</i>	39
	10, 124, 189, 216, 234, 316, 318,
<i>Конев Д.В.</i>	342
<i>Кононенко Н.А.</i>	76, 256, 397
<i>Кононенко Я.И.</i>	78
<i>Константинова А.Н.</i>	153, 237
<i>Коржов А.Н.</i>	95
<i>Корусенко П.М.</i>	350

<i>Коришунова Г.А.</i>	262
<i>Костылев Д.В.</i>	369
<i>Котова Е.А.</i>	7, 136, 262
<i>Кочанова С.А.</i>	82
<i>Кошкина А.А.</i>	80
<i>Кравченко Т.А.</i>	391, 432
<i>Краевая О.А.</i>	31
<i>Красникова А.П.</i>	197
<i>Краснов В.С.</i>	262
<i>Крестинин А.В.</i>	82
<i>Кречетов И.С.</i>	155
<i>Кривенько А.П.</i>	407
<i>Кротова М.Д.</i>	310
<i>Крутских В.М.</i>	138
<i>Крысанов В.А.</i>	432
<i>Крюков А.Ю.</i>	373
<i>Кубанова М.С.</i>	393
<i>Кудряшова Ю.О.</i>	88, 264
<i>Кузин Ю.И.</i>	56
<i>Кузнецов В.В.</i>	164, 316
<i>Кузнецов М.Е.</i>	106
<i>Кузнецова А.В.</i>	115
<i>Кузнецова И.И.</i>	395
<i>Кузьмин С.М.</i>	84, 266, 303, 305
<i>Кузьмина Е.В.</i>	47, 66, 86, 254, 268
<i>Кукора Т.В.</i>	412
<i>Кулова Т.Л.</i>	88, 252, 264, 274
<i>Культин Д.Ю.</i>	395
<i>Курбатов Л.К.</i>	156
<i>Куриганова А.Б.</i>	393
<i>Курьято Н.А.</i>	387
<i>Кусманов С.А.</i>	328, 330
<i>Кустин Р.П.</i>	315, 322
<i>Кустов Л.М.</i>	395
<i>Кутенко Н.А.</i>	93, 276
<i>Куцыбала Д.С.</i>	187

<i>Кушнир С.Е.</i>	106
<i>Лебедева О.К.</i>	395
<i>Левин О.В.</i>	29, 39, 144, 245, 302, 315, 322, 350
<i>Леонтьев А.П.</i>	106
<i>Ли Г.В.</i>	123
<i>Ли С.А.</i>	252, 274
<i>Липовая А.С.</i>	377
<i>Логинов В.Я.</i>	195
<i>Лоза Н.В.</i>	93, 95, 276, 278
<i>Лоза С.А.</i>	95, 279
<i>Лоза Ю.С.</i>	278
<i>Лукьянов Д.А.</i>	302
<i>Лысков Н.В.</i>	106
<i>Лямзаев К.Г.</i>	262
<i>Ляпишев К.М.</i>	397
<i>Маланина А.Н.</i>	56
<i>Маленков М.Ю.</i>	381
<i>Малкин А.И.</i>	184
<i>Мареев С.А.</i>	97, 116, 218, 220, 385
<i>Мартынов А.Г.</i>	187
<i>Маслова В.В.</i>	285
<i>Маслоченко И.А.</i>	155
<i>Матейшина Ю.Г.</i>	287, 288, 334, 359
<i>Мельникова Е.И.</i>	289
<i>Меншарапов Р.М.</i>	398
<i>Мещерякова Е.Е.</i>	293
<i>Мещерякова М.О.</i>	291
<i>Милютин В.В.</i>	236
<i>Минзанова С.Т.</i>	418, 440
<i>Михневич В.Д.</i>	113
<i>Мишинкин В.Ю.</i>	47
<i>Мозговой Н.А.</i>	129
<i>Молодцова Т.А.</i>	295, 344

<i>Мороз И.А.</i>	97, 220, 385
<i>Мочалов С.Э.</i>	142
<i>Мочалов Ю.С.</i>	389
<i>Муллабаев А.Р.</i>	400
<i>Мухамедьянова А.А.</i>	307
<i>Мухаметдинов Ч.Р.</i>	340
<i>Назаркина Ю.В.</i>	101, 402
<i>Назаров С.Б.</i>	303
<i>Назыров М.И.</i>	104
<i>Напольский К.С.</i>	106, 176, 332
<i>Нащекин А.В.</i>	123
<i>Недолужко А.И.</i>	108
<i>Некрасов А.А.</i>	50, 109, 243, 289
<i>Немудрый А.П.</i>	111
<i>Нефедкин С.И.</i>	113
<i>Нефедова К.В.</i>	80
<i>Никитина В.Н.</i>	170
<i>Никитина Е.В.</i>	115
<i>Никоненко В.В.</i>	116, 218, 297
<i>Никоноров П.Г.</i>	64
<i>Никулин А.В.</i>	407
<i>Новикова С.А.</i>	210
<i>Новосёлова Ю.В.</i>	302
<i>Номеровский А.Д.</i>	119
<i>Одинаев У.Н.</i>	247, 352
<i>Озкан С.Ж.</i>	308
<i>Олискевич В.В.</i>	64
<i>Останин Е.Г.</i>	397
<i>Ощепков М.С.</i>	409
<i>Паперж К.О.</i>	121
<i>Парфеньева А.В.</i>	123
<i>Парфенюк В.И.</i>	84, 266, 303, 305
<i>Пасечная Е.Л.</i>	409, 411

<i>Перков А.С.</i>	328, 330
<i>Перфилова Ю.А.</i>	183, 307
<i>Петриков С.С.</i>	373, 377
<i>Петров В.А.</i>	308
<i>Петров Н.Н.</i>	412
<i>Петухова Э.А.</i>	124
<i>Пешкова М.А.</i>	313
<i>Писаревская Е.Ю.</i>	308
<i>Письменская Н.Д.</i>	218, 220, 411, 416
<i>Плесков Ю.В.</i>	310
<i>Плетнев М.А.</i>	127
<i>Погорелов И.</i>	402
<i>Подловченко Б.И.</i>	164
<i>Поляков М.В.</i>	311
<i>Поляков Н.А.</i>	184
<i>Пономарь М.А.</i>	297, 416
<i>Попов А.Г.</i>	129
<i>Порожный М.В.</i>	297, 409
<i>Порфирьева А.В.</i>	131
<i>Потапов А.М.</i>	132
<i>Похвищева Н.В.</i>	313
<i>Поярков А.А.</i>	74
<i>Протасова И.В.</i>	193, 414
<i>Прохоров Ю.Г.</i>	97, 385
<i>Птицын К.Г.</i>	156
<i>Пуцылов И.А.</i>	380
<i>Рабаданов К.Ш.</i>	159
<i>Равичев Л.В.</i>	195, 285
<i>Радько С.П.</i>	156
<i>Райков Г.А.</i>	285
<i>Ревина А.А.</i>	134
<i>Резницких О.Г.</i>	35, 80
<i>Родионова У.М.</i>	315
<i>Рокицкая Т.И.</i>	136
<i>Романова Н.В.</i>	316

<i>Романюк Е.В.</i>	414
<i>Романюк Н.А.</i>	95, 279
<i>Росляков И.В.</i>	106, 176
<i>Рубан А.</i>	124
<i>Рубан Е.А.</i>	138, 318
<i>Руднев А.В.</i>	346, 348
<i>Рулева В.Д.</i>	297
<i>Румянцев А.М.</i>	123
<i>Рустамов С.Д.</i>	104
<i>Рыбалкина О.А.</i>	218, 220
<i>Рыбалко М.В.</i>	76, 256
<i>Рыкалина У.С.</i>	320
<i>Саббатовский К.Г.</i>	116
<i>Саввина А.А.</i>	142
<i>Савельев Е.П.</i>	144
<i>Сарапулова В.В.</i>	416
<i>Сафонов В.А.</i>	146, 168
<i>Сафронова Е.Ю.</i>	210
<i>Свалова Т.С.</i>	72
<i>Светлова К.И.</i>	322
<i>Свириденкова Н.В.</i>	352
<i>Свиридова Л.Н.</i>	323
<i>Селектор С.Л.</i>	187
<i>Селиверстов К.Е.</i>	115
<i>Семенихин О.А.</i>	148, 186, 199
<i>Семилетов А.М.</i>	320
<i>Семкина А.С.</i>	398
<i>Сергеев А.В.</i>	325
<i>Сердюков Г.Д.</i>	326
<i>Силкин С.А.</i>	328, 330
<i>Силкина Е.Ф.</i>	150
<i>Синебрюхов С.Л.</i>	78, 119, 162, 174
<i>Сирота В.В.</i>	174
<i>Скрябина О.В.</i>	332
<i>Скундин А.М.</i>	88, 252, 264, 274, 311

<i>Смирнов С.Е.</i>	361
<i>Смирнова Н.В.</i>	151, 166, 295, 344, 393
<i>Соколов В.С.</i>	153
<i>Соколов Е.К.</i>	237
<i>Соловьев Е.А.</i>	418, 440
<i>Солонченко К.В.</i>	220, 411
<i>Сотничук С.В.</i>	106, 332
<i>Спасов Д.Д.</i>	398
<i>Стаханова С.В.</i>	155, 239
<i>Стебницкий И.А.</i>	287, 288, 334
<i>Стенина Е.В.</i>	323
<i>Стенина И.А.</i>	354
<i>Столяров В.С.</i>	332
<i>Суглобов С.Д.</i>	337
<i>Султанов Т.П.</i>	418, 440
<i>Супрун Е.В.</i>	156, 191, 230
<i>Сычева М.А.</i>	338, 340
<i>Тарасенко А.Б.</i>	82
<i>Тарасов М.В.</i>	9
<i>Ташкин В.Ю.</i>	153
<i>Тверской В.А.</i>	289
<i>Терес Ю.Б.</i>	338
<i>Терин Д.В.</i>	422
<i>Тесакова М.В.</i>	305
<i>Тимофеев С.В.</i>	76
<i>Тинаева А.Е.</i>	420
<i>Титов А.А.</i>	195
<i>Толстель Д.О.</i>	342
<i>Трошин П.А.</i>	31
<i>Тулибаева Г.З.</i>	31
<i>Тураев Т.А.</i>	422
<i>Турьгин В.В.</i>	381, 424
<i>Уваров Н.Ф.</i>	157, 159, 287, 334
<i>Укше А.Е.</i>	35, 49

<i>Улин В.П.</i>	123
<i>Улихин А.С.</i>	159
<i>Ульянкина А.А.</i>	295, 344
<i>Ульянов С.А.</i>	129
<i>Уродкова Е.К.</i>	237
<i>Урусова Н.В.</i>	35, 80
<i>Усенко А.А.</i>	124
<i>Ухина А.В.</i>	159
<i>Фалина И.В.</i>	76, 93, 276, 278, 293
<i>Фатеев В.Н.</i>	398
<i>Фертикова Т.Е.</i>	432
<i>Филимонова Ю.А.</i>	84, 266, 303
<i>Филиппов А.Н.</i>	160
<i>Филиппов В.Л.</i>	346, 348
<i>Филонина В.С.</i>	78, 162
<i>Фролов К.В.</i>	164
<i>Хайлова Л.С.</i>	136, 262
<i>Ханин Д.А.</i>	164
<i>Харисова К.А.</i>	350
<i>Харитонова Ю.В.</i>	153
<i>Харченко У.В.</i>	174
<i>Хасанова Р.В.</i>	428
<i>Хмелева С.А.</i>	156
<i>Холин К.В.</i>	418, 440
<i>Холкина А.С.</i>	389, 400
<i>Царенко А.Д.</i>	344
<i>Цыб Е.И.</i>	412
<i>Цыганкова Л.Е.</i>	430
<i>Цыгурина К.А.</i>	218, 220, 411
<i>Цымбаренко Д.М.</i>	176
<i>Чайка М.Ю.</i>	432
<i>Черенков П.Г.</i>	244

<i>Черпаха А.В.</i>	348
<i>Чернышева Д.В.</i>	166, 393
<i>Чернышова О.И.</i>	293
<i>Чоба М.А.</i>	146, 168
<i>Чубенко Е.Б.</i>	212
<i>Чуловская С.А.</i>	84, 266, 305
<i>Шабанов А.К.</i>	373, 377
<i>Шавокишина В.А.</i>	170
<i>Шакирова Н.В.</i>	436
<i>Шалимов Ю.Н.</i>	193
<i>Шеина Л.В.</i>	436
<i>Шелег Д.Д.</i>	174
<i>Шивцов Д.М.</i>	288
<i>Ширин Н.А.</i>	176
<i>Шкирская С.А.</i>	256
<i>Шубина Е.Н.</i>	438
<i>Щербаков В.В.</i>	247, 352
<i>Щербаков П.П.</i>	101
<i>Эндерс П.Я.</i>	418, 440
<i>Юрова П.А.</i>	354
<i>Юсупова А.Р.</i>	66, 86
<i>Яговкина М.А.</i>	123
<i>Якобсон О.Д.</i>	50, 109
<i>Яковенко Л.В.</i>	357
<i>Якупова Э.Н.</i>	62
<i>Якущенко И.К.</i>	31
<i>Яркаева Ю.А.</i>	104
<i>Ярмоленко О.В.</i>	31
<i>Ярославцев А.Б.</i>	16, 210, 354
<i>Ярославцева Т.В.</i>	35, 80

<i>Ableev A.N.</i>	89, 200, 272
<i>Adilova S.S.</i>	178
<i>Afonicheva P.K.</i>	89, 200, 272
<i>Akhmetova A.</i>	180
<i>Akimochkina G.V.</i>	140
<i>Alekseeva E.V.</i>	202
<i>An V.V.</i>	426
<i>Baikov Yu.M.</i>	30
<i>Behrends J.</i>	202
<i>Bobrysheva N.P.</i>	206
<i>Bronshtein M.D.</i>	102
<i>Budnikova Y.</i>	258
<i>Budnikova Yu.</i>	336
<i>Bukatin A.S.</i>	89, 200, 272
<i>Davydov A.D.</i>	37, 204, 222, 224
<i>Dery L.</i>	21
<i>Drozдов W.I.</i>	228
<i>Ehrenburg M.R.</i>	178
<i>Eliseeva S.N.</i>	206
<i>Evstrapov A.A.</i>	89, 200, 272
<i>Fadeeva N.P.</i>	140
<i>Fomenko E.V.</i>	140
<i>Glukhov D.V.</i>	102
<i>Glukhov V.M.</i>	178
<i>Gnidina I.V.</i>	37, 204, 222
<i>Isaev Ya.V.</i>	405
<i>Istakova Olga I.</i>	241, 242
<i>Ivanov Yu. D.</i>	200, 272, 89
<i>Jian-Feng Li</i>	20

<i>Jun Cai</i>	24
<i>Kabanova T.B.</i>	37, 204, 222, 224
<i>Kalinichev Andrey V.</i>	126
<i>Kamenskii M.A.</i>	206
<i>Kapitonov A.A.</i>	140
<i>Karibayev M.</i>	180
<i>Keresten V.M.</i>	99, 249
<i>Kharchenko I.A.</i>	140
<i>Kichigin V.I.</i>	434
<i>Klimova M.A.</i>	405
<i>Kochergin V.K.</i>	259, 261, 281, 283
<i>Komarova N.S.</i>	259, 261, 281, 283
<i>Konev D.V.</i>	270
<i>Konev Dmitry V.</i>	241, 242
<i>Kononov A.</i>	258, 336
<i>Kotkin A.S.</i>	259, 261, 281, 283
<i>Krivenko A.G.</i>	259, 261, 281, 283
<i>Kulikov I.</i>	202
<i>Kulova T.L.</i>	300
<i>Kurmaz S.V.</i>	270
<i>Kurmaz V.A.</i>	270
<i>Lebedev D. V.</i>	89, 200, 272
<i>Levin O.V.</i>	202
<i>Levitskiy O.A.</i>	91
<i>Li S.A.</i>	300
<i>Lukianov D.A.</i>	202
<i>Magdesieva T.V.</i>	91
<i>Mandler D.</i>	21
<i>Manzhos R.A.</i>	259, 261, 270, 281, 283
<i>Meng-Ke Zhang</i>	24
<i>Mentbayeva A.</i>	180
<i>Mikhelson K.N.</i>	99, 249
<i>Mikhnevich V.D.</i>	405

<i>Molodkina E.B.</i>	178
<i>Mozharov A.M.</i>	89, 272
<i>Mukhin I.S.</i>	89, 200, 272
<i>Myrzakhmetov B.</i>	180
<i>Napolskii K.S.</i>	172
<i>Nazmutdinov R.R.</i>	102, 403
<i>Nefedkin S.I.</i>	405
<i>Nizamoglu S.</i>	23, 182
<i>Novikov S.V.</i>	118, 299
<i>Novikova S.A.</i>	300
<i>Noyan A.A.</i>	172
<i>Osmolovskaya O.M.</i>	206
<i>Panjwani N.A.</i>	202
<i>Panteleeva V.V.</i>	434, 435
<i>Peshkova Maria A.</i>	126
<i>Pokhvishcheva Nadezhda V.</i>	126
<i>Polkovnikov I.S.</i>	434, 435
<i>Prihodchenko T.R.</i>	259, 281
<i>Rudnev A.V.</i>	178
<i>Ryzhkov I.I.</i>	140
<i>Sagi H.</i>	21
<i>Savchenko P.</i>	21
<i>Saveliev G.</i>	258, 336
<i>Scholz F.</i>	22
<i>Sen' V.D.</i>	270
<i>Sentyurin V.V.</i>	91
<i>Shashkov A.V.</i>	172
<i>Shein A.B.</i>	434, 435
<i>Shermukhamedov S.A.</i>	102
<i>Sidorov V.N.</i>	37, 204, 224
<i>Spallek D.</i>	202

<i>Strekalova S.</i>	258, 336
<i>Tuzov D.A.</i>	403
<i>Usoltseva N.V.</i>	426
<i>Vaulin N.V.</i>	89, 200, 272
<i>Vereshchagin A.A.</i>	202
<i>Vhanalkar S.A.</i>	23, 182
<i>Vlasov A.Yu.</i>	99
<i>Volgin V.M.</i>	37, 204, 222, 224
<i>Volkov F.S.</i>	206
<i>Vorobyov A.A.</i>	89, 272
<i>Voropaeva D.Yu.</i>	300
<i>Vorotyntsev Mikhail A.</i>	241, 242
<i>Voskanyan L.A.</i>	206
<i>Wei Chen</i>	24
<i>Y. Wang</i>	180
<i>Yan Xia Chen</i>	24
<i>Yaroslavtsev A.B.</i>	300
<i>Zelikovich D.</i>	21
<i>Zhen Wei</i>	24
<i>Zinkicheva T.T.</i>	102, 403
<i>Zlygostev A.</i>	258, 336
<i>Zueva E.M.</i>	102, 403

Научное издание

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ-2023»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Издано в авторской редакции и корректуре.

*Подготовка материалов:
Кулькова Т.А., Некрасов А.А., Некрасова Н.В.*

Формат 60x90/16. Бумага офсетная.
Тираж 16 экз. Заказ № 1742.
Подписано в печать 20.10.2023 г.

Отпечатано в ИФХЭ РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
<https://conference2023.frumkinsymp.ru/>