



XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД
ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

В 7 ТОМАХ

ТОМ 4

7 — 12.10.2024

Федеральная территория «Сириус»



XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

*Посвящённый 190-летию Д.И. Менделеева
и 300-летию основания Российской академии наук*

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Том 4

Сборник тезисов в 7 томах

7 –12 октября, 2024
Федеральная территория «Сириус», Россия

УДК 54+66
ББК 24+35
М501

М501 XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 4. — М.: ООО «Буки Веди», 2024. — 324 с. — ISBN 978-5-00202-668-5 (т. 4)

ISBN 978-5-00202-664-7

В сборнике представлены материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, которая проходит с привлечением ведущих экспертов на должном международном уровне.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

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

ISBN 978-5-00202-668-5 (т. 4)
ISBN 978-5-00202-664-7

© Авторы научных статей, 2024
© ООО «Буки Веди», 2024

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ



Красников Г.Я.

Президент Российской академии наук, Академик РАН



Фальков В.Н.

Министр науки и высшего образования РФ



Шмелева Е.В

Председатель Совета федеральной территории «Сириус», Руководитель Образовательного Фонда «Талант и успех»



Цивадзе А.Ю.

Президент РХО имени Д.И. Менделеева, Академик РАН

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

Алдошин С.М.

Академик РАН, Вице-президент РАН

Анаников В.П.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Белецкая И.П.

Академик РАН

Бухтияров В.И.

Академик РАН

Васильева Т.В.

Советник Министра просвещения Российской Федерации на общественных началах

Горбунова Ю.Г.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН, ученый секретарь Съезда

Григорович К.В.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Егоров М.П.

Академик РАН, Академик – секретарь ОХНМ РАН

Золотов Ю.А.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева

Иванов В.П.

Президент Российского союза химиков

Каблов Е.Н.

Академик РАН, Заместитель Президента РАН

Калмыков С.Н.

Академик РАН, Вице-президент РАН, заместитель сопредседателей

Ковальчук М.В.

Член-корреспондент РАН, Президент Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Кропачев Н.М.

Член-корреспондент РАН, Ректор Санкт-Петербургского государственного университета

Кузнецов Н.Т.

Академик РАН

Кукушкин В.Ю.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Леонтьев Л.И.

Академик РАН

Литвиненко В.С.

Ректор Санкт-Петербургского горного университета

Лысак В.И.

Академик РАН

Максимов А.Л.

Член-корреспондент РАН

Милёхин Ю.М.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Мухомеджан Ф.Р.

Директор фонда «Искусство, наука и спорт»

Мясоедов Б.Ф.

Академик РАН

Минкин В.И.

Академик РАН

Новаков И.А.

Академик РАН

Орыщенко А.С.

Член-корреспондент РАН

Панкин А.А.

Заместитель министра иностранных дел РФ

Панченко В.Я.

Академик РАН, вице-президент Российской академии наук

Пармон В.Н.

Академик РАН, вице-президент Российской академии наук, председатель Сибирского отделения РАН

Ремпель А.А.

Академик РАН

Рудской А.И.

Академик РАН, Председатель Санкт-Петербургского отделения РАН

Русанов А.И.

Академик РАН, Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева

Рыбников М.К.

Генеральный директор ПАО «ФосАгро»

Садовничий В.А.

Академик РАН, Ректор Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Секиринский Д.С.

Заместитель Министра науки и высшего образования Российской Федерации, заместитель сопредседателей

Сергиенко В.И.

Академик РАН

Синяшин О.Г.

Академик РАН, Заместитель академика-секретаря ОХНМ РАН

Сорокин П.Ю.

Заместитель министра энергетики Российской Федерации

Тарасова Н.П. Член-корреспондент РАН,

Вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева

Тетенькин Д.Д.

Заместитель министра природных ресурсов и экологии РФ

Трубников Г.В.

Академик РАН

Чарушин В.Н.

Академик РАН

Шевченко В.Я.

Академик РАН

Юрин М.Н.

Заместитель министра промышленности и торговли РФ



ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ



Цивадзе А.Ю.

Президент РХО имени
Д.И. Менделеева,
Академик РАН



Горбунова Ю.Г.

Академик РАН

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Алдошин С.М.

Академик РАН

Анаников В.П.

Академик РАН

Антипов Е.В.

Чл.-корр. РАН

Бачурин С.О.

Академик РАН

Донцова О.А.

Академик РАН

Бухтияров В.И.

Академик РАН

Егоров М.П.

Академик РАН

Ерёменко И.Л.

Академик РАН

Золотов Ю.А.

Академик РАН

Иванов В.К.

Чл.-корр. РАН

Калмыков С.Н.

Академик РАН

Леонтьев Л.И.

Академик РАН

Лысак В.И.

Академик РАН

Музафаров А.М.

Академик РАН

Мясоедов Б.Ф.

Академик РАН

Пономаренко С. А.

Чл.-корр. РАН

Трифонов А.А.

Чл.-корр. РАН

Хохлов А.Р.

Академик РАН

Чарушин В.Н.

Академик РАН



МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ



Панченко В.Я.

Вице-президент РАН,
Академик РАН



Цивадзе Н.А.

ЧЛЕНЫ МЕЖДУНАРОДНОГО КОМИТЕТА

Нифантьев Н.Э.

Член-корреспондент РАН (Россия)

Тарасова Н.П.

Член-корреспондент РАН (Россия)

Трифонов А.А.

Член-корреспондент РАН (Россия)

Сагонян А.С.

Академик НАН Республики Армения
(Армения)

Журинов М.Ж.

Академик НАН Республики Казахстан
(Казахстан)

Четто Крамиш А.М.

Мексика

Ньюконг Т.

Южная Африка

Коронадо Е.

Испания

Мёллер М.

Германия

Ганеш К.

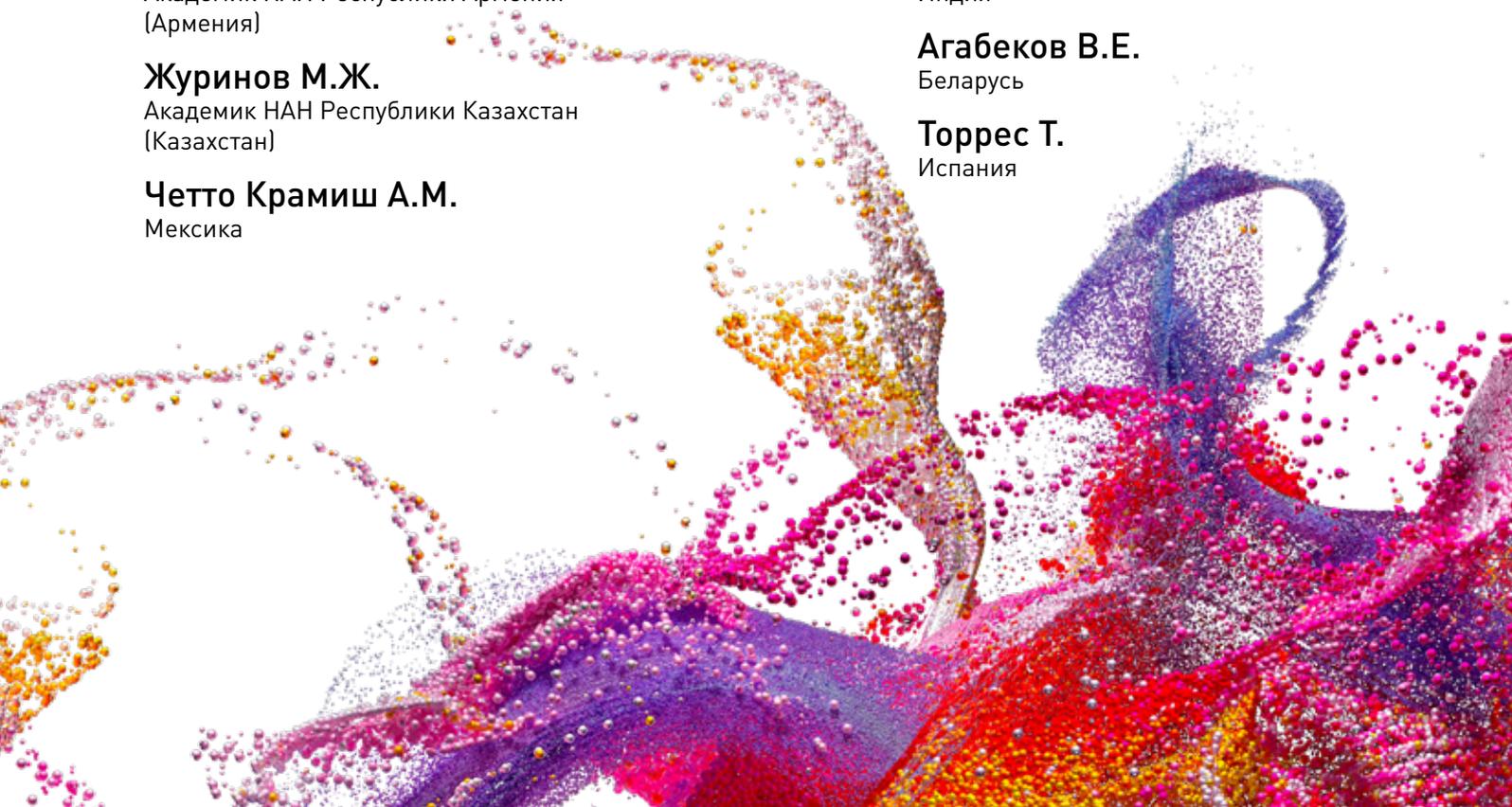
Индия

Агабеков В.Е.

Беларусь

Торрес Т.

Испания



ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ

ОРГАНИЗАТОРЫ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ
ТЕРРИТОРИЯ
«СИРИУС»



XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПРОВОДИТСЯ
ПОД ЭГИДОЙ МЕЖДУНАРОДНОГО СОЮЗА ПО
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ
(IUPAC)



КЛЮЧЕВОЙ ПАРТНЕР



ИСКУССТВО
НАУКА И СПОРТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР



ЗОЛОТОЙ СПОНСОР



БРОНЗОВЫЕ СПОНСОРЫ



РУСАТОМ
МЕТАЛЛТЕХ
РОСАТОМ



НАУКА
И ИННОВАЦИИ
РОСАТОМ



ГИРЕДМЕТ
РОСАТОМ

СПОНСОРЫ И УЧАСТНИКИ



АКСЕЛЬФАРМ



ЭКСПОНЕНТЫ



СПОНСОР



ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



СОДЕРЖАНИЕ

СИМПОЗИУМ ПО ХРОМАТОГРАФИИ 11

Ключевые доклады	12
Приглашенные доклады	16
Устные доклады	28
Постерные доклады	57

11-И МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФРУМКИНСКИЙ

СИМПОЗИУМ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ 83

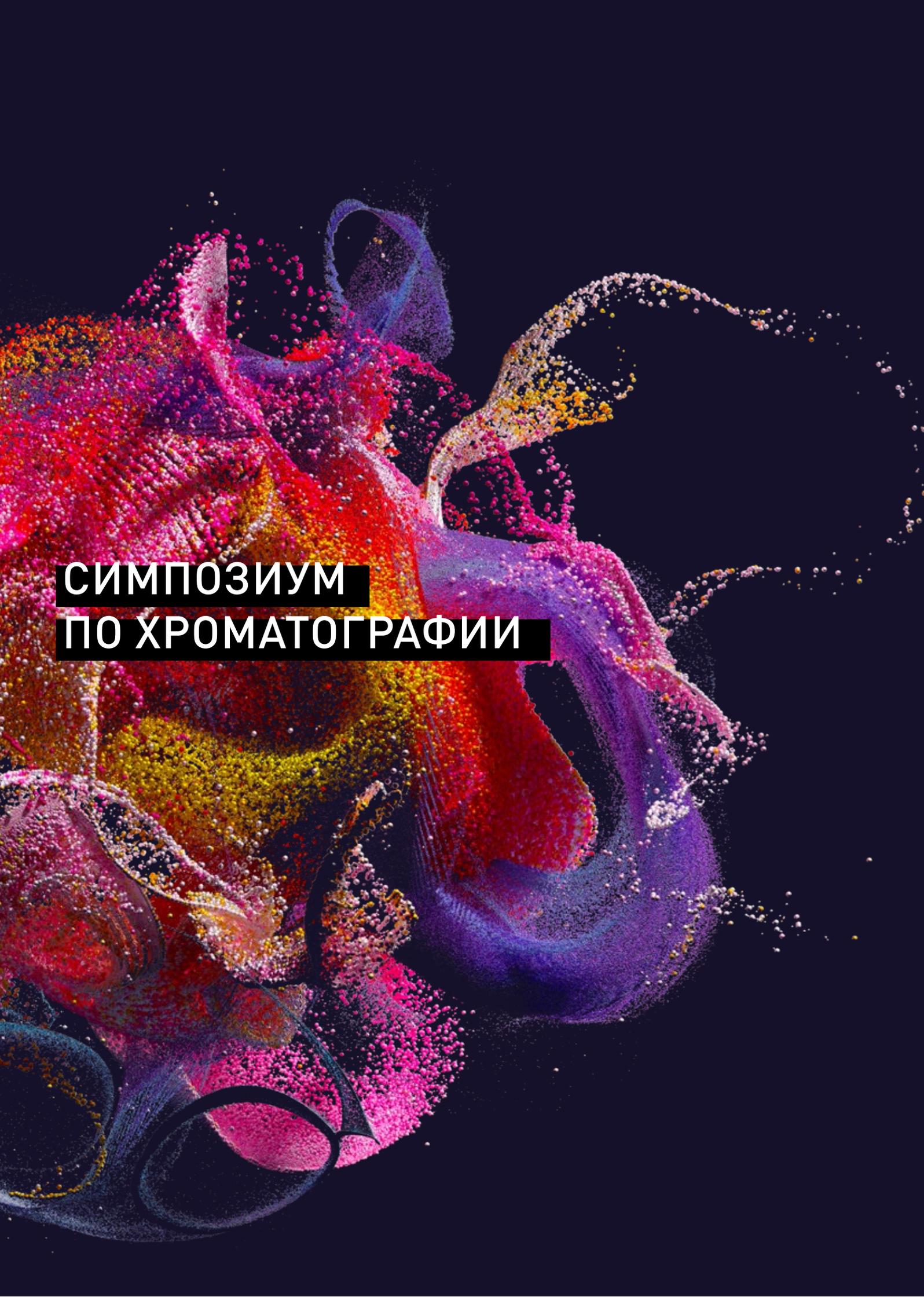
Приглашенные доклады	84
Устные доклады	101
Постерные доклады	157

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

ЭНЕРГИИ В ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ

СИСТЕМАХ 232

Ключевые доклады	233
Приглашенные доклады	237
Устные доклады	251
Постерные доклады	276

An abstract, colorful particle simulation on a black background. The particles form swirling, ribbon-like structures in shades of pink, red, orange, yellow, and purple. The overall effect is dynamic and energetic, resembling a complex molecular or fluid simulation.

**СИМПОЗИУМ
ПО ХРОМАТОГРАФИИ**

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Йохим Вайс, Ph.D., D.Sc.

*Leopold-Franzens University, Institute of Analytical Chemistry and Radiochemistry,
Innrain 80-82, 6020 Innsbruck, Austria,
e-mail: joachim.65527@web.de*

Ионная хроматография (ИХ) была предложена в 1975 году Х. Смоллом и др. В своих самых ранних вариантах применения метод ИХ был сосредоточен главным образом на определении неорганических анионов и катионов. За последние почти пятьдесят лет ИХ претерпела колоссальные изменения. Хотя разделение ионов с помощью ионообменной хроматографии преобладает, другие варианты жидкостной хроматографии, такие как ион-эксклюзионная хроматография, ОФ жидкостная хроматография в режиме подавления ионов и даже гидрофильная (HILIC) и мультимодальная (mixed-mode) жидкостная хроматография также используются для разделения ионов в настоящее время. Таким образом, определение термина ионная хроматография стало намного шире с годами, представляя всеобъемлющий термин для всех методов ВЭЖХ, которые служат для разделения и обнаружения ионных и ионизируемых соединений. Сегодня метод ионной хроматографии полностью сформировался и широко принят международными регулирующими органами.

За последние десятилетия в ионной хроматографии произошел ряд захватывающих событий, которые еще больше укрепили этот аналитический метод. Особое значение имеет прогресс в разработке неподвижных фаз с конденсационными полимерами с гиперразветвленной структурой, разработанными для анионообменной хроматографии, и катионообменников для разделения аминов. В целом, мы наблюдаем развитие в разработке неподвижных фаз с улучшенной селективностью и хроматографической эффективностью. Что касается подвижных фаз, электролитическая генерация элюента (RFIC™) хорошо зарекомендовала себя как альтернатива приготовленным вручную элюентам. RFIC не только облегчает использование методов градиентного элюирования в ионной хроматографии, но также предоставляет пользователю более воспроизводимые данные. Наряду с технологией RFIC, гидроксидные элюенты, которые особенно полезны для градиентного разделения в анионообменной хроматографии, все чаще заменяют классические карбонатные/бикарбонатные элюенты, традиционно используемые до сих пор. В отличие от карбонатных/бикарбонатных элюентов, которые используются для относительно простых приложений с изократическим элюированием, с гидроксидными элюентами достигается более высокая чувствительность. Этот тренд поддерживается разработками гидроксид-селективных неподвижных фаз для анионообменной хроматографии.

Кондуктометрическое детектирование в сочетании с устройствами для подавления сигнала представляет собой самую универсальную и высокоразвитую на сегодняшний момент систему для большинства приложений метода. Периодически регенерируемые колоночные подавители с сорбентом, используемые в начале развития ИХ, были заменены постоянно регенерируемыми устройствами на основе мембран для химического и электролитического подавления. В дополнение к кондуктометрическому сегодня используется спектрофотометрическое детектирование для ионов, поглощающих в УФ-диапазоне, или в сочетании с послеклоночной дериватизацией – для ряда классов соединений, таких как оксигалогениды, аминокполикарбоновые кислоты, аминокполифосфоновые кислоты и др., а также амперометрия. Особый прогресс был достигнут в амперометрическом детектировании с использованием импульсной амперометрии для определения углеводов и родственных соединений, а также интегрированной импульсной амперометрии для определения аминокислот и серосодержащих соединений.

Текущие и будущие тенденции в развитии ИХ включают внедрение ионообменных материалов с меньшим размером частиц вплоть до 4 мкм, что позволяет ускорить ИХ разделение или повысить разрешение. Этот путь подобен тому, что используется в традиционной ВЭЖХ с переходом на ультра-ВЭЖХ. Однако в ионной хроматографии использование частиц меньшего размера и колонок малых форматов имеет ограничение из-за пределов устойчивости к давлению в системе неметаллических компонентов жидкостного тракта ИХ приборов. Всё большее число приложений метода основано на сочетаниях ионной хроматографии с ICP-OES, ICP-MS

и ESI-MS. Преимущество сочетания ICP с ИХ дает возможность разделять и определять металлы с различными степенями окисления. Аналитический интерес в этом случае основан на том факте, что степень окисления элемента определяет его токсичность, поведение в окружающей среде и биологические эффекты. Сочетание ИХ с ESI-MS предоставляет аналитику масс-спектральную информацию. Сложные приложения, как определение загрязнителей типа галогенуксусные кислоты, бромат и перхлорат в воде при следовых уровнях с помощью ИХ с ESI-MS/MS или идентификация и количественное определение полярных пестицидов путем сочетания ИХ с MS высокого разрешения ясно демонстрируют преимущества дополнения ИХ возможностями масс-спектрометрии для достижения требуемой чувствительности и специфичности.

Таким образом, ионная хроматография стала почти незаменимым инструментом для определения низкомолекулярных и высокомолекулярных неорганических и органических анионов и катионов.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ХИРАЛЬНОМУ КАПИЛЛЯРНОМУ ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

Карцова Л.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр. 26, Петродворец, Санкт-Петербург, Россия
e-mail kartsova@gmail.com*

Легкость варьирования условий электрофоретического разделения и возможность использования большого разнообразия хиральных селекторов делают метод капиллярного электрофореза (КЭ) перспективной альтернативой высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения рацемических лекарственных средств вследствие легкости варьирования условий электрофоретического разделения. В докладе обобщены основные направления развития электрофоретических методов для энантиомерного анализа биологически активных соединений, включающие использование различных модификаторов стенок кварцевого капилляра и фонового электролита (циклодекстрины, наночастицы, ионные жидкости и др.), формирование многослойных покрытий, объединение энантиомерного анализа с он-лайн дериватизацией и концентрированием аналитов. Одним из неотъемлемых преимуществ КЭ является возможность регулировать селективность разделения аналитов на основе нескольких равновесий и электрокинетических параметров путем введения различных добавок в состав фонового электролита. Один и тот же хиральный селектор в зависимости от того, где он сосредоточен, может вызвать неодинаковый порядок элюирования двух энантиомеров. Добавление хирального селектора непосредственно в фоновый электролит в режиме электрокинетической хроматографии обеспечивает достаточно высокую гибкость хирального КЭ. Для обеспечения селективности разделения существенно, что энантиомер и его комплекс с хиральным селектором имеют разные электрофоретические подвижности.

Новые перспективы открываются при использовании мультислойных покрытий стенок кварцевого капилляра. Интересным и нетривиальным является создание хиральных полиэлектролитных мультислойных покрытий на внутренних стенках кварцевого капилляра. В качестве первичного взаимодействия между энантиомером и хиральным селектором выступает в этих случаях электростатическое притяжение противоположно заряженных групп. Аддукт двух противоположно заряженных ионов можно рассматривать как ионную пару, в которой при возникновении дополнительных контактов возможно взаимное распознавание конфигурации партнеров. При выборе соответствующего значения pH фонового электролита взаимодействие ионов аналита с хиральным селектором может быть усилено. Сочетание в одном аналитическом цикле онлайн концентрирования с введением в молекулы определяемых аналитов хромофорных групп (т.н. внутрикапиллярная химическая дериватизация) в методе КЭ успешно зарекомендовал себя для экспрессного энантиоселективного анализа метаболитов в биологических образцах. Наряду с увеличением чувствительности детектирования стадия дериватизации позволяет регулировать селективность, изменять гидрофобность в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии, превращать энантиомеры в диастереомеры с последующим их разделением в ахиральной среде. Подобная методология получила название *single-step SPCD-CE (sample preconcentration with chemical derivatization)*.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No 24-13-00378).

РОССИЙСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Шпигун О.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы д.3, с. 1.
shpiguno@yandex.ru*

Хроматография наряду со спектроскопией является наиболее востребованным и активно развивающимся аналитическим методом. Хорошо известно, что основоположником мировой хроматографии является русский ученый М.С. Цвет (1903 год). С момента создания российская хроматография занимает достойное место в мировой науке. Всем известны хроматографические работы Н.А. Измайлова, М.С. Шрайбера, В.А. Даванкова, А. Макарова и других российских ученых. Наиболее активные центры развития хроматографии находятся в Москве, Санкт-Петербурге, Воронеже, Самаре, Новосибирске, Краснодаре, Архангельске и ряде других городов. В этих центрах проводятся серьезные научные исследования, направленные на решение важных фундаментальных и прикладных проблем, готовятся высококвалифицированные молодые кадры.

Для координации исследований в области хроматографии на базе Научных советов РАН по аналитической и физической химии в 2023 году была создана Объединенная комиссия по хроматографии. Наиболее важными в своей работе комиссия считает следующие задачи:

- активизация российского хроматографического приборостроения;
- увеличение количества учебных центров подготовки специалистов в области хроматографии;
- восстановление научной специальности «Хроматография и хроматографические приборы»;
- активное привлечение молодых ученых к решению задач российской хроматографии;
- создание специализированных хроматографических центров для решения задач важнейших отраслей российской экономики.

Комиссия надеется, что в ближайшие годы эти задачи будут успешно решены.

РОЛЬ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В РАЗРАБОТКЕ И ВНЕДРЕНИИ ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РЕАНИМАТОЛОГИИ

Белобородова Н.В.

*Федеральный научно-клинический центр реаниматологии и реабилитологии.
Москва, 107031, ул. Петровка, 25, стр.2.
e-mail: nvbeloborodova@yandex.ru*

Возможности современного хромато-масс-спектрометрического оборудования позволяют преодолевать сложные проблемы определения низкомолекулярных соединений в образцах клинического материала, имеющих сложный состав, таких как сыворотка крови, спинно-мозговая жидкость и др. Благодаря ГХ-МС и ВЭЖХ-МС разработаны и валидированы точные методы измерения ряда метаболитов микробного происхождения, в частности, производных ароматических аминокислот, которые содержатся в биологических жидкостях в очень низких концентрациях (мкмоль/л или нг/л). Показано, что динамика концентраций этих метаболитов напрямую связана с частотой осложнений и риском летального исхода в реаниматологии, причем их значимость существенно превосходит всех известных ранее биомаркеров. Сегодня для объективной оценки эффективности тех или иных жизнеспасующих лечебных технологий или новых лекарственных препаратов на первое место выходит мониторинг диагностически значимых метаболитов на основе методов ГХ-МС и/или ВЭЖХ-МС. Перспективность их внедрения и новые возможности для выживания пациентов самого высокого риска трудно переоценить.

Литература

1. Паутова А.К., Бурнакова Н.А., Белобородова Н.В., Ревельский А.И. Совместное определение ароматических, летучих жирных и дикарбоновых кислот в сыворотке крови и спинномозговой жидкости методом газовой хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. – 2023. – Том 20. – № 1. – С. 5-17
2. Sobolev PD, Burnakova NA, Beloborodova NV, Revelsky AI, Pautova AK. Analysis of 4-Hydroxyphenyllactic Acid and Other Diagnostically Important Metabolites of α -Amino Acids in Human Blood Serum Using a Validated and Sensitive Ultra-High-Pressure Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method. *Metabolites*. 2023 Nov 3;13(11):1128. doi: 10.3390/metabo13111128.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ В АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Гуськов В.Ю., Белоногов Э.В., Утеева Ж.Д.

*Уфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди 32
e-mail: guscov@mail.ru*

Задача разделения энантиомеров в условиях хроматографии остаётся актуальной по причине недостаточной энантиоселективности хиральных неподвижных фаз, особенно при высоких концентрациях разделяемых веществ. При этом потенциал роста применимости хиральных селекторов на основе молекулярной хиральности в хроматографии практически исчерпан. Поэтому актуален поиск новых энантиоселективных материалов, основанных на новых подходах к хиральному распознаванию. Существуют материалы, которые не обладают асимметрическим атомом углерода, но проявляют супрамолекулярную хиральность. Однако такие материалы не получили распространение в адсорбции и хроматографии. Причиной тому служит отсутствие достаточных сведений о механизме разделения энантиомеров.

В качестве материалов, обладающих супрамолекулярной хиральностью, могут служить непористые энантиоморфные кристаллы (кварца, ретгерсита, цитозина и пр.), цеолитоподобные пористые структуры, а также различные MOFы. На основе существенного объёма накопленных данных, были сделаны следующие выводы о возможностях хирального распознавания на таких материалах. Установлено, что для проявления энантиоселективности адсорбция должна быть локализованной. Также, концентрация молекул адсорбата на поверхности кристаллов должна быть достаточной для формирования упорядоченного слоя молекул энантиомера. При формировании второго слоя адсорбата энантиоселективность не наблюдается. Хиральное распознавание происходит не к отдельной молекуле адсорбата, а к объекту схожего размера – слою локализовано адсорбированных молекул.

Разработанные адсорбенты были применены для разделения оптических изомеров в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии. Показано, что в жидкостной хроматографии разделения сопровождаются меньшим размыванием и большей энантиоселективностью по причине большей стабильности адсорбционного слоя. В условиях нф-ВЭЖХ успешно проведён анализ энантиомерного состава ряда продуктов тонкого органического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-00119.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ И РАСЧЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В «МОНОМЕРНОЙ» ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Дейнека В.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
институт фармации, химии и биологии.
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85,
e-mail: deineka@bsu.edu.ru*

Единственный измеряемый параметр в ВЭЖХ – время удерживания, - не удобен для характеристики удерживания сорбатов, поскольку он зависит от размеров хроматографической колонки и скорости подачи подвижной фазы для выбранных составов подвижной фазы и температуры разделения. Кроме того, этот параметр не применим для дальнейших расчетов, так как он включает «мертвое время» колонки. Поэтому в химическом эксперименте измеряют еще и «мертвое время», например, по удерживанию не сорбируемого вещества и рассчитывают фактор удерживания, его десятичный или натуральный логарифм для последующих расчетов.

Однако в серии исследований последних лет было показано, что фактор удерживания может зависеть от скорости подачи подвижной фазы, поскольку эта характеристика определяет давление на входе в колонку. При этом существует несколько теоретически обоснованных причин такой зависимости при высоких давлениях (сотни бар) для молекул небольшого размера, и понятна такая зависимость для макромолекул, склонных к индуцированным давлением конформационным переходам.

В работах, выполненных в нашей лаборатории, было установлено, что удерживание антоцианов заметно зависит от давления, тогда как для бетацианинов такой зависимости не обнаружено. Два указанных типа гликозидов по экспериментальным данным различаются по механизмам удерживания: антоцианы (гликозиды антоцианидинов) удерживаются по поплавочному механизму, проникая в привитую фазу, а бетацианины (гликозиды беталаинов) удерживаются по адсорбционному механизму. Поэтому было высказано предположение, что зависимость удерживания сорбатов от давления (при относительно низких давлениях – до 200 бар) зависит от их строения и от механизма удерживания.

В серии последующих исследований было установлено, что если сорбат удерживается по адсорбционному механизму, то его удерживание не зависит от давления. При этом удерживание сорбатов с алкильными группами не зависит от давления благодаря специфике строения привитой обращенной фазы и зависимость удерживания от давления возрастает по мере роста доли адсорбционного механизма в удерживании.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕРМИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зенкевич И.Г., Корнилова Т.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский просп., 26, С-Петербург 198504, Россия,
e-mail: izenkevich@yandex.ru

Термическая нестабильность аналитов является одним из главных ограничений хроматографических методов разделения. В газовой хроматографии ее основными причинами являются термическое разложение аналитов, либо их взаимодействие с другими компонентами проб. Возможность протекания таких процессов необходимо учитывать, например, для продуктов свободнорадикального хлорирования углеводородов.

Вариации абсолютных площадей хроматографических пиков не могут быть критерием контроля разложения нестабильных аналитов из-за дискриминации состава проб при их дозировании с делением потока. Однако рассмотрение отношений их площадей пиков таких компонентов к площадям пиков термически стабильных веществ позволило выявить, что они подчиняется закономерностям так наз. логистической регрессии¹:

$$y = \frac{a}{1+b \exp(-kx)} + c \quad \lim_{x \rightarrow 0} y = \frac{a}{1+b} + c, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} y = c \text{ при } k < 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} y = a + c \text{ при } k > 0.$$

Аппроксимация результатов анализа с использованием такой регрессии позволяет вычислять «предельные» значения площадей ($T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$), не искаженные термическим разложением компонентов или их образованием из других.

Образование α -метилстирола в результате термического разложения (1-метил-1-хлорэтил)бензола:

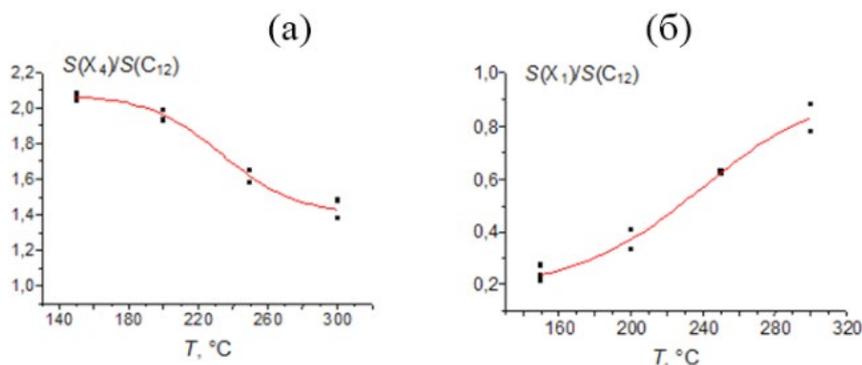
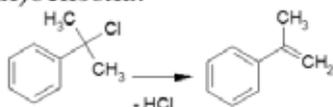


Рисунок 1. Графики логистической аппроксимации зависимостей отношений площадей газохроматографических пиков (1-метил-1-хлорэтил)бензола [$S(X_4)$] и 1-метилэтилбензола [$S(X_1)$] к площади пика C_{12} от температуры испарителя газового хроматографа.

- а) Верхний (левый) предел [$\lim(S_{\text{отн}})_{\text{L}}$] = 2.08 ± 0.04 , нижний (правый) [$\lim(S_{\text{отн}})_{\text{R}}$] = 1.40 ± 0.05 ;
б) Нижний (левый) предел [$\lim(S_{\text{отн}})_{\text{L}}$] = 0.18 ± 0.08 , верхний (правый) [$\lim(S_{\text{отн}})_{\text{R}}$] = 0.94 ± 0.14 .

Деление потока 10 : 1.

Литература

1. Зенкевич И.Г., Morocho Zambrano D.S. *Аналитика и контроль*. 2024, **28**, 27.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ИСПРАВЛЕННОГО ОБЪЕМА УДЕРЖИВАНИЯ - ВОЗМОЖНОЕ РЕШЕНИЕ ИЗВЕСТНОЙ ПРОБЛЕМЫ

Курганов А.А., Канатьева А.Ю.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, пр. Ленина, 29, Россия
e-mail: kurganov@ips.ac.ru*

Недавно опубликованные в Journal of Chromatography статьи Kondor и др.¹ и Sygusch и др.² вновь привлекли внимание хроматографов к вопросу о правильном представлении исправленного объема удерживания V_R° , что возвращает нас к интенсивной дискуссии о физическом значении объема удерживания, состоявшейся на страницах «Chromatographia» более 20 лет назад³. Действующая рекомендация ИЮПАК⁴ не предусматривает никакой другой температурной коррекции, кроме приведения температуры, при которой измеряется объем удерживания, к температуре колонки. Однако, стремясь обеспечить стандартные условия для сравнения результатов, Литтлвуд и др.⁵ предложили приводить значения исправленных объемов удерживания V_R° , к стандартной температуре 0°C. Хотя термодинамическая несогласованность такой «стандартизации» была отмечена в ходе вышеупомянутого обсуждения и недавно еще раз подтверждена экспериментальными измерениями¹, она по-прежнему остается широко используемым методом «стандартизации» результатов в ИГХ. Причину популярности такой «стандартизации», реализуемой с использованием газовых законов, можно увидеть в том, что рекомендация IUPAC рассматривает скорректированный объем удерживания как объем газа, измеренный при строго определенных давлении и температуре. В то же время эта же рекомендация ИЮПАК⁴ подчеркивает, что исправленный объем удерживания не зависит от давления, и это прямо противоречит его газообразной природе: ведь газ, объем которого не зависит от давления, в природе не существует. Сжимаемость является неотъемлемым свойством газов. Природу скорректированного удерживаемого объема можно понять, если рассмотреть две хроматографические системы, для которых были найдены аналитические решения массбалансовых уравнений. Первую систему можно рассматривать как идеальную хроматографическую систему с несжимаемой подвижной фазой⁶. В такой системе объем удерживаемого аналита V_R^* прямо пропорционален константе распределения аналита между подвижной и неподвижной фазами:

$$V_R^* = V_M + V_S \times K, \text{ где } V_M \text{ и } V_S - \text{объем подвижной и стационарной фаз соответственно.} \quad (1)$$

Вторая система удовлетворяет всем требованиям предыдущей идеальной системы, но использует сжимаемую подвижную фазу⁷. Для такой системы константа распределения K коррелирует не с измеренным объемом удерживания V_R , а с исправленным объемом удерживания V_R° :

$$V_R^{\circ} = V_M + V_S \times K \quad (2)$$

Правые части уравнений 1 и 2 идентичны и, соответственно, равны и левые, т.е. $V_R^* = V_R^{\circ} = V_R \times j_3^2$.

Таким образом, коэффициент сжимаемости Джеймса-Мартина j_3^2 позволяет перейти от фактически измеренного удерживаемого объема сжимаемой подвижной фазы V_R к удерживающему объему несжимаемой подвижной фазы в идеальной хроматографической системе и, соответственно, к нахождению термодинамических параметров. Подвижная фаза в идеальной системе GC не сжимаема, и к ней не применимы никакие газовые законы. Соответственно, они также неприменимы и к исправленному объему удерживания. К сожалению, это свойство исправленного объема удерживания очень часто игнорировалось, что делает необходимым внесение уточнений и исправлений в результаты, полученные с использованием «стандартизированных» исправленных объемов.

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.
e-mail: vmilyutin@mail.ru*

В настоящее время сорбционные и хроматографические методы широко используются для выделения и разделения различных радиоактивных элементов, а также для очистки жидких радиоактивных отходов.

Так, сорбционная технология с использованием ферроцианидного сорбента ФС-10 с середины 80-ых годов XX века используется для выделения цезия-137 из растворов от переработки облученного ядерного топлива на ФГУП «ПО «Маяк». К настоящему времени получено около двух миллионов кюри ^{137}Cs в виде солей цезия высокой степени чистоты для получения источников ионизирующего излучения.

Метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) используется для выделения и разделения радиоактивных редкоземельных и трансплутониевых элементов. С использованием метода ВКХ были разработаны и внедрены на практике технологии получения весовых количеств высокочистых изотопов америция, кюрия, прометия, самария и др. для использования их в источниках ионизирующего излучения, для получения дальних трансплутониевых элементов, а также для проведения фундаментальных исследований в ядерной физике. Метод ВКХ успешно использован для получения высокочистых изотопов лютеция и тербия для использования их в качестве радиофармпрепаратов.

Сорбционные методы используются также для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности, представляющих высокую экологическую опасность. На основании изучения сорбционно-селективных характеристик широкого круга сорбционных материалов разработаны технологии переработки ЖРО различных предприятий атомной отрасли.

Таким образом, фундаментальные исследования сорбционных и хроматографических методов выделения и разделения различных радиоактивных элементов позволили решить ряд важных практических задач, имеющих важное значение для развития промышленности и обеспечения обороноспособности России.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОЛОГОВ

Нестеренко П.Н.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3,
e-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru*

Органические соединения, в первую очередь, меченые изотопами водорода (дейтерий и тритий), имеют огромное практическое значение в различных научных исследованиях, включая изучение механизма различных сложных химических реакций, идентификации продуктов каталитических превращений, фармакокинетики и медицинской химии, разнообразных кинетических эффектов в биохимии, применение в аналитической химии в качестве практически идеального внутреннего стандарта и для метода изотопного разбавления в масс-спектрометрии и многих других областях науки и техники. Соответственно, эффективность использования меченых изотопами водорода соединений связана с чистотой используемых препаратов и возможностью их простого селективного разделения и препаративного выделения.

Для решения этой важной и актуальной задачи необходима разработка новых подходов разделения и выделения изотопологов, что является непростой задачей, поскольку дейтерирование и тритирование соединений приводит лишь к незначительному изменению не только массы соединений, но и химических свойств соединений.

Настоящий доклад посвящен применению ВЭЖХ для разделения близких по свойствам изотопологов на различных адсорбентах¹. Особое внимание уделено возможности использования новых микропористых алюмосиликатных сорбентов (цеолитов), а также металлоорганических каркасов и ковалентные органические каркасы, для которых выполняется условие максимального соответствия размера молекулы соединения и его геометрии размеру окон, пор и каналов цеолитов. В этом случае любое незначительное изменение в конфигурации соединений и их свойствах может привести к заметному увеличению селективности разделения. Дополнительное увеличение селективности разделения может быть достигнуто за счет нового эффекта кинетической селективности.

Литература

1. Kanao E., Kubo T., Naito T., Sano T., Yan M., Tanaka N., Otsuka K. *Anal. Chem.* 2020. V.92. p.4065-4072.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00161.

МИКРОФЛЮИДНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В АНАЛИЗЕ ГАЗОВЫХ СРЕД

Платонов И.А.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
(Самарский университет), 443086, Самара, Московское шоссе, 34
e-mail: platonov.ia@ssau.ru*

Ярко выраженной тенденцией развития современного приборостроения является миниатюризация аналитической аппаратуры с целью проведения конкретных видов анализа¹. К достоинствам микроприборов можно отнести малые габариты, вес и экспрессность анализа. Кроме того, использование микроприборов позволяет проводить анализ «на месте» и получать результаты в режиме реального времени, при этом существенно уменьшается вероятность изменения пробы при ее хранении и транспортировке, экономятся время и средства на консервацию и перевозку образцов. Имеющиеся полевые приборы и газоанализаторы значительно уступают лабораторным по аналитическим характеристикам и кругу анализируемых объектов. Применение миниатюрных газохроматографических модулей благодаря использованию современных технологий и материалов, в том числе микроэлектромеханических систем, открывает новые возможности, например, дистанционный контроль технологических процессов, состояния окружающей среды, обеспечения безопасности на производствах, в машиностроении, в космонавтике, а так же решение задач нефте- и газоперерабатывающего комплекса.

В докладе обсуждаются возможности создания на основе микроэлектромеханических систем детектирующих устройств, газохроматографических колонок на различных видах подложек, новых видов дозирующих устройств, в том числе микрофлюидные термодесорберы. Рассматриваются различные методические подходы к заполнению газохроматографических колонок новыми сорбентами и адсорбентами с использованием нанопористых материалов. Достаточное внимание в докладе уделяется поведению высокоскоростных измерений, включая двумерную газовую хроматографию.

Обсуждаются возможности внедрения разработанных портативных аналитических систем в жизненно важных областях медицины, производства и контроля качества продуктов питания, фармацевтике, экологии и др.

Литература

1. Микрофлюидные системы для химического анализа / Под ред. Золотова Ю.А., Курочкина В.Е.. М: ФИЗМАТИЗДАТ, 2011. 528 с.

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Ставрианиди А.Н.,^{a,b} Обрадович Д.,^c Фёдорова Е.С.,^a
Лазович С.,^c Шпигун О.А.,^b Буряк А.К.^a**

*^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук,
Ленинский проспект 31, Москва, 119071, Россия,
e-mail: stavrianidi.andrey@gmail.com*

*^bХимический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы 1/3, Москва, 119991, Россия*

*^cИнститут Физики Белградского университета, Национальный институт Республики Сербия,
ул. Прегревица 118, Белград, 11080, Сербия*

Фармацевтические субстанции представляют собой сложные смеси, содержащие родственные по структуре примеси. Для них не всегда доступны аналитические стандарты, и моделирование параметров удерживания ($\log k$, времени удерживания (RT) может обеспечить дополнительную поддержку аннотации пиков. В рамках подхода количественного соотношения структуры и удерживания (QSRR) может быть использовано множество веб-приложений и программ для расчета физико-химических и других свойств,

используемых в машинном обучении (МО). Мы использовали девять инструментов расчета дескрипторов в сочетании с различными процедурами отбора признаков и различными подходами МО, чтобы получить устойчивую молекулярную интерпретацию хроматографического удерживания в различных условиях. Сочетание генетических алгоритмов с SVM и XGBoost позволило получить удовлетворительные прогностические характеристики, а наилучшим образом предсказывать порядок элюирования удалось за счет расчета в модели ChemoPy/RF сложных трехмерных дескрипторов.

Для предсказания RT в больших наборах данных можно применять нейронные сети (NN). Эффективность и способность к обобщению построенной нами 1D модели CNN показана с помощью подхода трансферного обучения. Полученные результаты могут лечь в основу для моделирования удерживания небольших молекул лекарств в различных условиях ВЭЖХ.

Исследования по моделированию хроматографического удерживания в условиях обращенно-фазовой и гидрофильной хроматографии выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук. Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Институту Физики Белградского университета, Национальный институт Республики Сербия по гранту, предоставленному Министерством по науке, технологическому развитию и инновациям Республики Сербия.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ СОРБЕНТЫ И КОЛОНКИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Староверов С.М.

*Химический факультет Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова,
АО «БиоХимМак СТ», 119234, Москва, Ленинские горы д.1, стр.11,
e-mail: staroverov@bcmst.ru*

Разработаны сорбенты на основе химически модифицированного кремнезема. Для использования их в аналитической практике и реальном промышленном производстве мы организовали их изготовление, а также производство ВЭЖХ колонок диаметром от 2 до 110 мм.

Колонки с торговой маркой **Диасфер**[®] и **Наутилус**[®] популярны как в научных исследованиях, так и в нормативном анализе: фармацевтическое производство, экологический мониторинг, контроль безопасности и подлинности продуктов питания и кормов.

Колонки для обращенно-фазовой хроматографии представлены сорбентами с привитыми алкильными радикалами различной длины (C1-C18), фенильными или цианодецильными (C₁₀CN) группами. Для прямой фазы выпускаются колонки с нитрильными, диольными и аминогруппами, а для гидрофильной хроматографии - сорбент **Наутилус**[®] **НІІІС**.

Наутилус[®] **Е** – сорбент для разделения энантиомеров аминокислот, профенов и β-блокаторов. Комплексообразующий сорбент с иммобилизованной иминодиуксусной кислотой **Наутилус**[®] **ИДК** способен разделить все лантаноиды. Для анализа анионов методом ионной хроматографии мы начали выпуск колонок **Наутилус**[®] **ІОН**.

ВЭЖХ колонна динамического аксиального сжатия **АХІОМА**[®]-**100-НР** обладает производительностью достаточной для промышленной очистки всех производимых в стране терапевтических пептидов.

Хроматографы низкого давления и стеклянные колонны объемом до 50 л позволяют реализовать технологии очистки рекомбинантных и природных белков. Технология получения высокоочищенного, свободного от вирусов иммуноглобулина G, в настоящий момент легла в основу получения препарата «Ковид-Глобулин». В период пандемии на хроматографическом комплексе перерабатывалось до 56 тонн плазмы в год от пациентов, переболевших ковидом. Наша технология, оборудование и колонки используются и для производства препарата Фортелизин, эффективного средства при инфарктах и инсультах.

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Чернобровкина А.В., Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, с. 3,
e-mail: chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru*

Для решения сложных аналитических задач, подразумевающих разделение многокомпонентных смесей, успешно применяется метод гидрофильной хроматографии (ГИХ). Благодаря сочетанию механизмов распределения, адсорбции, ионного обмена и других типов взаимодействий, возможно осуществить одновременное определение веществ разных классов в одном анализе. При наличии разнообразия гидрофильных неподвижных фаз обеспечивается легкость определения и выделения полярных веществ, а также разделения структурно близких соединений. Другими достоинствами гидрофильного режима являются упрощение пробоподготовки, отсутствие дериватизации, хорошая совместимость с масс-спектрометрическим детектированием, экспрессность и удешевление анализа. Благодаря такому комплексу возможностей метод ГИХ способен решать разнообразные задачи многих отраслей промышленности, пригоден для широкого круга объектов анализа и в настоящее время частично заместил собой аффинную и эксклюзионную хроматографию.

В работе получены новые высокоэффективные неподвижные фазы для ГИХ с уникальной селективностью к нескольким классам полярных веществ. Предложены способы гидрофилизации разных матриц и показана способность ряда фаз к работе в нескольких режимах высокоэффективной жидкостной хроматографии: обращенно-фазовой, гидрофильной, хиральной и ионной хроматографии.

Разработаны подходы к разделению многокомпонентных смесей веществ разных классов в одном анализе, позволяющие повысить экономичность, существенно сократить временные и трудовые затраты. Продемонстрирована применимость полученных неподвижных фаз к решению аналитических задач разных отраслей промышленности: пищевой, фармацевтической, биохимической, включая изучение кинетики ферментативных реакций, контроль качества и состава напитков, БАД, фармацевтических препаратов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00140.

СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Яшкин С.Н.,^{а,б} Яшкина Е.А.^б Щербатых Н.В.^{а,б}

^аФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

^бГБНОУ СО Самарский региональный центр для одарённых детей
443016, г. Самара, ул. Черемшанская, 70,
snyashkin@mail.ru

В работе систематизированы данные по структурной селективности большого числа применяемых в современной газо-адсорбционной хроматографии адсорбентов. Выполнен критический анализ понятия селективность адсорбентов, которая определяется их чувствительностью к особенностям молекулярного строения адсорбатов, а также способностью к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Показано, что интервал селективности адсорбентов определяется совокупностью различных факторов – спектром проявляемых межмолекулярных взаимодействий, геометрическим строением, фрактальностью, а также рядом физико-химических параметров. Анализ большого массива ГАХ-данных на различных сорбентах позволяет говорить о *структурной, энергетической, размерной* и др. видах селективности.

Нами развит классификационный подход, основанный на понятии о nD -размерной структурной селективности сорбентов. Основу развиваемого нами подхода составляют представления о двумерном (2D) и трехмерном (3D) характере адсорбционных и абсорбционных явлений, соответственно. Очевидно, что как и в случае классификации по типу реализуемых межмолекулярных взаимодействий (по А.В. Киселеву), селективность адсорбента должна оцениваться по конкретным соединениям. Очевидно, что среди всего многообразия молекулярных форм можно найти такие соединения, которые обладают наиболее ярко выраженным геометрическим подобием в отношении размерности пространства реализуемых адсорбционной системой межмолекулярных взаимодействий. Одним из критериев выбора таких молекул-селекторов может быть принцип структурного подобия в пространственном строении адсорбата и поля сил адсорбента. Так, наибольшее сродство к поверхности плоского адсорбента (2D-селективность) будут иметь плоские или линейные молекулы, в случае же шероховатых или объёмных сорбентов (пористые тела, макроциклические комплексообразователи и др.), напротив, большим сродством к поверхности будут характеризоваться объёмные молекулы, геометрические размеры которых близки к размеру полости или поверхностного фрактала в сорбенте.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ (ГХ-МС) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ПАУ В МОЧЕ

Алексеев А.Н., Журба О.М., Меринов А.В., Шаяхметов С.Ф.

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований»,
665826, Ангарск, 12-а м-н, 3,
e-mail: labchem99@gmail.com

Канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в процессе метаболизма в организме человека выводятся с мочой в виде их гидроксилированных производных (ОН-ПАУ).

Разработана простая и чувствительная методика определения ОН-ПАУ (2-гидроксиафталина, 2-гидроксифлуорена, 9-гидроксифенантрена, 3-гидроксифенантрена, 2-гидроксифенантрена, 1-гидроксипирена, 6-гидроксихризена) в моче методом ГХ-МС в диапазоне 0,5 – 100 нг/мл.

Извлекали аналиты дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией (ДЖЖМЭ) трихлорметаном в кислой среде. Дериватизацию проводили силилирующим реагентом БСТФА в порту инжектора при 300 °С. Опытным путём выбран этанол как диспергирующий растворитель, а с помощью трёхфакторного эксперимента по заданному плану установлено оптимальное соотношение следующих факторов: *pH*, объём этанола, время экстракции. ГХ-МС измерение осуществляли на высокотемпературной капиллярной колонке НТ-8 в режиме температурного градиента и селективного ионного мониторинга (рис.1).

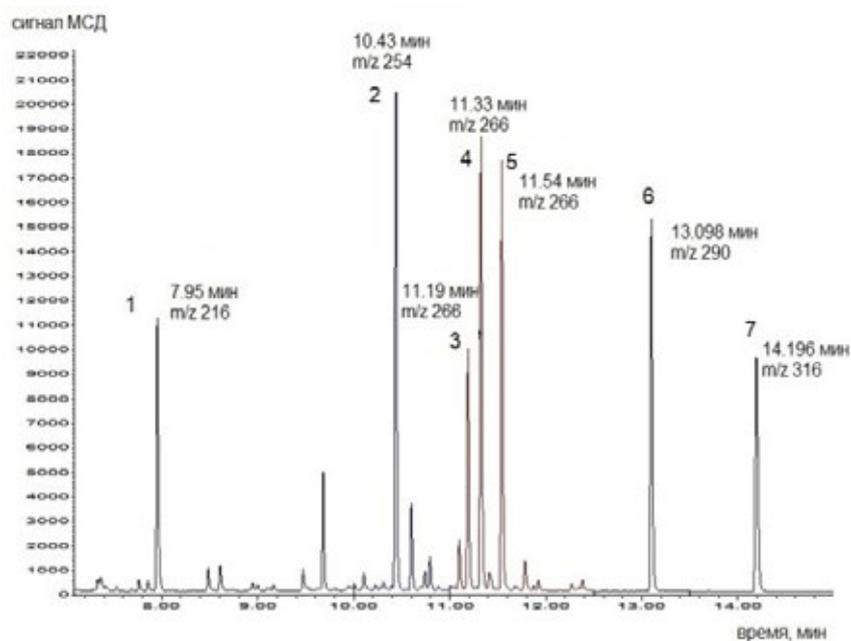


Рисунок 1. Хромограмма смеси ОН-ПАУ в моче с концентрациями 10 нг/мл (1 – 2-гидроксиафталин, 2 – 2-гидроксифлуорен, 3 – 9-гидроксифенантрэн, 4 – 3-гидроксифенантрэн, 5 – 2-гидроксифенантрэн, 6 – 1-гидроксипирен, 7 – 6-гидроксихризен)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ВАНТ-ГОФФА В ХРОМАТОГРАФИИ

Аснин Л.Д.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермь, Комсомольский пр., 29
e-mail: asninld@mail.ru*

Уравнение Вант-Гоффа (В-Г) связывает константу равновесия процесса (K) с его тепловым эффектом (ΔX^0):

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_{\Pi} = \frac{\Delta X^0}{RT^2}, \Pi = P, V$$

В изобарических условиях ($\Pi = P$) используется константа равновесия K_p , и тепловой эффект – изменение энтальпии, а в изохорических условиях ($\Pi = V$) используется константа равновесия K_c , а тепловой эффект – изменение внутренней энергии. В хроматографии тепловой эффект адсорбции находят по температурной зависимости фактора удерживания (k), который связан с константой Генри (K_I) соотношением $k = K_I \phi$, где ϕ – фазовое отношение. Проблема в таком применении уравнения В-Г заключается в том, что оно описывает равновесные процессы, тогда как хроматографический эксперимент, проводимый в открытой проточной системе, является неравновесным. Другими острыми вопросами являются зависимость ϕ от температуры и, в случае жидкостной хроматографии, нетождественность константы Генри и константы адсорбционного равновесия¹. В докладе показано, что хроматографическая колонка может рассматриваться как квазиизобарная система и, таким образом, применение к ней уравнения изобары В-Г обосновано. Обсуждается физический смысл величины теплового эффекта адсорбции, полученной в условиях градиента давления, приводится уравнение для среднего по колонке теплового эффекта. Рассматриваются различные источники ошибок при определении термодинамических характеристик адсорбции и способы их устранения.

Литература

1. Asnin L.D., Stepanova M.V. *Journal of Separation Science*, 2018, **41**, 1319.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00038.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С АТМОСФЕРНЫМ ВОЗДУХОМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Балдин М.Н.^а, Грузнов В.М.^{а,б}, Науменко И.И.^{а,в}

^а*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3; e-mail: BaldinMN@ipgg.nsc.ru*

^б*Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20*
^в*ООО «Мультихром», 630117, г. Новосибирск, ул. Арбузова, 4а, корп. 1*

Актуальность использования атмосферного воздуха в качестве газа-носителя возникла в связи с необходимостью иметь более удобные в полевой работе экспрессные газовые хроматографы (ГХ) для обнаружения взрывчатых веществ (ВВ). В процессе выполнения задачи разработаны, испытаны основные узлы ГХ. Вихревое пробоотборное устройство; устройство ввода с взаимозаменяемыми инжекторами: концентрационным, шприцевым и газовой петлей с забором для анализа газа встроенным насосом; поликапиллярная газохроматографическая колонка (П-ГХК); ионный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС); источник чистого воздуха с малогабаритным компрессором и оригинальным фильтром, восстанавливаемым от сети прибора^{1,2}. На основе перечисленных элементов создан обнаружитель ВВ «ЭХО-В». По заказу ФСБ РФ разработан обнаружитель ВВ «Шпинат». Выпускается ФГУП СПО «Аналитприбор» г. Смоленск.

Дальнейшее развитие ГХ серии «ЭХО-В» связано с применением фото-ионизационного детектора (ФИД). Разработаны ГХ с воздухом в качестве газа-носителя: «ЭХО-В-ФИД» для анализа на содержание органических соединений в различных средах (газах, воде и твердых телах); комплекс на основе ГХ «ЭХО-В-ФИД» с персональным пробоотборным устройством для выдоха, с последующим анализом выдыхаемого воздуха на содержание маркеров риска заболевания сахарным диабетом первого рода; комплекс на основе ГХ «ЭХО-В-ФИД» и пассивных концентраторов для анализа рассеянных углеводородов при поиске нефтяных месторождений^{1,2}.

Литература

1. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Коденев Е.Г. *Лаборатория и производство*, №3, 2021, **18, 2**.
2. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Коденев Е.Г. *Лаборатория и производство*, №2, 2021, **17, 86**.

Работа выполнена в рамках ПФНИ РФ, проект FWZZ-2022-0027 (ИНГГ СО РАН).

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ В СИСТЕМЕ С МОНО(2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ) ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бобровская К.С., Кузнецов Р.А., Лисова М.Н., Фомин А.Н.

*Научно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы УлГУ,
432017, Ульяновск, Университетская набережная, 1, корп. 6,
e-mail: ks.bobrovskay@yandex.ru*

Экстракционно-хроматографическое выделение ^{177}Lu из облученной иттербиевой мишени с применением в качестве экстрагента моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты НЕН[ЕНР] описано в работе¹. Авторами способа отмечалась существенное влияние иттербия на поведение лютеция, однако количественно этот аспект разделения не изучался. Целью данной работы являлась оценка влияния массы иттербия на поведение иттербия и лютеция при их разделении в колонке диаметром 10 и высотой 100 мм, содержащей сорбент – аналог коммерчески доступной смолы LN2 Resin.

Показано, что для колонки выбранных размеров увеличение массы Yb от 1 до 25 мг приводит к смещению начала выхода, положения максимума и ширины пика Yb. Коэффициент распределения иттербия (D_{Yb}), вычисленный по выходной кривой, связан с его массой (m_{Yb}) выражением: $\lg D_{Yb} = -0.023m_{Yb} + 1.442$

Эта зависимость позволяет вычислить положение максимума кривой элюирования. Начало выхода Yb, выраженное в колоночных объемах, описывается выражением: $\lg A_{Yb} = -0.02m_{Yb} + 0.63$

Положение максимума пика лютеция остается неизменным вплоть до увеличения массы иттербия до 10 мг, но при этом отмечается существенное искажение формы пика и более ранний выход Lu. Начало выхода лютеция связано с массой иттербия выражением: $\lg A_{Lu} = -0.015m_{Yb} + 0.85$

Полученные зависимости полезны при масштабировании процесса разделения, однако в совокупности они свидетельствуют об ограниченной производительности экстракционной хроматографии как самостоятельного способа разделения макроколичеств иттербия и микроколичеств лютеция.

Литература

1. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. Appl. Radiat. Isot, 2005, 63, 23

НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ СУЛЬФОАМИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ В СТОЧНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ-ТАНДЕМНОЙ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ СКАНИРОВАНИЯ ИОНОВ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Воронов И.С., Фалёв Д.И., Пиковской И.И., Ульяновский Н.В, Косяков Д.С.

*Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
Набережная Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия
e-mail: i.voronov@narfu.ru*

Загрязнение окружающей среды антибиотиками вызывает особую обеспокоенность из-за сильно возрастающего риска распространения резистентных генов среди бактерий. Сульфонамиды являются одной из древнейших групп антибиотиков, которые широко используются в животноводстве, сельском хозяйстве и в медицине для лечения и профилактики микробных инфекций.

Так как сульфонамидные антибиотики обладают схожей структурой, то эти соединения могут образовывать одинаковые ионы-продукты при фрагментации. Эта особенность послужила основой для разработки подхода к нецелевому скринингу сульфонамидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) в режиме сканирования ионов-предшественников (СИП). Разработанный подход нецелевого поиска сульфонамидных антибиотиков был успешно применен для исследования сточных вод г. Архангельска. В сточной воде после биологической очистки было обнаружено 5 сульфонамидных антибиотиков и их производных. Содержание сульфонамидов, для которых не были доступны стандартные образцы, было оценено полуколичественно по градуировочным зависимостям наиболее близких по строению коммерчески доступных сульфонамидов. Общее содержание сульфонамидов в сточной воде составило 900 нг/л.

Таким образом, в ходе исследования был разработан новый подход к нецелевому скринингу и полуколичественному определению сульфонамидов в сточной воде методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме сканирования ионов-предшественников.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания FSRU-2024-0003)

ДИАГНОСТИКА РАКА ЛЕГКИХ ПО ВЫДЫХАЕМОМУ ВОЗДУХУ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**Гашимова Э.М.^а, Темердашев А.З.^а, Перунов Д.В.^б
Порханов В.А.^б, Поляков И.С.^б**

^а*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, e-mail: elina.gashimova@yandex.ru*

^б*Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С. В. Очаповского,
г. Краснодар, 350086, г. Краснодар, ул. 1 мая 167.*

Разработка и внедрение неинвазивных способов диагностики рака легких может существенно повысить качество лечения за счет простоты как самой процедуры анализа, так и отсутствия дополнительных требований к стерильности оборудования и квалификации медицинского персонала.

С точки зрения неинвазивной диагностики выдыхаемый воздух – один из наиболее интересных объектов исследования, потенциал которого активно изучается множеством научных групп для целей диагностики различных заболеваний. Как правило, исследования, направленные на выявление биомаркеров, представляют собой анализ выдыхаемого воздуха двух групп добровольцев с наличием и отсутствием заболевания с последующим выявлением биомаркеров. Тем не менее, на состав выдыхаемого воздуха помимо заболевания может оказывать влияние множество факторов, а диагностическая модель, построенная по принципу «норма-патология», не учитывает влияния как сопутствующих заболеваний, так и нечувствительная к пациентам с другими заболеваниями. С другой стороны, сама группа пациентов с раком легких может быть вариативна, что может отражаться на качестве диагностических моделей.

В данном исследовании представлены результаты ГХ-МС анализа выдыхаемого воздуха 4 групп добровольцев: пациентов с раком легких, пациентов с раком других локализаций, пациентов с доброкачественными опухолями в легких и другими легочными заболеваниями и здоровых людей. Проанализированы факторы, потенциально влияющие на состав выдыхаемого воздуха. Далее, с учетом полученных результатов, оценена возможность диагностировать рак и другие заболевания по выдыхаемому воздуху.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и КНФ проект 22-13-20018 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

УДЕРЖИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ И АЗИНОВ В РЕЖИМАХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ВЭЖХ-МС

Гриневич О.И.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 к.4,
e-mail: oksigrinevich@gmail.com*

Проблема разделения различных азолов и азинов актуальна в биохимии, медицине, пищевом и экологическом анализе. Для ее решения предлагается множество методик, использующих высокоэффективную жидкостную хроматографию-масс-спектрометрию, а основным сорбентом для разделения является октадецилсиликагель¹. Однако, многие азолы и азины ввиду своей полярности демонстрируют неудовлетворительное разделение на обращенных фазах при элюировании из водно-органических смесей без добавок. Решением проблемы может быть переход от обращенно-фазовой к гидрофильной хроматографии².

В настоящей работе проведена сравнительная характеристика удерживания 19 азолов и азинов в режимах обращенно-фазовой и гидрофильной ВЭЖХ-МС. Элюирование для обращенно-фазовых систем проводилось из водно-ацетонитрильных растворов с применением кислотно-основных добавок и при их отсутствии. Элюирование в гидрофильном режиме проводилось с применением буфера, содержащего 5 мМ водный раствор формиата аммония. Показано, что использование непривитого силикагеля в режиме гидрофильной хроматографии позволяет удовлетворительно разделять азолы, в том числе и изомерные, с получением узких симметричных пиков. Однако, в данной методике непривитой силикагель не имеет выраженного преимущества в селективности перед октадецилсиликагелем при разделении азиновых молекул. Также было рассмотрено влияние кислотно-основных добавок в подвижную фазу на разделение в обращенно-фазовом режиме. Установлено, что наиболее оптимальные результаты хроматографического разделения и ионизации в режиме электрораспыления достигаются при введении 0,1% раствора муравьиной кислоты.

Литература

1. Fay L.B., Ali S., Gross G.A. *Mutation Research*, 1997, **376**, 29–35.
2. Chen Q., Zielinski D., Nowak S.A. *J Liq Chromatogr Relat Technol*, 2018, **41**, 770–779.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10053.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Зайцева Е.А., Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
e-mail: zaitceva@geokhi.ru*

Для решения задач разделения и идентификации близких по свойствам веществ методом газовой хроматографии разработан теоретический метод описания свойств хроматографических неподвижных фаз.^{1,2} Метод трехпараметрической характеристики (ТПХ) основывается на общем выражении для энергии адсорбции в системе, включающем в себя три независимых вклада в энергию – энергии неполярного и полярного взаимодействия и энергию водородной связи. Неподвижная фаза описывается двумя параметрами, обозначенными в методе как полярность и гидрофильность. Такой метод позволяет корректно определить характеристики неподвижных фаз по экспериментальным данным об индексах хроматографического удерживания и произвести априорный расчет по структурной формуле вещества, осуществить выбор селективной фазы без проведения экспериментов. Удобным способом представления результатов расчетов служит диаграмма, называемая картой селективности неподвижных фаз.¹

Предлагаемый метод позволяет отказаться от известных эмпирических и полуэмпирических методов классификации хроматографических неподвижных фаз ввиду того, что все используемые параметры имеют физический смысл, переносимы и не требуют экспериментов по их определению.^{1,2}

Литература

1. Зайцева Е. А., А. М. Долгоносов. *Журнал аналитической химии*, 2022, 77, 658.
2. Zaitceva, E.A., Dolgonosov, A.M. *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Science*, 2023, 495.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Занозина И.И., Спирина А.А., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю.

*Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке,
446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1
e-mail: zanozinaii@sni.rosneft.ru*

Нефть, нефтяное сырье, продукты переработки (технологические потоки), целевая продукция как товар являются сложными, многокомпонентными объектами исследования.

Различные виды хроматографии нашли широкое применение как в ежедневном аналитическом сопровождении технологических процессов - мониторинге качества потоков, так и при проведении исследовательских работ.

Персонал химико-аналитических и испытательных лабораторий руководствуется стандартизованными процедурами проведения испытаний с учетом рекомендованного приборного и программного обеспечения. В докладе приводится целый ряд нормативных документов (ГОСТ, ASTM D, EN и др.) для оценки состава и свойств нефтяного сырья и продуктов переработки на основе хроматографических методов.

Конкретно рассмотрен метод имитированной дистилляции, получивший в последнее время широкое распространение для прогнозирования потенциала нефти, поступающей на предприятия нефтепереработки страны. Приведены результаты определения фракционного состава различных образцов нефти с применением хроматографических комплексов ряда производителей, в том числе отечественных.

Подчеркнуто, что для анализа нефти, «легких» нефтепродуктов и средних дистиллятов в лабораторной практике применяются унифицированные методики в виде ГОСТ с описанием комплектности аппаратно-программных комплексов. Для определения группового углеводородного состава тяжелых нефтяных фракций – масел, вакуумного газойля, мазутов, гудронов, крекинг-остатков, окисленных и природных битумов применяется единственный вид инструментального оборудования – установка «Градиент-М» (АО «Институт нефтехимпереработки», г. Уфа). Но на отечественном рынке присутствуют комплексы для реализации метода «SARA» (IP 469 и др.), не являющиеся универсальными, для каждого конкретного «тяжелого» продукта требуется разработка методического варианта и т.д.. Первоочередные задачи хроматографистов и предприятий аналитического приборостроения в области импортозамещения, которые, как требует время, необходимо решать сообща.

НЕКОТОРЫЕ АЛГОРИТМЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ В ХРОМАТОГРАФИИ

Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П.²

ООО Амперсанд, Россия, Москва, пл. Курчатова д.2 стр.2
 e-mail: kalambet@ampersand.ru

В публикации обсуждаются способы решения некоторых типовых проблем обработки хроматографических данных, разработанные сотрудниками ООО «Амперсанд» за 36 лет существования фирмы:

- Как оценивать отношение сигнал/шум? Фармакопейное определение шума пик-к-пику: смещённая и несостоятельная оценка¹.
- Фильтровать или не фильтровать? Явные и неявные фильтры. Существует ли оптимальный фильтр и, если существует, как он выглядит? Какова плата за оптимальность²⁻⁵?
- Как обрабатывать данные в случае очень узких пиков⁶?
- Как вычислить форму хроматографического пика⁷?
- Что делать, если пики перекрываются в случае одномерных и многомерных измерений? Как оценить гомогенность пика⁸⁻¹⁰?
- Как правильно реализовать вычисления в методе внутреннего стандарта¹¹⁻¹⁴

Литература

1. Kalambet, Y. A. Data acquisition and integration. in *Gas Chromatography* (ed. Poole, K. F.) 505–524 (Elsevier, 2021). doi:10.1016/B978-0-12-820675-1.00038-1.
2. Каламбет, Ю. А., Мальцев, С. А. & Козьмин, Ю. П. Фильтрация шумов: окончательное решение проблемы. *Аналитика* **1**, 50–55 (2011).
3. Каламбет, Ю. А. & Михайлова, К. В. Оценка величины шума и ее использование при обработке хроматографического сигнала. *Лабораторный журнал* **1**, 32–35 (2002).
4. Каламбет, Ю. А., Козьмин, Ю. П. & Самохин, А. С. Фильтрация шумов. Сравнительный анализ методов. *Аналитика* 88–101 (2017).
5. Каламбет, Ю. А. Оптимизация параметров линейного сглаживания хроматографических пиков. *Научное приборостроение* **29**, 51–62 (2019).
6. Kalambet, Y. A., Kozmin, Y. P. & Samokhin, A. Comparison of integration rules in the case of very narrow chromatographic peaks. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **179**, 22–30 (2018).
7. Kalambet, Y. A., Kozmin, Y. P., Mikhailova, K. V., Nagaev, I. Y. & Tikhonov, P. N. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function. *J. Chemom.* **25**, (2011).
8. Kalambet, Y. A., Kozmin, Y. P. & Perelroyzen, M. P. Computer spectrochromatography. *J. Chromatogr. A* **542**, 247–261 (1991).
9. Каламбет, Ю. А., Козьмин, Ю. П. & Мальцев, С. А. КАК ПОЛУЧИТЬ ПРАВИЛЬНЫЙ СПЕКТР ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА. *Партнеры и конкуренты* 27–30 (2005).
10. Самохин, А. С., Гусев, А. Е. & Каламбет, Ю. А. Математический подход к устранению искажений масс-спектров, зарегистрированных на склонах хроматографических пиков. *Аналитика и контроль* **21**, 144–152 (2017).
11. Каламбет, Ю. А. & Козьмин, Ю. П. Калибровка методом Внутреннего Стандарта при нелинейных калибровочных зависимостях. in *РУКОВОДСТВО ПО СОВРЕМЕННОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ* (ed. Ларионов, О. Г.) 180–184 (Научный Совет Российской Академии Наук по хроматографии, 1994).
12. Каламбет, Ю. А. Метод Внутреннего Стандарта - идея и воплощение. *Партнеры и конкуренты* 32–36 (2004).
13. Каламбет, Ю. А. Мифы Внутреннего Стандарта. *Аналитика* 20–26 (2012).
14. Kalambet, Y. & Kozmin, Y. Internal standard arithmetic implemented as relative concentration/relative calibration. *J. Chemom.* **33**, 1–10 (2019).

ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ «УМНЫХ МАТЕРИАЛОВ» В СОЧЕТАНИИ С МЕТОДАМИ ВЭЖХ ПРИ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Шишов А.Ю., Карцова Л.А.

Аспирант, 2 год обучения

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: karpickiy_dim@mail.ru

Проблема анализа объектов со сложной матрицей в последние годы успешно решается с применением т.н. *умных материалов (smart materials)*, свойства которых могут существенно повлиять на селективность экстракции и концентрирование аналитов, а также значительно упростить процедуру пробоподготовки. Для объектов природного происхождения, например, лекарственных растений, актуальной является разработка подходов профилирования с получением характеристических хроматографических профилей для подтверждения подлинности сырья и поиска перспективных биологически активных веществ (БАВ). Аналитические возможности ионных жидкостей (ИЖ) и их ближайших аналогов - глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) – активно изучаются в качестве перспективных экстрагентов БАВ из растительных объектов. Поиск таких растворителей в сочетании с подходами к дизайну эксперимента позволяют повысить чувствительность и сократить время аналитического цикла. Не менее важна совместимость подобных материалов с последующим масс-спектрометрическим детектированием полученных экстрактов. Иным важным направлением является поиск материалов для селективной твёрдофазной микроэкстракции БАВ из природных объектов.

Целью исследования явилась разработка и валидация подходов к извлечению БАВ в составе природных объектов с применением *умных материалов* - имидазолиевых ИЖ и ГЭР на основе хлорида холина, а также магнитных наночастиц с последующим анализом методами ОФ ВЭЖХ.

Предложен вариант микроэкстракционного извлечения полярных аналитов с применением рН-переключаемых ГЭР и проведена валидация для экстракционной системы с ГЭР хлорид холина-мочевина (1:2, мольн.). Выявлены аналитические возможности подобного подхода на различных растительных объектах (*I. sibirica* L., *S. reticulata* V., *S. baicalensis*, *H. perforatum* L.), показана совместимость с ВЭЖХ-МС. Оптимизированы условия извлечения и получены сравнительные оценочные характеристики на двух природных объектах (лист *Iris sibirica* L. и корень *Scutellaria baicalensis* L.). Пределы обнаружения (ПО) составили 25 нг/мл. При извлечении малополярных соединений из водных экстрактов перспективными оказались соли 1-гексил-3-метилимидазолия. Методами ВЭЖХ выявлено влияние типа аниона и массы ИЖ, стадии высаливания, типа диспергирования и диспергирующего растворителя. Время диспергирования, объём экстракта и объём диспергирующего растворителя оптимизированы центрально-композитным дизайном эксперимента. Предложенный подход валидирован и апробирован на растениях *Iris sibirica* L. и *Scutellaria baicalensis* L., получены сравнительные количественные характеристики (степень концентрирования, матричный эффект). ПО ~16,7 нг/мл. Проведены пробные эксперименты по синтезу композитных магнитных наночастиц с селективным покрытием и показаны перспективы их использования при анализе реальных объектов природного происхождения

Таким образом, использование ГЭР и ИЖ как принимающих фаз при анализе растительных объектов позволяет селективно извлекать полярные и малополярные аналиты из сложных матриц растительного сырья для дальнейшего чувствительного определения БАВ методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-МС.

Работа выполнена при поддержке РФФ (номер гранта 24-13-00378). Выражаем благодарность РЦ «Методы анализа состава вещества» и междисциплинарный РЦ «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

РОЛЬ ХРОМАТОГРАФИИ В РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ВАКЦИН

Красильников И.В.

*АО «Развитие Биотехнологий» 117571,
Москва, проспект Вернадского, 96, п.2, оф. 340*

Вакцинопрофилактика является неотъемлемой частью жизни современного общества. Национальный календарь профилактических прививок (НКПП) основан на применении 12 обязательных вакцин для профилактики наиболее тяжелых детских инфекций и 10 вакцин для профилактики взрослых от наиболее опасных инфекций¹.

Поэтому важным стратегическим аспектом защиты населения от тяжёлых последствий инфекционных заболеваний является применение безопасных и эффективных вакцин.

В разработке современных вакцин и их производстве хроматография занимает особое положение. С помощью ВЭЖГ и газовой хроматографии осуществляется контроль всех веществ и соединений, участвующих в технологии получения вакцин.

В технологическом процессе производства вакцин хроматография применяется для очистки антигенов, входящих в состав вакцин, и контроля всех технологических этапов получения вакцины.

Хроматография оказалась незаменимым методом в производстве и контроле рекомбинантных вакцин против таких инфекций, вызывающих пандемию, как грипп и COVID-19.

Литература

1. Национальный календарь профилактических прививок.

URL: <https://minzdrav.gov.ru/opendata/7707778246-natskalendardprofilakprivivok2015/visual>

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кураева Ю.Г., Маряскина М.С., Фадеева Н.В., Онучак Л.А.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443086, Самара, ул. Московское шоссе, д. 34,
e-mail: kuraeva.yug@ssau.ru*

Актуальность исследования свойств циклодекстриносодержащих систем обусловлена способностью этих макроциклов к образованию комплексов включения «гость – хозяин» с разнообразными неорганическими и органическими соединениями. Данное свойство находит широкое применение в сорбционных и разделительных технологиях, в частности, для изомерселективного разделения оптических и структурных изомеров органических веществ в газовой хроматографии.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбционных и комплексообразующих свойств систем «полимер – макроцикл» по отношению к органическим соединениям методом обращенной газовой хроматографии.

В качестве полимерной матрицы рассматривали два полимера разной полярности: полифенилметилсилоксан (ПФМС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). В качестве макроциклических компонентов применяли производные β -циклодекстрина (*гептакис*(2,3,6-три-О-метил- β -циклодекстрин, *гептакис*(2,6-ди-О-метил- β -циклодекстрин и 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин).

Анализ термодинамических функций сорбции свидетельствует о реализации внутрисферного и/или внешнесферного комплексообразования «гость – хозяин» в исследованных фазах.

Установлено, что системы с перметилированным β -циклодекстрином обладают высокой селективностью по отношению к структурным изомерам ксилола ($\alpha_{m/n} > 1,1$ при 80 °С). Для системы на основе малополярного ПФМС высокая *мета-пара*-селективность сохраняется на протяжении всего исследованного температурного интервала (80-130 °С). Высокая энантиоселективность по отношению к малополярным изомерам терпеновых соединений обнаружена для неподвижной фазы «ПЭГ – 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин». Это объясняется гидрофобным эффектом, в результате которого для неполярных и малополярных молекул терпенов предпочтительнее находится в гидрофобной полости макроцикла, чем в полярном растворителе.

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ПРИ ХРОМАТОМАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ АРКТИЧЕСКОГО СНЕГА

**Латкин Т.Б., Косяков Д.С.,
Ульяновский Н.В., Ульяновская Э.О.**

*Лаборатория экоаналитических исследований, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия.
e-mail: tomdamnorth@gmail.com*

Ключевой проблемой применения ГХ-МСВР для исследования арктического снега является пробоподготовка, которая должна обеспечивать эффективное извлечение и концентрирования аналитов, присутствующих в ультраследовых концентрациях. Традиционные методы пробоподготовки (ЖЖЭ и ТФЭ) предусматривают использование больших объемов экстрагента, концентрирование которого, приводит к появлению на хроматограммах фоновых сигналов микропримесей, затрудняющих поиск минорных соединений в снеге. Для решения данной проблемы нами предложен альтернативный подход к пробоподготовке снега, основанный на твердофазной микроэкстракции с перемешиванием, реализуемой с использованием магнитного мешальника с сорбционным покрытием (SBSE). Для его апробации использована тестовая смесь 76 приоритетных полуволетучих органических загрязнителей различных классов (в соответствии с методом EPA 8270). Применение полидиметилсилоксанового покрытия при экстракции 100 мл водного раствора в течение 3 ч с последующей прямой термодесорбцией аналитов и ГХ-МСВР анализом позволило надежно детектировать более 60 аналитов различных классов, среди них количественная оценка возможна для 15 аналитов. Сравнение эффективности разработанного подхода с методами ЖЖЭ и ТФЭ показало выигрыш в чувствительности SBSE на несколько порядков.

Применение разработанного подхода при анализе приоритетных органических поллютантов в снеге, отобранном в Арктической зоне, позволило выявить 29 компонентов из списка приоритетных загрязнителей атмосферы в концентрациях от 0,09 до 51 нг/л. По результатам нецелевого скрининга было обнаружено свыше 200 органических соединений различных классов, концентрация которых, составляла от 0,01 до 500 нг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания FSRU-2024-0003).

СОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

**Левкина В.В., Антонова А.А., Новоторцев Р.Ю.,
Попов А.С., Пирогов А.В.**

*МГУ им.М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы 1/3,
e-mail: levkinavv@my.msu.ru*

Сорбционные способы очистки находят широкое практическое применение при нефтяных загрязнениях окружающей среды. Рисовая шелуха, побочный продукт рисоперерабатывающей промышленности, ежегодно производится в больших количествах в качестве отходов. Активированный углеродный адсорбент, полученный из золы рисовой шелухи, за счет своих поверхностных характеристик, можно использовать в качестве сорбента различных загрязнителей, в том числе нефтяного происхождения. Цель данной работы – изучение сорбционных свойств углеродного сорбента, полученного из рисовой шелухи, на примере летучих органических соединений (ЛОС) нефти.

В работе проведено исследование физико-химических характеристик углеродного сорбента, полученного из рисовой шелухи, установлено оптимальное время пассивной сорбции ЛОС нефти с помощью ТГ-МС с термодесорбцией (ГХ-МС/ТД), оценена возможность его практического использования.

Удельная площадь поверхности сорбента составляет 590 м²/г, в основном, поверхность образца представлена мезопорами диаметром 2÷10 нм. Элементный состав поверхности представлен атомами кислорода, углерода, азота с микропримесями кальция и кремния. В свою очередь кислород и азот находится в различном химическом окружении с преобладанием гидроксильных, карбоксильных, сложноэфирных и аминогрупп. Изучена кинетика адсорбции нефтяных паров на углеродном сорбенте из рисовой шелухи и установлено, что кинетическая зависимость описывается моделью псевдо n-го порядка с порядком реакции $n = 2,1$ и максимальным насыщением $m_{\max} = 0,1620$ г/г сорбента.

С помощью ГХ-МС/ТД получена зависимость времени сорбции от количества сорбированных компонентов, оптимальное время пассивной сорбции составляет 200 мин. Относительное стандартное отклонение соответствует погрешности метода.

Оценена полнота десорбции ЛОС нефти с углеродного сорбента: за 6 стадий полнота десорбции составляет более >80 %. Таким образом, данный углеродный сорбент пригоден только для одноразового использования (например, для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений или для прогнозирования при геологоразведке).

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНАРНОГО МИКРОФЛЮИДНОГО ТЕРМОДЕСОРБЕРА ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕМ ВОЗДУХЕ

Ледяев М.Е., Платонов И.А., Платонов В.И., Муханова И.М.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет), 443086, Самара, Московское шоссе, 34,
e-mail: m.e.ledyaev@mail.ru*

Актуальным направлением в современном приборостроении является создание аппаратной части для проведения аналитического анализа в зоне отбора проб. Однако, пределы детектирование портативных приборов не обеспечивают необходимый предел детектирования. Для решения данной проблемы необходимо использование методов концентрирования, одним из которых является термодесорбция.

Цель работы заключалась в разработке портативного планарного микротермодесорбера с возможностью проведения анализа на месте отбора проб.

Спроектированный микротермодесорбер включает в себя планарную колонку, которая является сорбционным патроном, газовые коммуникации и электронную плату.

В качестве исследуемых летучих органических соединений для анализа использовалась смесь ПГС пентана и изо-пентана с концентрациями 2,5 ppm и 2,2 ppm соответственно.

На этапе сорбции происходило охлаждение планарной колонки (-10°C) и стабилизация температуры.

На следующем этапе через планарную колонку пропускался объем анализируемого газа в объеме 300 мл.

На этапе десорбции (85°C) происходил отбор пробы с вводом в портативный газовый хроматограф в целях проведения газохроматографического анализа. Объем газовой пробы, отбираемой из планарного микротермодесорбера, составил 5 мл.

Время полного цикла работы разработанного планарного микротермодесорбера составлял 23 мин. Управление процессом осуществлялось в автоматическом режиме.

В процессе исследования концентрации пентана и изо-пентана концентрация пентана после концентрирования составила 117 ppm, а изо-пентана – 96 ppm. Данный факт свидетельствует о коэффициенте концентрирования равному $K = 45$.

ЭКСПРЕССНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НА ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ В СОЧЕТАНИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРОМ С ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Макась А.Л., Кудрявцев А.С., Науменко И.И.

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3,
e-mail: MakasAL@ipgg.sbras.ru*

Масс-спектрометрию с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД) часто рассматривают как перспективный метод для обнаружения следов опасных веществ, поскольку он характеризуется высокой чувствительностью и специфичностью. Несмотря на высокую селективность метода ХИАД, наличие в пробах сопутствующих веществ может исказить результаты анализа. Данная проблема существенно обостряется при анализе проб, отобранных контактным способом, содержащим вещества матрицы в ненормируемом количестве.

В докладе представлены результаты разработки аналитической схемы, повышающей надежность анализа проб сложного состава, сочетающей предварительное газохроматографическое (ГХ) разделение на поликапиллярных колонках (ПКК) с малогабаритным масс-спектрометрическим детектором с ХИАД, ранее разработанным в Лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий ИНГГ СО РАН¹.

Обсуждены вопросы практической реализации данной тандемной схемы с точки зрения адаптации масс-спектрометрического источника ионов с ХИАД и подбора оптимальных параметров ПКК. Отмечены преимущества ПКК для использования в такой конфигурации: низкое газодинамическое сопротивление, возможность работы в широком диапазоне скоростей газа-носителя, высокая емкость, малые габариты. В контексте импортозамещения важным является наличие собственной технологии изготовления ПКК на основе сырья отечественного производства.

В качестве примера представлен результат анализа композиции жирных кислот C12-C18 в липидном слое на коже человека при времени ГХ разделения менее 1 минуты.

Литература

1. Makas A.L., Troshkov M.L., Kudryavtsev A.S., Lunin V.M. Miniaturized mass-selective detector with atmospheric pressure chemical ionization // Journal of chromatography B. – 2004. – Т. 800. – № 1-2. – С. 63-67.

Работа выполнена в рамках ПФНИ РФ: проект «Новые технологии внелабораторного химического анализа и контроля, прецизионных измерений физических полей природных и техногенных объектов» FWZZ-2022-0027.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ, ЖИРНЫХ И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ И СПИННОМОЗГОВОЙ ЖИДКОСТИ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПРОГНОЗА И МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ПАЦИЕНТОВ В РЕАНИМАТОЛОГИИ

Паутова А.К.

*Федеральный научно-клинический центр реаниматологии и реабилитологии,
107031, Москва, ул. Петровка, д. 25, стр. 2.
e-mail: apautova@fnkcr.ru*

Пациенты в критическом состоянии, поступающие в отделения реанимации как после плановых хирургических вмешательств, так и при экстренной госпитализации, являются пациентами с высоким риском развития инфекционных осложнений и неблагоприятного исхода. Наряду с применением клинических шкал и использованием различных биомаркеров, ведется научный поиск новых маркеров критических состояний с высокой чувствительностью и специфичностью и заметным откликом на лечение. Микробные (метаболиты ароматических α -аминокислот тирозина, фенилаланина и триптофана и летучие жирные кислоты) и митохондриальные метаболиты (дикарбоновые кислоты из цикла Кребса) являются потенциально значимыми маркерами, поскольку отражают дисфункцию кишечной микробиоты при критических состояниях, и могут быть использованы в клинической практике у пациентов разных групп. К настоящему моменту разработан ряд методологических решений для совместного определения метаболитов разных групп (фенил-, индол-содержащие, летучие жирные и дикарбоновые кислоты) в биологических образцах (сыворотка крови здоровых доноров и пациентов в критическом состоянии с различными патологиями, спинномозговая жидкость нейрохирургических пациентов) методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии с последующим использованием для целей характеристики, мониторинга и прогноза исхода и развития послеоперационных осложнений у пациентов в критических состояниях. Полученные результаты демонстрируют, что целевой мониторинг низкомолекулярных метаболитов, измеряемых методами хроматомасс-спектрометрии, может объективизировать показания и обеспечить предсказуемость лечения пациентов в реаниматологии, а наиболее диагностически значимые метаболиты могут использоваться в качестве маркеров-мишеней при жизнеугрожающих состояниях.

ПАССИВНАЯ СОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ НА НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДОМ ГХ/МС С ТЕРМОДЕСОРБЦИЕЙ

**Попов А.С.^а Машигина Е.В.^а Левкина В.В.^а Степашкин А.А.^б
Шпигун О.А.^а Пирогов А.В.^а**

*^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1/3, e-mail: aspopov.anchem.msu@mail.ru*

*^бУниверситет науки и технологий МИСиС,
119049, Москва, Ленинский проспект 4с1*

Одной из областей применения пассивной сорбции является площадная геохимическая съемка (ПГС) - поиск нефтяных месторождений. Метод заключается в сорбции компонентов почвенного воздуха с помощью сорбционных патронов, которые помещают в небольшие углубления в почве. После чего сорбенты анализируют с помощью газовой хроматографии (ГХ) с термодесорбцией. Так как летучие компоненты нефти мигрируют в приповерхностные слои почвы, то по их наличию или отсутствию в почвенном воздухе можно судить о наличии нефти на данной территории.

В настоящее время для большинства работ, посвященных определению нефтяных месторождений, используются коммерчески доступные полимерные материалы, такие как Tenax-ТА. Однако подобные сорбенты часто имеют некоторые недостатки: нельзя работать в условиях высокой влажности, термически неустойчивы при температурах выше 280°C. Кроме того, такие сорбенты производят не в России, поэтому они имеют высокую цену.

Поэтому в настоящее время актуальной задачей аналитической химии является поиск альтернативных материалов для создания сорбентов для улавливания летучих веществ, в частности, углеводородных маркеров нефти. Учеными МГУ и НИТУ «МИСиС» разрабатываются композитные материалы на основе карбида кремния, которые ранее не применялись для нефтепоисковой геохимии. Сорбенты на основе карбида кремния и бутадиен-стирольного каучука (БСК) имеют монолитную структуру, обладают высокой механической прочностью, способностью к регенерации и химической стойкостью в кислых и щелочных средах.

Таким образом, целью данной работы является оценка возможности применения новых композиционных сорбентов на основе карбида кремния и БСК для пассивной сорбции ЛОС с последующим их газохроматографическим анализом с термодесорбцией.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ: НОВЫЙ ПОДХОД К КОНТРОЛЮ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ТОРФЯНЫХ БОЛОТНЫХ ПОЧВ ПРОДУКТАМИ ТРАНСФОРМАЦИИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Попов М.С., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Ульяновская Э.О.

*Лаборатория экоаналитических исследований, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия.
e-mail: markiz.popov@yandex.ru*

Одним из важных аспектов функционирования наземной космической инфраструктуры является экологическое сопровождение ракетно-космической деятельности, важное место в котором отводится решению проблем контроля загрязнения объектов окружающей среды высокотоксичным ракетным топливом на основе 1,1-диметилгидразина и продуктами его трансформации. К таким объектам в первую очередь относятся торфяные болотные почвы, характерные для большинства районов падения отработанных частей ракет-носителей, находящихся на территории РФ. В связи с этим, существует потребность в создании комплекса методик для быстрого и высокочувствительного определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в данном типе почв.

В настоящем исследовании предложен подход к одновременному определению широкого круга азотсодержащих продуктов окисления НДМГ, основанный на прямой термодесорбции аналитов из торфяной почвы и дальнейшим определением методом ГХ-МС высокого разрешения. Подход отличается простотой, отсутствием пробоподготовки, а так же является «зелёной» альтернативой существующим методикам, выигрывая при этом в чувствительности. Установлено, что введение в образец почвы массой 3мг и влажностью 70%, 10мкл 10% NaOH обеспечивает достижение высоких (30-100%) степеней извлечения при относительно низких температурах термодесорбции (200°C) при продолжительности 30 мин. Произведена апробация на реальных объектах, в которых обнаружены 11 из 13 аналитов в диапазоне концентраций 50-196100 мкг/кг. В результате нецелевого скрининга в образцах почвы загрязненных ракетным топливом удалось обнаружить 40-100 азотсодержащих продукта трансформации.

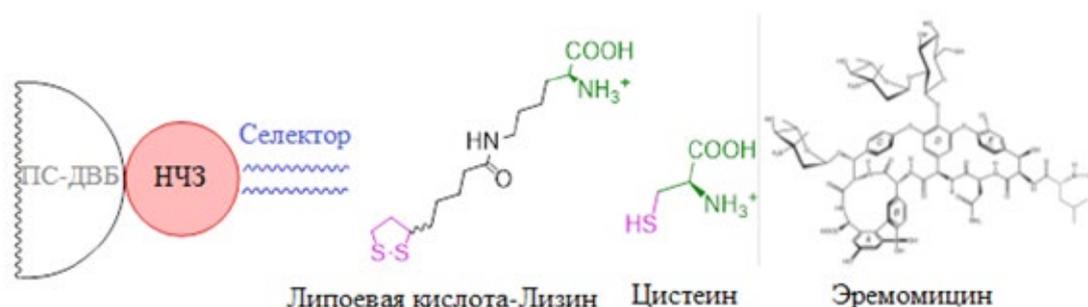
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания FSRU-2024-0003)

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Просунцова Д.С., Ананьева И.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: inhusoria6@yandex.ru*

Одним из интенсивно развивающихся направлений в разработке новых неподвижных фаз для жидкостной хроматографии является применение функциональных наногибридных материалов¹. Актуальной задачей является создание хиральных неподвижных фаз. Представлен новый подход к синтезу полимерных наногибридных материалов с наночастицами золота (НЧЗ) и исследовано применение таких сорбентов в ВЭЖХ. НЧЗ позволяют легко функционализировать полимерную матрицу. В качестве селекторов выступают аминокислоты, в том числе с использованием спейсера для удаления от поверхности матрицы, макроциклические антибиотики.



Исследования физико-химическими методами показали, что использование НЧЗ позволяет увеличить функциональную поверхность, а эффективность иммобилизации селекторов сопоставима с ковалентным закреплением.

Таблица 1. Сравнение эффективности колонок

Неподвижная фаза	N тг/м	
	Ацетон	Толуол
ПС-ДВБ-Au-Эремомицин	1830	810
ПС-ДВБ-Эремомицин	690	420

Полученные материалы применяли для разделения смесей различной природы в ОФ, ПО и гидрофильном режимах хроматографии. Сорбенты проявили энантиоселективность к профенам, β -блокаторам, аминокислотам и их производным, что позволяет говорить об универсальности полученных хиральных неподвижных фаз.

Литература

1. Nesterenko E.P., Nesterenko P.N., Connolly D., He X., Floris P., Duffy E., Paull B., *Analyst*, 2013, **15**, 138.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СРЕДСТВО КОНТРОЛЯ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Миненкова И.В., Буряк А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119071, Ленинский пр-кт., 31 корп. 4
ivanpic4586@gmail.com*

Современные аналитические методы включают в себя хромато-масс-спектрометрические методики, которые в большинстве случаев используются, когда необходимо провести идентификацию соединений в сложной смеси (часто в следовых количествах). Хромато-масс-спектрометрия показала себя незаменимой в этой области. Также, отдельно масс-спектрометрия широко применяется для количественного анализа и идентификации в режиме высокого разрешения. Для таких работ применяются методы мягкой ионизации, так как необходимо получение молекулярного иона.

Масс-спектрометрия используется также в области исследования физикохимии поверхности. Авторами показано, что метод масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией позволяет проводить мониторинг поверхности в широкой области и с высоким разрешением. В этом случае возможен не только целевой поиск, но и идентификация неизвестных соединений с подтверждением структуры в режиме высокого разрешения. Авторами разработан способ построения диаграмм поверхности с возможностью извлечения распределений конкретных соединений. Метод успешно применяется для исследования конструкционных материалов для поиска загрязнений, технологических примесей и токсичных продуктов, занесённых в результате эксплуатации. Метод также успешно применяется для поиска коррозионных поражений металлических поверхностей и изучения механизмов работы ингибиторов. Также в работе показана возможность исследования неметаллических материалов. Также, масс-спектрометрия позволяет изучать сами процессы ионизации, проходящие в источнике и давать множество полезной информации о метастабильных формах существования. Авторы исследовали ряд неорганических и органических соединений методами масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией и электрораспыления и обнаружили, что природа соединений значительно влияет на механизмы ионизации. Показано, что при ионизации возможны не только распад молекул, но и их ассоциирование, причём этим процессом можно управлять, изменяя параметры прибора или состав образца.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА УДЕРЖИВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА HYPERCARB™ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

**Разницына В.М.,^а Шафигулин Р.В.,^а Барышникова В.С.,^а
Куркин В.А.,^б Буланова А.В.^а**

^аСамарский университет, 443086, Самара, Московское шоссе 34,
e-mail: v_raznitsyna@mail.ru

^бФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России, 443099, Самара, ул. Чапаевская, 89

HYPERCARB™ представляет собой перспективный для ВЭЖХ графитоподобный адсорбент, характеризующийся высокой селективностью, механической прочностью и химической инертностью, широким рабочим диапазоном pH.

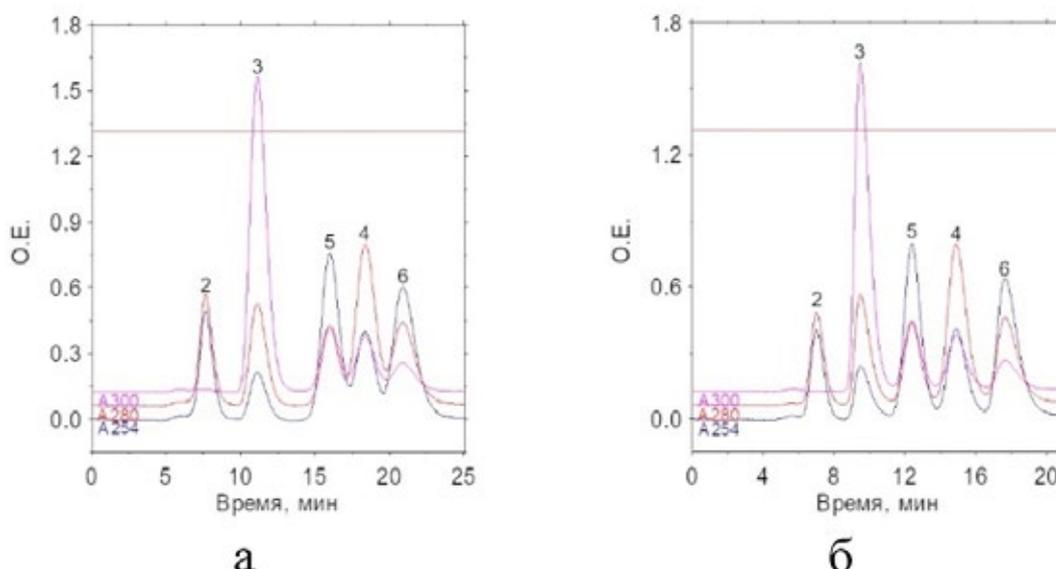


Рисунок 1. Хроматограммы разделения смеси кислот в системах без добавок ИЖ (а) и с добавлением 1 бутил 2,3 диметилимидазолий бромид (б).

2 - бензойная, 3 – салициловая, 4 - п нитробензойная, 5 - ванилиновая, 6 – коричная кислоты.

В работе изучено влияние имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) различной природы и структуры на сорбцию ароматических кислот (галловой, бензойной, салициловой, ванилиновой, п нитробензойной, коричной) из водно-ацетонитрильных растворов (вода/ацетонитрил – 35/65, 30/70, 25/75, 20/80, 15/85 об.%, 0,1% ТФУ) на HYPERCARB™ при 35°C.

Установлено, что добавление ИЖ в подвижную фазу (ПФ) приводит как к уменьшению, так и к увеличению удерживания исследуемых ароматических кислот в зависимости от структуры используемой ИЖ. Это можно объяснить образованием ионных пар и изменением гидрофобного эффекта при сорбции исследуемых кислот в системах с ИЖ. Выявлено, что добавки в ПФ некоторых ИЖ увеличивают селективность разделения смеси кислот и уменьшают время хроматографического анализа (рис. 1).

При анализе зависимости фактора удерживания от содержания ацетонитрила в ПФ показано, что наблюдаются некоторые аномалии удерживания для галловой и ванилиновой кислот: с увеличением содержания ацетонитрила в элюенте удерживание галловой кислоты увеличивается на HYPERCARB™. Для ванилиновой кислоты удерживание увеличивается при большом содержании ацетонитрила в ПФ (более 85 об.%).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397,
<https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДИПЕПТИДОВ НА АДсорбЕНТАХ С ПРИВИТЫМИ АНТИБИОТИКАМИ

Решетова Е.Н.,^a Барашкова А.С.^{a,b}

^aИнститут технической химии УрО РАН, 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

^bПермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29
e-mail: lenire@yandex.ru

Короткие пептиды являются важными соединениями в биологических системах. Оптические изомеры пептидов могут обладать разной биологической активностью. Настоящее исследование представляет интерес для разработки хроматографических методов получения энантимерно чистых дипептидов (ДП). Эффективным способом решения такой задачи является хиральная хроматография. Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) на основе макроциклических антибиотиков (МА) показывают преимущества в энантиоразделении низкомолекулярных пептидов, в частности ДП.

Изучено хроматографическое поведение ХНФ Chirobiotic-T и Nautilus-E с привитыми к полно-пористым частицам силикагеля размером 5 мкм МА тейкопланином (*T*) и эремомицином, а также ХНФ Chiral-T и Chiral-V с привитыми к поверхностно-пористым частицам силикагеля размером 2.7 мкм МА - *T* и ванкомицином по отношению к стереоизомерам ДП. Исследования выполняли на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Series с диодно-матричным детектором. Стереоизомеры ДП использовали в виде водных или метанольных растворов с концентрацией 0.2-0.5 мг/мл и объемом пробы 2 мкл. Элюентами служили смеси вода-метанол с добавкой $2 \cdot 10^{-4}$ М CH_3COONa . Использовали стереоизомеры ДП (Sigma Aldrich): Leu-Leu, Leu-Phe, Phe-Leu, Phe-Gly, Gly-Phe, Leu-Gly, Gly-Leu, Ala-Ala.

Показано проявление комплементарной энантиоселективности ХНФ с МА к стереоизомерам ДП. Исследовано влияние состава растворителей в элюенте на удерживание и энантиоразделение ДП. Установлено, что липофильность ДП существенно влияет на характер зависимости удерживания от концентрации метанола в элюенте. Для аппроксимации и интерпретации зависимостей удерживания ДП (монотонных и U-образных) от содержания модификатора в элюенте успешно применена теоретическая модель, учитывающая взаимодействие обоих растворителей бинарного элюента как с аналитом, так и с центрами адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00085.

К ВОПРОСУ О ТЕРМИНОЛОГИИ В ХРОМАТОГРАФИИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Рыбакова Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, к.4,
e-mail: rybakova_elena@list.ru*

Специфика применения метода ионной хроматографии (ИХ) и характерные только для этого метода механизмы разделения вызывают необходимость открытой дискуссии в области терминологических формулировок. О краткой истории формирования основ общепринятой хроматографической терминологии доложено автором ранее¹.

Метод ионной хроматографии, предложенный в 1975 г. Х. Смоллом, Т. Стивенсом и У. Бауманом изначально применяли в аналитической химии для анионов и катионов с использованием кондуктометрического детектора с подавлением фонового сигнала с помощью ионообменной колонки (подавителя)². Однако к концу 1970 гг. Дж. Фритц с соавторами предложили вариант без подавителя. Далее в считанные годы ИХ стала широко применяться с любыми детекторами, включая масс-спектрометр, и практически со всеми веществами, которые в подвижной фазе образуют соединения ионного характера. Упомянутые авторы неоднократно поднимали вопросы терминологии ИХ^{3,4}, этого вопроса касались также и отечественные специалисты^{5,6}, однако в международной и отечественной утвержденной номенклатуре^{7,8}, терминология не выдерживает критики.

Предлагается классифицировать методы ВЭЖХ по 2 группам: Молекулярная и Ионная хроматография; предложены новая формулировка для метода ИХ, а также дополнительная классификация ИХ по механизму разделения: Ионообменная хроматография, Ион-эксклюзионная хроматография, Ион-парная хроматография.

Литература

1. Рыбакова Е.В. Исторические аспекты формирования и использования терминологии в ионной хроматографии / Сб. Материалы II Межд. конф. РНКИФНТ РАН. М.: ИИЕТ РАН, 2024. с.94-96
2. Small H., Stevens T.S., Bauman W.O. Anal.Chem. 1975. V. 47. № 11. P. 1801-1809.
3. Fritz J.S., Gjerde D.T. Wiley-VCH., 2009. p. 377pp.
4. Small H. Anal. Chem. 1983, Vol. V.55, N.2, pp. 235A-242A.
5. Рачинский, В.В., Гапон Т.Б. Хроматография в биологии. Изд. АН СССР, 1953.
6. Москвин Л.Н. Классификация методов разделения. Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017 г., Т. 4 (62). Вып. 2., С. 163–214.
7. Nomenclature for Chromatography (IUPAC Recommendations, 1993). Pure and Appl. Chem. 1993, Vols. V. 65, N 4., p. P. 819.
8. Хроматография. Основные понятия. Терминология / Под ред. В.А. Даванкова. Серия «Сборники научно-нормативной терминологии». Вып. 114. М.: Комитет научной терминологии РАН, 1997

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, ДОПИРОВАННОГО ТЕРБИЕМ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ И СЕРЕБРОМ (Ag-Ni/Tb-МС)

Токранов А.А.,^{a,b} Токранова Е.О.,^a Шафигулин Р.В.,^a Буланова А.В.^a

^aСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, 443086, Самара, Московское шоссе 34,

^bСамарский научно-исследовательский проектный институт, 443010, Самара, Вилоновская 18,
e-mail: fileona@mail.ru

Наиболее простым и универсальным методом получения мезопористых силикагелей является темплатный синтез, в ходе которого оказывается возможным контролировать текстурные и морфологические характеристики получаемого кремнеземного пористого материала (рис.1).

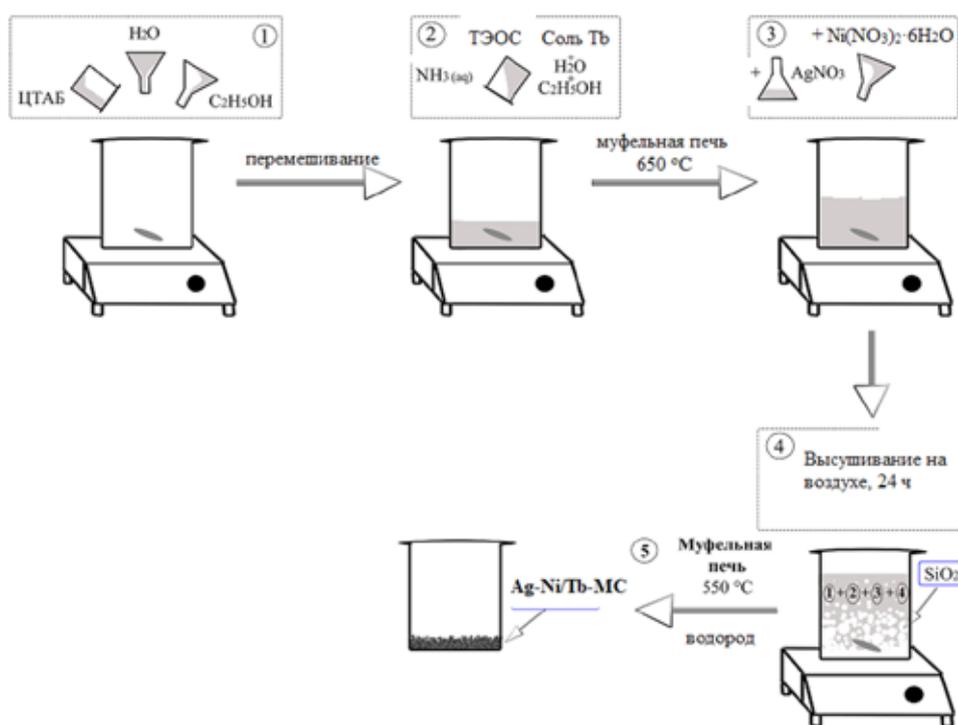


Рисунок 1. Схема синтеза Ag-Ni/Tb-МС.

В последние годы широкое применение в катализе получили биметаллические катализаторы, содержащие переходные металлы, различной природы. Наиболее распространенными носителями являются оксиды алюминия или кремния. Предполагается, что промотирование имеет электронную природу и обусловлено переносом электронной плотности от менее активного металла к более активному, что приводит к снижению адсорбции адсорбата, либо геометрическую природу, связанную с блокировкой низкокоординированных атомов активного металла. В работе исследованы сорбционные свойства биметаллического катализатора на основе силикагеля, допированного тербием и модифицированного никелем и серебром. Сорбатами служили органические соединения, относящиеся к различным классам.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ПОЛИНАФТАИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Хабаров В.Б.^а Панина Л.И.^б

^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: victor.khabarov2013@yandex.ru*

^б*НИОКО «Биоэкомониторинг», 107082, Москва, ул. Новая дорога, 11б*

Применение термостойких полимерных сорбентов полинафтаиленбензимидазолов (ПНБИ-1-4) для газохроматографического разделения и концентрирования летучих веществ с температурой кипения от -56 до +400°C из плохо сорбирующихся газов, например воздуха. Температурный предел использования сорбентов 480-500°C, удельная поверхность 20-30 м²/г¹.

ПНБИ-1-4 могут применяться для концентрирования примесей летучих соединений, выделяющихся из древесных, композиционных и полимерных материалов, для анализа смесей соединений разной геометрической структуры, для определения примесей циклических и разветвленных соединений в соединениях нормального строения, для разделения предельных, непредельных, ароматических и гетероциклических соединений, для определения воды в органических соединениях, для анализа воздуха, СО и СО₂.

Установлено, что ПНБИ-1-4 по сравнению с тенаксом имеют большие объемы удерживания V_g (мл/г) для органических веществ: формальдегида, аммиака, метанола, фенола, винилхлорида, бензола, толуола, этилбензола, стирола и других, выделяющихся при производстве и эксплуатации композиционных, древесных и полимерных материалов. Например, при 20°C удельный объем удерживания (мл/г) равен на тенаксе для аммиака - 13, формальдегида - 46, метанола - 231, на ПНБИ-1-4 для аммиака - 360-402, формальдегида - 736-794, метанола - 25130-26700. Аналогичное увеличение V_g наблюдается и для других органических веществ. Это позволяет накапливать в концентраторе с ПНБИ-1-4 значительные количества указанных компонентов до проскока при санитарно-химических исследованиях и является существенным достоинством по сравнению с тенаксом. Для обеспечения компактного ввода сконцентрированных летучих органических веществ в колонку для разделения, десорбцию проводят при температуре 200-320°C. При этом важно отметить, что форма хроматографических пиков анализируемых веществ практически не меняется по сравнению с прямым вводом смеси паров газовым шприцем.

Литература

1. Панина Л.И., Глазунова Л.Д., Забельников Н.С., Сакодынский К.И., Хабаров В.Б. *А.с. 993724 СССР*, 1981.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОДХОДОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕХАНИЗМА УДЕРЖИВАНИЯ В ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Шемякина А.О., Максимов Г.С., Смагина М.А.,
Ивакина К.В., Чернобровкина А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, с. 3,
e-mail: a.o.shemiakina@gmail.com*

Гидрофильная хроматография является удобным методом анализа многокомпонентных смесей, содержащих полярные вещества различной структуры и заряда. Для выбора условий разделения подобных смесей необходимо понимание возможных способов управления селективностью. Прогнозирование эффектов, возникающих при изменении того или иного параметра, возможно при условии понимания механизма удерживания, реализующегося в гидрофильном режиме, который является комбинацией распределения, электростатических и иных адсорбционных взаимодействий.

С целью изучения механизма удерживания проводили разработку подходов для оценки вкладов данных взаимодействий в удерживание аналитов различных кислотно-основных свойств, предварительно оценивая влияние на них природы компонентов буферного раствора элюента. Применимость подходов была показана для силикагеля, диольной и аминофазы, силикагеля, модифицированного эремоницином, цвиттер-ионными и полиаминогруппами. Ключевая идея состояла в варьировании одного параметра подвижной фазы при фиксировании остальных. Для оценки вкладов ионного обмена и распределения в удерживание тестовых веществ использовали модели, предложенные для других режимов хроматографии с соответствующими механизмами удерживания, а также проводили установление термодинамических параметров по уравнению Вант-Гоффа.

В результате продемонстрировали влияние состава элюента и структуры неподвижной фазы на соотношение вкладов разных видов взаимодействий сорбент-сорбат для представителей органических ионов, слабых кислот и оснований. Для веществ, в удерживание которых ионный обмен вносит существенный вклад, были установлены положительные энтальпии переноса вещества из подвижной фазы в неподвижную. Полученные тренды для факторов удерживания и вкладов механизмов при варьировании состава элюента позволили интерпретировать изменения селективности и выбрать условия разделения многокомпонентной смеси полярных веществ разных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00140.

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ – МОДНОЕ ВЕЯНИЕ ИЛИ РАБОЧИЙ ИНСТРУМЕНТ?

Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
Россия 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: shonastya@yandex.ru*

Последние годы машинное обучение и искусственный интеллект чрезвычайно популярны и применяются в самых разных областях. Применение машинного обучения к тем задачам, к которым оно ранее не применялось, давно стало трендом, и работы, в которых оно упомянуто, всегда вызывают интерес. Однако каждый раз встает вопрос, реально ли машинное обучение способно повлиять на состояние дел в той или иной области или его применение – лишь дань моде.

Одним из основных методов, используемых при нецелевом анализе, является газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС). Этот метод позволяет получить значительное количество информации о составе смеси, но не способен однозначно установить структуру неизвестного компонента. Машинное обучение существенно расширяет возможности ГХ-МС и может быть использовано для предсказания индексов удерживания, для ранжирования кандидатов при поиске по базам данных масс-спектров, для предсказания и интерпретации масс-спектров, для создания возможных новых структур-кандидатов, для обработки «сырых» масс-хроматограмм и для предсказания свойств молекул, которые были идентифицированы в смеси.

Одной из возникающих проблем при обучении моделей являются ошибки в базах данных, которые влияют на точность дальнейшего предсказания. Нами были найдены ошибки в базе данных NIST для относительно простых соединений – триазол, имидазол и их производные. Исправление ошибочных значений в обучающем наборе данных и переобучение моделей позволит еще надежнее устанавливать структуры соединений при нецелевом ГХ-МС анализе.

Эффективность сочетания ГХ-МС и методов искусственного интеллекта была продемонстрирована на примере идентификации продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина, что является важной задачей. Проверка предложенных структур-кандидатов с помощью стандартов показала надежность описанных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10053.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ДИКЛОФЕНАКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Авхадиева Е.А., Харитонов Л.Д., Левкина В.В., Новоторцев Р.Ю.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: avhadieva.eva@yandex.ru*

Противовоспалительный препарат диклофенак занимает одну из лидирующих позиций по концентрации и распространённости в водных объектах по всему миру.¹ Побочный продукт производства риса – рисовая шелуха – можно назвать уникальным сорбентом для очистки вод от этого потенциально опасного вещества.²

В ходе работы изучены характеристики активированного углеродного сорбента, полученного на основе рисовой шелухи: содержание и химическое состояние элементов в поверхностном слое (методом РФЭС), площадь поверхности и распределение пор по размерам (методом низкотемпературной сорбции-десорбции).

Оценена эффективность сорбции диклофенака из водного раствора активированным углем путем количественного анализа методом ВЭЖХ:

c_0^* , МКГ/МЛ	10	25	50	75	100	125	150	175	200	250	300
c_{ad}^{**} , МКГ/МЛ	9	20	28	33	35	37	40	41	43	44	46
$R=c_{ad}^{**}/c_0^*$, %	90.0	80.0	56.0	44.0	35.0	29.6	26.7	23.4	21.5	17.6	15.3

*начальная концентрация диклофенака в водном растворе

**концентрация диклофенака, адсорбированного из водного раствора

На основе данных хроматографического анализа рассчитаны пределы обнаружения (0.1 мг/мл) и определения (0.3 мг/мл) диклофенака.

Установлена зависимость между продолжительностью адсорбционного процесса и долей адсорбируемого вещества. Полученный вид изотермы адсорбции классифицирован как изотерма Фрейндлиха.

Литература

1. Santos L.H., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. – J Hazard Mater 175, 2010.
2. Vu T.N., Le P.H.P., Pham D.N.P., Hoang T.H., Nadda A.K., Le T.S., Pham T.D. Highly adsorptive protein inorganic nanohybrid of Moringa seeds protein and rice husk nanosilica for effective adsorption of pharmaceutical contaminants. – Chemosphere 307, 2022.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТОЧНОСТЬ ПРЕДСКАЗАНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Боровикова С.А., Матюшин Д.Д., Шолохова А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
Россия 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: borovikova7@mail.ru*

Индексы удерживания могут быть использованы в качестве дополнительного фактора для подтверждения/опровержения структуры при нецелевом анализе сложных смесей. Представлено множество моделей на основе глубоких нейронных сетей для предсказания индекса удерживания. Среднюю точность таких моделей обычно оценивают на больших наборах данных, но для конкретной категории молекул точность может сильно отличаться от средней. Целью данной работы является поиск способов оценить надежность предсказания индекса удерживания для конкретной молекулы.

Первым рассмотренным фактором, влияющим на точность предсказания, было сходство молекулы, для которой выполняется предсказание, с молекулами из обучающего набора. Из четырех алгоритмов расчета молекулярного подобия, наилучший результат показали «молекулярные отпечатки пальцев» типа ECFP6. Точность предсказания тем лучше, чем сходство между данной молекулой и наиболее близкой молекулой из обучающего набора выше. Если значение этой величины выше медианного, то в ~10% случаев ошибка предсказания выше 100 (для полярной неподвижной фазы).

Также было рассмотрено, как различие между предсказаниями, сделанными с помощью разных моделей, связано с точностью предсказания (при сравнении со справочной величиной). Для этого была использована кластеризация молекул на кластеры сходных по структуре. Точность сильно отличается для различных кластеров.

В одной из ранее опубликованных работ предсказание индексов удерживания для полярной и неполярной неподвижных фаз было использовано для установления структуры неизвестных продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина. Было показано, что для многих из этих структур предсказания для полярной неподвижной фазы может быть весьма ненадежным и должно использоваться с большой осторожностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10053

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРГАНОРАСТВОРИМЫХ АНАЛИТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ МОНОЛИТНЫХ ХРОМАТО- ДЕСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

Платонов И.А., Брыксин А.С.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»,
443086, Самара, Московское шоссе, 34
e-mail: 79376442669@yandex.ru*

Правильность, точность и прецизионность количественного хроматографического анализа определяется качеством приготовления стандартных образцов состава, разработка и применение которых позволяет решать аналитическим лабораториям широкий круг прикладных задач.

В работе представлены результаты исследования хромато-десорбционных систем (ХДС), позволяющих создавать растворы с нормированным количеством органорастворимых аналитов. Изготовленные экспериментальные образцы представляют собой композиционный материал, получаемый в результате полимеризации двухкомпонентной эпоксидной смолы, в котором аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент, равномерно распределен в объеме полимера. В качестве аналитов служит ряд карбоновых кислот.

Проведена экстракция аналитов из МХДС при различных температурных и барометрических условиях в статическом и динамическом режимах экстракции с использованием специально разработанной экстракционной установки. Проведена сравнительная оценка количества десорбированного органорастворимого аналита экстрагентом в статическом и динамическом режимах. Показано, что динамический способ экстракции характеризуется возможностью создавать потоки органических растворителей в течение более длительного времени, при этом выход на рабочий квазистационарный режим, который характеризуется отклонением концентрации аналита не более 10%, достигается быстрее.

Полученные результаты позволяют рекомендовать изготовленные МХДС для создания растворов органических растворителей с известным содержанием целевого вещества.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПИВОВАРЕННЫХ СОРТОВ ХМЕЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЭЖХ-МСВР И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЕЙ

Васильева Е.Н., Ихалайнен Ю.А., Родин И.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3,
e-mail: elizaveta.vasileva@chemistry.msu.ru*

Хмель обыкновенный (*Humulus lupulus* L.) – многолетнее вьющееся растение семейства коноплевых. Хмель используется в приготовлении пива как ароматизатор и консервант, а также в биологически-активных добавках. Уникальный профиль биологической активности этого растения формируется разнообразием его вторичных метаболитов, к которым относятся альфа-, бета- горькие кислоты и флавоноиды. Основным методом анализа биологически-активных компонентов хмеля является ВЭЖХ-МС с обращено-фазовым разделением, а использование масс-анализаторов высокого разрешения повышает информативность анализа¹. При анализе метаболома растений необходимо использовать молекулярные сети для идентификации неизвестных компонентов из-за ограниченной информации в базах данных и хроматомасс-спектрометрических характеристик.

Целью настоящей работы стала характеристика метаболома пивоваренных сортов хмеля по результатам анализа образцов методом ОФ-ВЭЖХ-МСВР и дальнейшей визуализацией экспериментальных данных путём автоматической разметки масс-хроматограмм и построения молекулярных сетей. Анализ проводился на ВЭЖХ-МС с масс-анализатором типа орбитальная-ионная ловушка в режиме накопления спектров фрагментации «зависащем от данных». Полученные данные прошли процедуры разметки хроматографических пиков и фильтрации, после чего с помощью сервиса GNPS были построены молекулярные сети, связывающие близкие по структуре спектров фрагментации компоненты. По совокупности наблюдаемых фрагментов, информации об удерживании, сравнению с базами данных и литературными источниками проводилась идентификация компонентов.

По результатам работы было охарактеризовано более 50 компонентов исследуемых экстрактов, в том числе были предложены структуры для соединений, ранее не описанных в литературе. Настоящая работы демонстрирует эффективность использования молекулярных сетей при характеристике сложных образцов.

Литература

1. Farag M.A., Porzel A., Schmidt J., Wessjohann L.A. *Metabolomics*, 2012, **8**, 492-507.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ - ТАНДЕМНОЙ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПОЧВАХ

Вахрамеев С.А., Овчинников Д.В., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17
e-mail: v.vahrameev@narfu.ru*

1,1-Диметилгидразин – высокореакционное и токсичное вещество, широко используемое в ракетно-космической деятельности. За долгий период его применения привело к загрязнению территорий, находящихся в местах падения ракет-носителей, не только ракетным топливом, но и его продуктами трансформации. Для мониторинга содержания образующихся токсичных соединений на сегодняшний день используют ГХ и ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием, имеющие недостатки в виде долгого времени анализа, в случае с ГХ, и высоким расходом органических растворителей, в случае с ВЭЖХ. Альтернативой для определения образующихся соединений, может быть СФХ, зарекомендовавшая себя как зеленый, экспрессный и селективный метод.

Нами предложено два подхода на основе СФХ-МС/МС техники к определению продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, а именно диметилгидразида муравьиной кислоты и двух диметилмочевин, а также 20 гетероциклических азотсодержащих соединений различных классов – пиразолы, имидазолы, триазолы и пиридины. Оба подхода сочетают в себе экспрессность, селективность и высокую чувствительность. Разделение осуществлялось с использованием неподвижных фаз ВЕН-2ЕР и HSS Cyano (силикагели с привитыми 2-этилпиридиновыми и цианопропильными группами). Время анализа составляет 2 и 8 мин., соответственно. В сочетании с жидкостной экстракцией под давлением предел количественного определения анализируемых соединений составляет от 0,03 до 1,8 мг/кг при отсутствии значительных матричных эффектов как для торфяной, так и для песчаной почв – 75–115%.

Анализ торфяной и песчаной почв, загрязненных ракетным топливом, показал наличие некоторых определяемых соединений с концентрациями от 0,27–10 мг/кг и 1–190 мг/кг соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания FSRU-2024-0003.

СПОСОБЫ ГРАДИЕНТНОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРИСТОГО ГРАФИТИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

Гутенев К.С., Цизин Г.И., Статкус М.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
кафедра аналитической химии; г. Москва, Ленинские горы 1с3.
e-mail: g-5676@yandex.ru*

Разделение гидрофильных органических веществ, присутствующих в водных растворах в ионной и молекулярной формах, является достаточно сложной задачей из-за слабого удерживания таких веществ на многих стационарных фазах. Для разделения/определения ряда гидрофильных компонентов кислотного характера (карбоновых и фосфоновых кислот, некоторых фосфорорганических пестицидов) предложено применять градиентные режимы элюирования водными растворами муравьиной кислоты при использовании пористого графитированного углерода в качестве неподвижной фазы.

Выбраны условия хроматографического разделения и форма градиента, при которых достигается наилучшее разделение смесей указанных аналитов. Показано, что увеличение концентрации муравьиной кислоты в подвижной фазе до 0,5% и выше приводит к ухудшению формы пиков и увеличению шумов.

Проведено сравнение параметров разделения гидрофильных аналитов в изократическом и градиентном режимах элюирования. Установлено, что применение градиента концентрации муравьиной кислоты увеличивает время удерживания аналитов и улучшает их разделение по сравнению с изократическим режимом на колонке Нурегсарб. На примере фосфорорганических пестицидов показано, что градиентное элюирование влияет на разделение аналитов, находящиеся в нейтральной среде в форме анионов, в то время как удерживание аналитов-катионов не изменяется. Показано, что замена формиата в подвижной фазе на гидрокарбонат при кондиционировании колонки перед инъекцией образца не приводит к изменению времен выхода аналитов.

Выдвинуто предположение о том, что особенности удерживания аналитов на сорбенте Нурегсарб в выбранных условиях можно объяснить вытеснительным «квази-ионнообменным» механизмом элюирования и влиянием добавки анионов в составе подвижной фазы на взаимодействие аналитов кислотной природы с поверхностью сорбента.

Работа выполнена в рамках работ по теме госзадания № АААА-А21-121011990021-7

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ФЛАВНОИДОВ УПОРЯДОЧЕННЫМИ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ В ПРИСУТСТВИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СОРБАТОВ, КАК СТАДИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Завалюева А.С., Карпов С.И., Селеменев В.Ф.

*Воронежский государственный университет,
394018, Воронеж, Университетская площадь 1
e-mail: a-kh-01@yandex.ru*

Развитие методов пробоподготовки связано с использованием новых материалов с контролируемыми свойствами. Появление кремнеземов с упорядоченной наноструктурой позволяет повысить эффективность сорбционного концентрирования, особенно при твердофазной экстракции в динамических условиях¹. Контроль размера пор, удельной плотности сорбционных центров и их распределения на поверхности мезопор позволяет выбирать оптимальный сорбент при анализе определенной группы веществ. Селективность извлечения целевых веществ может быть значительно повышена путем синтеза сорбентов в присутствии потенциальных сорбатов.

Упорядоченные мезопористые кремнеземы получали золь-гель синтезом с гидротермальной обработкой. Полифенольные вещества определяли в различных природных объектах с пробоподготовкой твердофазной экстракцией и ее современными вариантами (матричным твердофазным диспергированием и дисперсионной твердофазной экстракцией) с использованием в качестве сорбентов упорядоченных мезопористых кремнеземов. Определением веществ проводили методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.

Применение наноструктурированных кремнеземов с высокоразвитой поверхностью позволяет повысить полноту извлечения аналитов из сложных матриц. Улучшаются параметры их разделения, достигаются высокие степени десорбции при минимальных объемах растворителя.

Литература

1. Wang D., Chen X., Feng, J., Sun M. *Journal of Chromatography*, 2022, **1675**, 463157.

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-2023-0009.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ СЕРИНА И АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ТКАНЯХ ГОЛОВНОГО МОЗГА ЧЕЛОВЕКА

Зиганшина Д.И., Аснин Л.Д.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,
email: dahsha2012@ya.ru*

D-аминокислоты могут выступать в роли биомаркеров ряда серьезных нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, шизофрения, болезнь Паркинсона¹. Популярным методом определения D-аминокислот в присутствии L-аминокислот в биологических образцах является хроматография на хиральных колонках. Часто для этой цели применяют колонки с хиральными неподвижными фазами (ХНФ) с привитыми циклодекстринами, которые характеризуются значительным временем анализа². В данной работе предложено использовать новую ХНФ с лигандом цвиттерионного типа, которая позволит сократить время хроматографической стадии анализа в 2 раза. Работу выполняли на хроматографе Ultimate 3000 (Thermo Fisher, Германия). Разделение энантиомеров серина и аспарагина проводили на ХНФ с привитым к силикагелю аддуктом хинидина и Leu-Ala (колонка ASTRA CHSAK 58B 150 мм x 3 мм). В качестве подвижной фазы использовали метанол с добавками муравьиной кислоты (50 мМ) и триэтиламина (25 мМ). Пробы дериватизировали дансилхлоридом³. Обсуждаются вопросы точности, правильности и воспроизводимости анализа. Рассматривается влияние матрицы биологических образцов на точность и правильность определения энантиомеров аминокислот.

Литература

1. Fuchs S. A., Berger R., Klomp L. W.J., de Koning T. J. *Mol. Genet. Metab.*, 2005, **85**, 168-180.
2. Lämmerhofer M. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 6095-6103.
3. Tapuhi Y., Schmidt D. E., Lindner W., Karger B. L. *Anal. Biochem.*, 1981, **115**, 123-129.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-13-00038.

ФТАЛИЛГЛИЦИЛ ХЛОРИД – НОВЫЙ ДЕРИВАТИЗИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ В МОЧЕ

Зорина М.О., Темердашев А.З., Доценко В.В., Журкина К.А.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
e-mail: zorinaamaria@gmail.com*

Аминокислоты являются основными структурными элементами молекул белков. Их аномальные концентрационные уровни в биологических жидкостях человека могут свидетельствовать о наличии связанных с врожденным нарушением метаболизма патологий, таких как фенилкетонурия, вследствие чего определение аминокислот имеет важнейшее значение для целей клинической диагностики.

В настоящее время наиболее распространенным методом определения аминокислот является обращенно-фазовая ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. Учитывая полярную природу аналитов, для применения данного метода необходима дериватизация, позволяющая внедрить в молекулы аминокислот неполярный фрагмент. Существующие реагенты обладают рядом недостатков, среди которых невозможность дериватизации вторичных аминогрупп вследствие стерических затруднений и длительное время инкубирования. Возникает необходимость в разработке новых дериватирующих реагентов, позволяющих нивелировать вышеуказанные недостатки.

В данной работе в качестве нового дериватирующего реагента изучается фталилглицилхлорид – реагент, широко используемый в органическом синтезе. Схема дериватизации представлена на рис. 1.

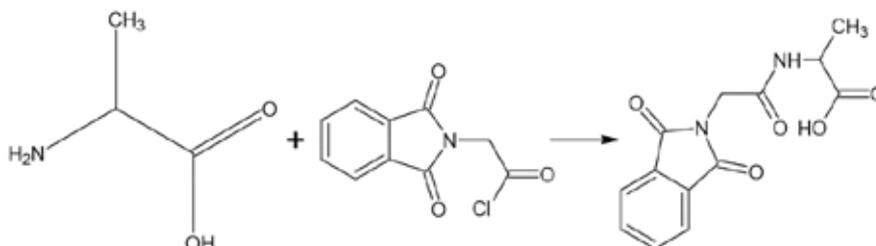


Рисунок 1. Схема дериватизации аланина фталилглицилхлоридом

Анализ реальных образцов мочи проводили методом УВЭЖХ-МСВР. Была оценена эффективность дериватизации аминокислот новым реагентом и изученными реагентами – дансилхлоридом, о-фталальдегидом и 9-фторенилметилхлороформиатом. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований нового реагента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-43-00003, с использованием научного оборудования ЦКП «Экологоаналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ В МИКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ

Казакова В.Д., Рожманова Н.Б., Ланин С.Н., Нестеренко П.Н.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3,
e-mail: viktorialuzanova.1998@gmail.com*

В настоящее время существует растущий интерес к использованию микропористых сорбентов в ВЭЖХ, в частности, широкопористых неорганических цеолитов. Размер пор ($D_{пор}$) цеолитов в 2-3 раза превышает размеры молекул с молекулярной массой менее 60–70 у.е., что увеличивает селективность их разделения из-за молекулярно-ситового эффекта. В работе изучен механизм адсорбции спиртов на цеолите 13X и, для сравнения, на силикагеле в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ.

В работе использовали колонки, заполненные микросферическим цеолитом 13X (50×4.6 мм, 5 мкм, $D_{пор} = 0.74$ нм)¹ и мезопористым силикагелем Partisil P10 (250×4.6 мм, 10 мкм, $D_{пор} = 8.5$ нм). В качестве элюентов использовали метанол или ацетонитрил. Показано, что удерживание сорбатов на цеолите 13X1 и силикагеле определяется полярностью (P') и совокупностью специфических и неспецифических межмолекулярных взаимодействий. При использовании ацетонитрила для обоих сорбентов наблюдали выраженную зависимость удерживания (k') нормальных спиртов от длины углеводородного радикала ($n_c = 1-12$). Зависимость удерживания n -спиртов для цеолита 13X соответствует эксклюзионному механизму. На мезопористом силикагеле n -спирты удерживаются слабее, зависимость $\log k - n_c$ более пологая и менее выраженная. Аналогичные зависимости, полученные для кетонов, подтверждают ситовой эффект для цеолита 13X, но не для силикагеля.

Рассчитаны значения относительной энтальпии адсорбции (ΔH^0) для гомологического ряда спиртов на цеолите 13X. Изменение значений ΔH^0 отличается от порядка изменения теплот адсорбции спиртов, измеренных ранее методом ГХ². Рассмотрена возможность разделения обычных и дейтерированных аналогов ряда соединений на цеолите 13X.

Литература

1. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Volgin Y.V., Nesterenko P.N. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1239, 340697.
2. Avgul N.N., Bezus A.G., Dzhigit O.M. *Molecular sieve zeolites. II. Advances in chemistry series*. 102 ed. (ed. by Gould R.F), USA: ACS, 1971, 185.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00161.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭНАНТИОРАЗДЕЛЕНИЯ ДЕРИВАТИЗИРОВАННЫХ АМИНОКИСЛОТ НА ХИРАЛЬНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИНИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

Климова Я.А., Балахнина М.Н., Аснин Л.Д.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермь, Комсомольский проспект 29,
e-mail: yana-klimova-1995@mail.ru*

Аминокислоты являются естественными биомаркерами в физиологических исследованиях. Соотношение энантиомеров некоторых аминокислот может служить важным диагностическим признаком различных патологических состояний. Для определения этого соотношения часто используют метод прямого хроматографического разделения на хиральных неподвижных фазах (ХНФ). Для повышения чувствительности определения аминокислоты дериватизируют реагентами, содержащими хромофорные или флуорофорные группы. В представленной работе изучалась возможность разделения дериватизированных энантиомеров аминокислот на новых ХНФ с привитыми цвиттерионными лигандами, полученными модификацией хининовых алкалоидов (хинина и хинидина) дипептидами. Рассматривалось влияние состава подвижной фазы и температуры на разделение смесей энантиомеров серина и аспарагиновой кислоты, выбранных в качестве модельных объектов ввиду их важности для физиологических и медицинских исследований. Показано, что наилучшее разделение достигается на ХНФ на основе хинидина с дипептидом L-Leu-L-Ala при использовании в качестве подвижной фазы 100% MeOH с добавлением 25 мМ муравьиной кислоты и 12.5 мМ триэтиламина и температуре колонки 35 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00038.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНООБМЕННИКЕ

Крашенинина С.В., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3,
e-mail: sofia.krasheninina@chemistry.msu.ru*

В настоящее время ионная хроматография (ИХ) является основным методом определения неорганических и органических ионов в природных водах¹. Метод ИХ отличается низкой стоимостью анализа и высокой эффективностью разделения многокомпонентных смесей.

Короткоцепочечные алифатические амины повсеместно встречаются в водных средах из-за их широкого применения в качестве промежуточных соединений в химической и фармацевтической промышленности. Эти соединения могут быть опасны для здоровья человека, а также они могут образовывать канцерогенные нитрозамины. Таким образом, существует необходимость определения алифатических аминов в различных объектах окружающей среды. Для определения алифатических аминов в воде, как правило, используют хроматографические методы. Существуют методики определения с помощью ГХ и ВЭЖХ. Общая черта данных способов – необходимость длительной подготовки пробы. В ВЭЖХ для увеличения чувствительности часто используют дериватизацию, поскольку алифатические амины не обладают выраженными УФ-поглощением или флуоресцентными свойствами.

В данной работе изучено хроматографическое поведение 16 алифатических первичных, вторичных, третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований с $n_c < 4$ на колонке размером 250 x 4.0 мм, заполненной катионообменным сорбентом на основе ПС-ДВБ с привитыми карбоксильными группами со средним размером частиц 5 мкм.

Получены зависимости удерживания аминов от температуры, концентрации элюента и процента добавки метанола на катионообменном сорбенте и сделаны предположения о механизме удерживания. Показана возможность одновременного разделения шести аминов и шести катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также изучено удерживания в этих условиях некоторых дейтерированных алифатических аминов.

Литература

1. Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W. J. Chromatogr. A. 2008. 1184. P. 456-473.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00161.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ ОЛИГОПЕПТИДОВ

Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119071, Ленинский пр., 31
e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

Масс-спектрометрические методы находят множество применений в современной аналитической химии, как высокочувствительный и универсальный метод количественного анализа и идентификации соединений в сложных смесях. Такие воспроизводимые методы ионизации как электронный удар, применяются для количественного анализа. Методы, менее воспроизводимые и, в то же время, более мягкие позволяют получать масс-спектры равновесного состояния различных молекул и фиксировать образование промежуточных форм их существования.

В настоящей работе приводят результаты исследования олигопептидов в водно-ацетонитрильном растворе с использованием масс-спектрометрии электрораспылительной ионизации и лазерной десорбции. Показано, что такие пептиды как триглицин, аланилглутамин и пролиллейцин могут образовывать ассоциаты из двух или трёх молекул, которые идентифицируются в масс-спектре в виде протонированных или катионированных ионов. Такие результаты получают при наличии в растворе щелочных и щелочноземельных металлов. Отмечено, что при добавлении d-металлов с переменной степенью окисления помимо процессов катионирования наблюдается агрегация молекул вокруг координационного центра атома меди. В масс-спектрах обнаружены крупные ассоциаты из 5-6 молекул пептидов, в том числе с несколькими атомами меди. При образовании ассоциатов из трех и более молекул пептида может происходить замещение не одного, а нескольких протонов, что подтверждается масс-спектрами высокого разрешения. Следует отметить, что число замещаемых протонов иногда может превышать число подвижных протонов в ассоциирующихся молекулах.

Механизм этого процесса до конца не ясен и не описан в литературе. Для установления этого механизма в работе применяли методы тандемной масс-спектрометрии, позволяющие проводить принудительную фрагментацию выбранных кластерных ионов для установления их структуры и, в частности для нашей работы, положение и переход заряда иона при фрагментации и образовании.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АНАЛИТА В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ С ПОСЛЕДУЮЩИМ АНАЛИТИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ

Лабаев М.Ю., Платонов И.А.

*Самарский национально-исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443086, Самара, ул. Московское шоссе, д. 34
e-mail: maxlabaev@gmail.ru*

Одним из перспективных динамических методов создания растворов известной концентрации является хромато-десорбционный, который позволяет получать потоки, содержащие аналит в необходимых концентрациях на протяжении достаточно длительного времени.

Хромато-десорбционный способ создания растворов известной концентрации проводится в две стадии: 1 – хромато-сорбционная заключается в равновесном насыщении сорбента или полимерного материала аналитом, в случае с сорбентом насыщение происходит при температуре выше рабочих температур системы, в случае использования полимерного материала система насыщается аналитом в процессе изготовления, образуя композиционный материал; 2 – хромато-десорбционная заключается в десорбции аналита при прохождении через систему подвижной фазы. Изменяя температуру, можно регулировать величину константы распределения аналита в системе сорбент-подвижная фаза, обеспечивая получение потоков с заданным содержанием аналита.

В данной работе изучались закономерности работы полимерных композиционных хромато-десорбционных систем (ХДС), изготовленных из полимерной смолы при добавлении водорастворимого красителя, нанесённого на поверхность адсорбента, в водных и органических средах, как в статических, так и в динамических условиях. Концентрации аналитов после работы ХДС контролировались методом обращённо-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.

Были определены закономерности десорбции 10 аналитов из полимерных матриц в дистиллированную воду в статических условиях, кроме того, изучалась десорбция водорастворимых аналитов в смесь дистиллированная вода-ацетон, содержание ацетона составляло 1, 10, 50, 100%. Было выявлено, что при увеличении содержания ацетона уменьшается скорость десорбции в статических условиях. Также была проведена динамическая экстракция аналита при 25 и 80°C и давлении 10 Мпа. В результате было установлено, что при длительной работе ХДС начинает десорбировать квазистационарную массу аналита в единицу времени в стационарных условиях вне зависимости от скорости потока.

УСТАНОВЛЕНИЕ ФАКТОРОВ ВЛИЯНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СИЛИКАГЕЛЕ В РЕЖИМЕ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Максимов Г.С., Шемякина А.О., Дритов М.А.,
Чернобровкина А.В., Шпигун О.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, строение 3
e-mail: grigoriymaksimov576@gmail.com*

Существенным фактором влияния на селективность разделения в гидрофильной хроматографии является состав подвижной фазы: доля сильного элюента, концентрация буферного раствора, а также кислотность, что особенно важно, так как анализируемые соединения зачастую проявляют кислотно-основные свойства. В работе предложен подход, позволяющий путем варьирования состава подвижной фазы описывать взаимодействия сорбат-сорбент в режиме гидрофильной хроматографии, а также сравнивать свойства неподвижных фаз различной структуры.

В качестве буферных растворов в диапазоне pH от 3 до 6 использовали натриевые соли уксусной, монохлоруксусной, муравьиной, пропионовой кислот. Дополнительно оценивали вклад электростатических взаимодействий в удерживание веществ путем варьирования концентрации элюирующего иона при постоянной кислотности.

Предложенный подход был применен для сравнения механизмов удерживания и прогнозирования селективности разделения на силикагеле и нейтральной колонке, модифицированной диольными группами Диасфер-300-Диол (диаметр частиц 6 мкм, размер пор 300 Å, АО «БиоХимМак СТ»). В качестве модельных аналитов использовали 11 соединений разных классов. Получены схожие зависимости факторов удерживания от pH для обеих колонок. Для нейтральных соединений, слабых кислот и катионов установлено возрастание факторов удерживания с увеличением pH. В случае слабых оснований зависимость имела максимум. Экранирование матрицы диольными группами приводило к уменьшению факторов удерживания катионов и слабых оснований за счет ослабления электростатических взаимодействий и снижения вклада ионного обмена на 20% по сравнению с силикагелем.

Полученные закономерности позволяют подбирать неподвижную фазу для конкретной аналитической задачи, а также прогнозировать условия селективного разделения соединений с разными кислотно-основными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

ЛИГНАНЫ В ОТХОДАХ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Онучина А.А.

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, Архангельск, Набережная Северной Двины 17, e-mail: a.onuchina@narfu.ru

Непровар, образующийся по причине неполной делигнификации компрессионной древесины в ходе сульфатного способа получения целлюлозы, рассматривается в качестве перспективного источника полифенольных компонентов, прежде всего, лигнанов. Компонентный состав экстрактивных веществ непровара до сих пор не установлен, что препятствует использованию данного сырья с целью выделения ценных соединений.

Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (эксклюзионная, обращенно-фазовая) со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения (ВЭЖХ-МСВР) установлен состав получаемого из непровара водного и ацетонового экстрактов. Показано, что водой извлекается преимущественно лигнин с Mw 5–7 кДа (до 30% от массы непровара). Ацетоновый экстракт состоит из низкомолекулярных полифенольных соединений, а именно лигнанов, основными из которых являются α - и β -конидендрин, дегидронортрахелогенин, секоизоларицирезинол и тодолактол (рисунок).

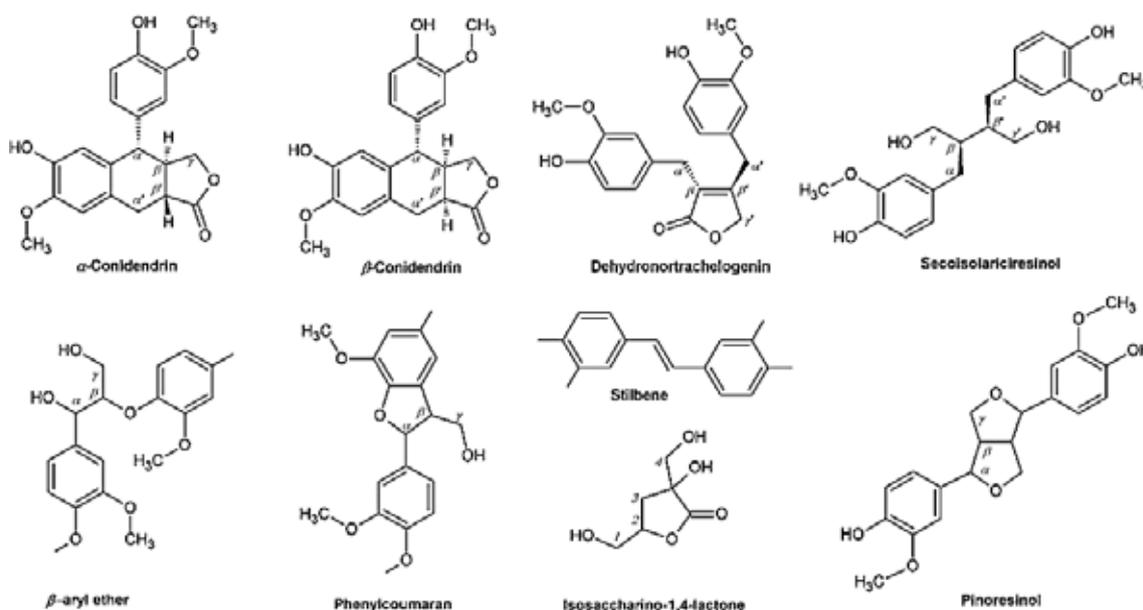


Рисунок 1. Структурные формулы лигнанов, обнаруженные в экстрактах

Антиоксидантная активность ацетоновых экстрактов, определенная фотохемилюминесцентным и электрохимическим методами, демонстрирует высокие значения – 379 мг/г (в единицах тролокса) и 215 мг/г (в единицах галловой кислоты) соответственно. Обнаруженные лигнаны обладают значительным потенциалом для применения в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности. В данном аспекте непровар может рассматриваться в качестве промышленного источника ценных соединений.

Исследование выполнено за счет средств Программы развития САФУ на 2021-2035 гг., договор Д-389.2024

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭКСТРАКТОВ КОМПРЕССИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ И ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Онучина А.А., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, Архангельск, Набережная Северной двины 17, e-mail: a.onuchina@narfu.ru

Выделение ценных компонентов в чистом виде из экстрактов древесины классическими вариантами колоночной хроматографии является крайне трудоемкой и сложной задачей. Применение в этом случае препаративной обращенно-фазовой ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография) имеет ограничения ввиду недостаточного различия в полярности между присутствующими изомерами. В качестве альтернативы для решения задачи выделения фенольных экстрактивных веществ древесины можно рассматривать сверхкритическую флюидную хроматографию (СФХ), обеспечивающую ортогональную селективность по сравнению с ВЭЖХ и успешно себя зарекомендовавшую для разделения в том числе оптических изомеров. Одной из ключевых задач при разделении в СФХ режиме близких по структуре соединений, таких как лигнаны или флаваноиды, является выбор наиболее подходящей неподвижной фазы. Наилучшие результаты были достигнуты за счет использования «классических» нормально-фазовых полярных неподвижных фаз, а именно диольной (хвойные породы) и 2-этилпиридиновой (лиственные).

Выделенные фенольные метаболиты были идентифицированы методами масс-спектрометрии высокого разрешения и ЯМР-спектроскопии. Полученные данные, свидетельствуют о том, что доминирующие в компрессионной хвойной древесине лигнаны (нортрахелогенин, гидроксиматаирезинол и секоизоларицирезинол) могут быть выделены в виде чистых препаратов с высокими выходами. В случае лиственной компрессионной древесины основными компонентами были флавоноидные структуры, среди которых выделяются аромадендрин и нарингенин, а также их гликозилированные производные.

Представленные результаты показывают, что сверхкритическая флюидная хроматография обладает большими перспективами для выделения полярных вторичных метаболитов из компрессионной древесины в индивидуальном виде. Это открывает возможности не только для надежной идентификации данных соединений, но и для изучения их свойств, в том числе биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-20071)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ АТАЛУРЕНА И СЕЛЕКСИПАГА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ДЕТЕКТОРОМ

Попова Ю.С., Коробкина М.П., Пушкин С.В., Иванов Р.А.

*АНОО ВО «Университет Сириус», 354340, Краснодарский край, п.г.т. Сириус, Олимпийский пр-кт, д. 1,
e-mail: popova.ys@talantiuspeh.ru*

В рамках подготовки методик контроля качества активных фармацевтических субстанций (АФС) аталурен и селексипаг при создании новых технологий синтеза АФС для дальнейшего производства орфанных препаратов на основе малых молекул были разработаны аналитические методики для количественного определения действующего вещества методом ВЭЖХ-УФ.

Для достижения оптимальных значений параметров пригодности хроматографической системы были изучены литературные данные, в процессе апробации подобрана хроматографическая колонка *InfinityLab Poroshell 120 EC-C18*, которая характеризуется хорошей эффективностью, селективностью и стабильностью. Работоспособность методик охарактеризована параметрами пика основного вещества (фактор асимметрии, число теоретических тарелок, относительное стандартное отклонение), которые учитывают основные требования ГФ РФ¹. Для установления критерия «разрешение» при оценке пригодности хроматографической системы были проведены и подобраны стресс-испытания АФС, с последующим препаративным выделением необходимой примеси и установлением структуры методом ядерного магнитного резонанса. Проведена квалификация разработанных методик с подтверждением специфичности, прецизионности и линейности. Это показывает, что разработанные аналитические методики соответствуют требованиям современного хроматографического анализа.

Преимуществом методик является аналитический диапазон: от 1,0 % до 150,0 % от рабочей концентрации, позволяющий в дальнейшем использовать методики как для исследования кинетики растворения субстанций, так и для определения предельно допустимых уровней загрязнений производственного оборудования. В свою очередь стационарная и подвижная фазы в методиках для аталурена и селексипага абсолютно идентичны и подходят для решения различных задач фармацевтического производства, что повышает производительность субстанций.

Литература

1. ГФ РФ ОФС.1.2.1.2.0001.15 Хроматография.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-90-04000.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИРТА ЛИМОННОГО КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАПИТКОВ

Пушкарёв Г.А., Платонов И.А., Павлова Л.В.

*Самарский университет,
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34,
email: pushkarevga@gmail.com*

Мирт лимонный (*Backhousia Citriodora*) является малоизученным растением. Для изучения состава аромата мирта лимонного проведен анализ газового экстракта измельченных листьев. Также проводилась экстракция водой, водно-этанольной смесью и в условиях, приближенных к условиям ЖКТ. Исследование проводилось с использованием метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим обнаружением (ГХ-МС). Компоненты водного экстракта были переэкстрагированы этилацетатом, затем полученный экстракт был дериватизирован БСТФА и вводился в хроматограф.

Было определено, что мирт лимонный содержит 29 ароматических соединений, преобладающими изомерами цитраля. В газовом экстракте также присутствуют мелональ, гераниол, розефуран. Анализ водного экстракта обнаружил линалоол, гераниол, и цитронеллол – производные цитраля, обеспечивающие сходные вкусоароматические характеристики с сухими сырьем. Водные экстракты в значительной степени повторяют друг друга, но экстракт, полученный при кипении, содержит больше алканов, а также L-метионин, эпикатехин и лигнотерпиловый спирт. Субкритические экстракты расширяют спектр найденных веществ. Так в экстракте, полученном при 110°C, была обнаружена фумаровая кислота, луценин-2, 2-фенилсерин, а в экстракте, полученном при 130°C – резорцин, α -терпинен, лизин. Анализ спиртового экстракта показал преобладание различных сахаров: глюкозы, D-фруктозы, D-рибозы, а также жирных кислот. Также обнаружены L-пролин, β -ситостирол, α -токоферол, которые при приготовлении напитка могут переходить в водный экстракт в следовых количествах. Анализ проб, подготовленных в условиях среды внутри органов ЖКТ, повторил предыдущие анализы, однако, в кислой среде желудка происходит гидролиз сложных эфиров, высвобождаются многоатомные спирты и карбоновые кислоты.

Исходя из компонентного состава, мирт лимонный обладает антисептическими, противовирусными, бактерицидными и антимикотическими свойствами. Он может быть использован в напитках, вкусоароматических добавках и как компонент функциональных продуктов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАЗАБИЦИКЛОУНДЕЦЕНА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ СЕЛЕКСИПАГ

Пушкин С.В., Коробкина М.П., Попова Ю.С., Удалов А.В.

*АНОО ВО «Университет Сириус»,
354340, Краснодарский край, ф.т. Сириус, ул. Таврическая, д.5, а/я 8,
e-mail: pushkin.sv@talantiuspeh.ru*

Диазабициклоундецен используется в синтезе субстанции селексипаг как катализатор реакции ацилирования мезиламида имидазолидом кислоты. Методики его определения в субстанции селексипага в литературе не найдены. Физико-химические свойства этого вещества позволяют использовать методологию нормирования и определения, принятую для остаточных органических растворителей¹. Предельно допустимое содержание в субстанции установлено на уровне 5000 ppm.

Нами разработана экспрессная методика определения диазабициклоундецена методом газовой хроматографии (ГХ)² с применением ввода жидкой пробы и пламенно-ионизационного детектирования. Идентификацию проводили по времени удерживания и при помощи ГХ с масс-спектрометрическим детектированием.

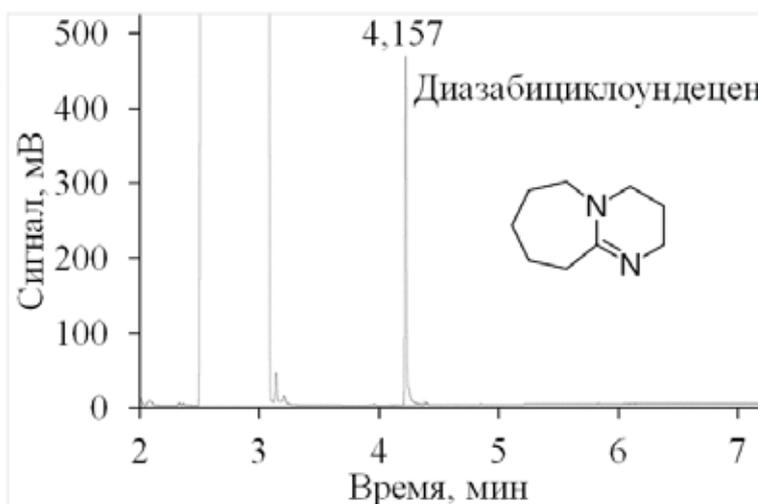


Рисунок 1. Хроматограмма раствора стандартного образца диазабициклоундецена

В диапазоне от 5 до 120 % от нормируемого значения установлена линейная зависимость между величинами массовой доли и площадью пика диазабициклоундецена, выраженная уравнением $y=769,91x-7,0879$. Коэффициент корреляции – 0,9995. На уровне содержаний аналита от 250 до 6000 ppm обеспечена специфичность по отношению к основному веществу и растворителям, применяемым для синтеза.

Литература

1. ОФС.1.1.0008.15 «Остаточные органические растворители», Государственная фармакопея Российской Федерации XV издания.
2. ОФС.1.2.1.2.0004.15 «Газовая хроматография», Государственная фармакопея Российской Федерации XV издания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-90-04000.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ОЦЕНКЕ СПОСОБНОСТИ КИШЕЧНОЙ МИКРОБИОТЫ К БИОТРАНСФОРМАЦИИ СЕПСИС-АССОЦИИРОВАННЫХ МЕТАБОЛИТОВ

Сорокина Е.А., Черневская Е.А., Гецина М.Л., Белобородова Н.В.

*Федеральный научно-клинический центр реаниматологии и реабилитологии,
107031, Москва, ул. Петровка, д. 25, стр. 2.
e-mail: esorokina@fnkcurr.ru*

Метод хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) обладает мощным потенциалом и находит все более широкое применение в отделениях реанимации для комплексного анализа метаболитов критических состояний и прогноза неблагоприятного исхода, благодаря высокой чувствительности. Ранее методом ГХ-МС выявлен избыток определенных ароматических метаболитов. В данном исследовании проверяется рабочая гипотеза, согласно которой причиной избытка сепсис-ассоциированных ароматических микробных метаболитов (АММ) в организме септического пациента является нарушение метаболизма (дисфункция) кишечной микробиоты по сравнению со здоровой микробиотой кишечника (патобиота vs нормобиота). Изучение состава метаболитов проводили у здоровых добровольцев (n=9) и пациентов с сепсисом (n=10) до и после инкубации кишечного содержимого в тиогликолевой среде (ТГ) с добавлением сепсис-ассоциированных микробных метаболитов в клинически значимых концентрациях (25 мкМ фенилмолочная кислота (ФМК) или 25 мкМ 4-гидроксифенилмолочная кислота (4-ГФМК)) в течении 24 часов при 37 °С с помощью ГХ-МС. После инкубации пробирки с содержимым перемешивали, центрифугировали 1000 об/мин 10 минут, надосадочную жидкость замораживали при -20 °С. Измерение концентрации метаболитов в кишечном содержимом здоровых доноров и пациентов с сепсисом до и после инкубации в ТГ среде проводили на газовом хроматографе GC-2010 Plus и масс-спектрометре GCMS-QP2020 (Shimadzu, Япония) по разработанной методике [1]. Сравнение метаболомных профилей нормобиоты и патобиоты в эксперименте показало, что при нагрузке сепсис-ассоциированными метаболитами ФМК и 4-ГФМК микробиота здорового человека подвергает их биотрансформации до конечных продуктов микробного метаболизма, а патобиота септического пациента не способна выполнять эту функцию. Таким образом, метод ГХ-МС позволил выявить предположительные механизмы образования АММ при сепсисе.

Литература

1. Паутова А. К и др. Определение ароматических микробных метаболитов в сыворотке крови методом газовой хромато-масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2018., Т. 73. – №. 2. – С. 121-128.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЦЕПТУР АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ИНФОРМАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Занозина И.И., Спирина А.А., Табачная Д.Г.,
Алехин В.С., Занозин И.Ю.**

*Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке,
446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1
e-mail: zanozinai@sni.rosneft.ru*

Известно, что автомобильные топлива производятся согласно техническим условиям, в которых прописаны основные физико-химические и эксплуатационные характеристики. Имеются определенные нормативные ограничения по качеству, в том числе по компонентному и углеводородному составу. Например, в ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» прописано – объемная доля, %, не более: углеводородов олефиновых 18,0; ароматических 35,0; оксигенатов, в том числе, эфиров (C₅ и выше) 15,0. Для оценки содержания вышеуказанных групп углеводородов и октаноповышающих добавок – эфиров применяется хроматография.

В целях повышения эффективности одного из нефтехимических предприятий путем вовлечение мало востребованной продукции в производство автомобильного топлива проведена научно-исследовательская работа. В задачи исследователей входило: детальное изучение компонентов бензина - реальных образцов с технологических установок ряда предприятий нефтепереработки; комплексный анализ продукта нефтехимического предприятия – оксигената; подбор соотношения компонентов бензина и высокооктановой добавки на основе результатов газохроматографического анализа.

В ходе эксперимента наработан массив данных, в лабораторных условиях подготовлены модельные образцы автомобильного бензина. В подтверждение правильности подобранной рецептуры компаундирования изученных компонентов каждому образцу модельного ряда было выполнено определение октанового числа по моторному (ГОСТ 511) и исследовательскому (ГОСТ 8226) методам.

Данная работа – начальный этап в процессе постановки на производство моторного топлива. Роль хроматографии как метода исследования очевидна.

ЦИАНОАЦЕТОГИДРАЗИД – НОВЫЙ ДЕРИВАТИЗИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ В МОЧЕ

Зорина М.О.,^а Темердашев А.З.,^а Доценко В.В.,^а Иоутси В.А.^б

^аКубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

^бГНЦ РФ ФГБУ «НМИЦ эндокринологии» Минздрава России,
117292, Москва, ул. Дмитрия Ульянова, 11
e-mail: zorinaamaria@gmail.com

Стероидные гормоны играют важную регуляторную роль в организме человека и представляют большой интерес для клинической диагностики. К сожалению, возможность одновременного определения относящихся к различным классам стероидных гормонов масс-спектрометрией высокого разрешения затруднена, поскольку эффективность ионизации многих эстрогенов и ряда кортикостероидов существенно выше в режиме регистрации отрицательных ионов.

Решением данной проблемы может стать использование дериватизации, позволяющей получать производные целевых компонентов, способных эффективно ионизироваться в режиме регистрации положительных ионов, и давать при этом существенный выигрыш в чувствительности.

В данной работе рассмотрено применение цианоацетогидразида для дериватизации стероидных гормонов. Это распространенный и доступный реагент, широко применяемый в органическом синтезе. Схема дериватизации представлена на рис. 1.

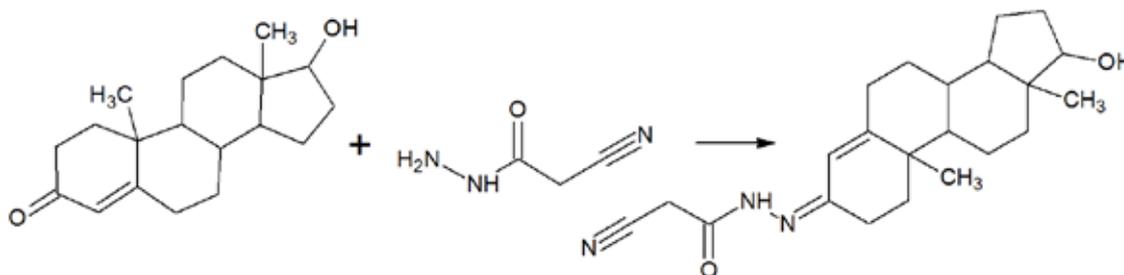


Рисунок 1. Схема дериватизации тестостерона цианоацетогидразидом

Апробацию предложенного подхода проводили на реальных образцах мочи с их последующим анализом методом УВЭЖХ-МСВР. Новый реагент позволил одновременно определить стероидные гормоны, относящиеся к различным классам, а также значительно снизить пределы обнаружения по сравнению с нативными стероидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-43-00003, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА НА ХИРАЛЬНЫЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО БОРОФОСФАТА МЕДИ $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$

Утеева Ж.Д., Мансурова Э.Р., Гуськов В.Ю.

*Уфимский университет науки и технологии, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.
e-mail: uteeva-zhanna@mail.ru*

В последнее время находят большое применение хиральных неподвижных фаз при разделении рацемических смесей из-за их универсальности и простого синтеза. Действие таких фаз основано на супрамолекулярной хиральности. К таким можно отнести энантиоморфные кристаллы, например, металлоорганические каркасы и цеолитоподобные материалы.

В данной работе был исследован хиральный борофосфат меди $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$. Ранее нами были изучены изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена и лимонена на данном сорбенте. Изотермы показали, что данный сорбент обладает способностью к хиральному распознаванию энантиомеров. Но для применения данного сорбента в препаративном разделении, необходимы данные по кинетическим кривым адсорбции.

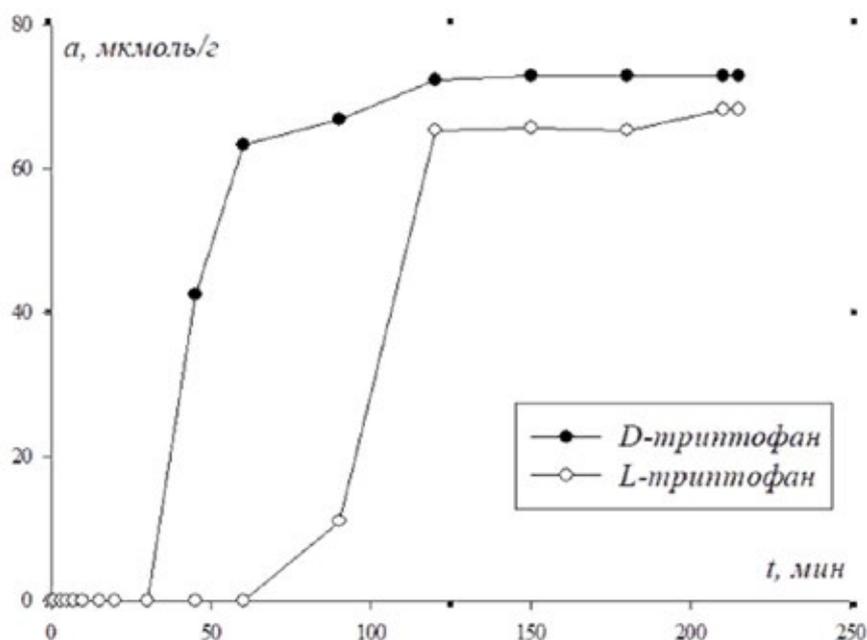


Рисунок 1. Кинетическая кривая адсорбции энантиомеров триптофана

При анализе кинетических кривых видно, что кривые не совпадают. На начальном этапе адсорбции заметно, что адсорбция обоих энантиомеров не наблюдается до 60 минуты для D-триптофана и до 90 минуты для L-триптофана. После наблюдали резкий скачок в адсорбции как для D-триптофана, так и для L-триптофана. К 120 минуте в системе установилась равновесие. Коэффициент энантиоселективности равен 6.08.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-00119

ВЫБОР НАЧАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГАУССИАНЫ ДЛЯ ИТЕРАЦИОННОЙ АППРОКСИМАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Хрисанфов М.Д.^{а,б} Матюшин Д.Д.^б Самохин А.С.^а

^а МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: khrisanfovsmike@gmail.com

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Для описания хроматографических пиков в исследовательских работах широко применяют итерационную аппроксимацию экспоненциально модифицированной гауссианой (ЭМГ)¹. Функция ЭМГ определяется четырьмя параметрами: высота пика (h), позиция гауссианы (μ), стандартное отклонение (σ), время релаксации (τ)²⁰. В хроматографии несимметричность пика наиболее часто описывают отношением полуширин пика на 10% высоты. Еще в 1980-х были предложены уравнения для расчета начальных приближений параметров ЭМГ из экспериментальных данных³. Несмотря на это, современные работы в большинстве случаев не предоставляют рекомендаций по выбору начальных приближений при аппроксимации хроматографических пиков. Мы пересмотрели и модернизировали подходы, описанные в литературе ранее³. В частности, вместо уравнений, используемых для оценки начальных приближений параметров ЭМГ и работающих для ограниченного диапазона значений экспериментальных данных, мы предлагаем использовать интерполяцию сплайнами без потери точности. Кроме того, мы поэтапно рассмотрели процесс расчета координат максимума пика и полуширин пика. Также мы сравнили точность предсказания начальных параметров ЭМГ при использовании полуширин пика на разных высотах (от 10% до 50%).

Литература

1. Komsta L. et al. Chemometrics in Chromatography. CRC Press, 2018. 527 p.
2. Kalambet Y. et al. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function // J. Chemometrics. 2011. Vol. 25, № 7. P. 352–356.
3. Foley J.P., Dorsey J.G. Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks // Anal. Chem. 1983. Vol. 55, № 4. P. 730–737.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10053,
<https://rscf.ru/project/22-73-10053/>*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ И МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОЗАМЕНИТЕЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

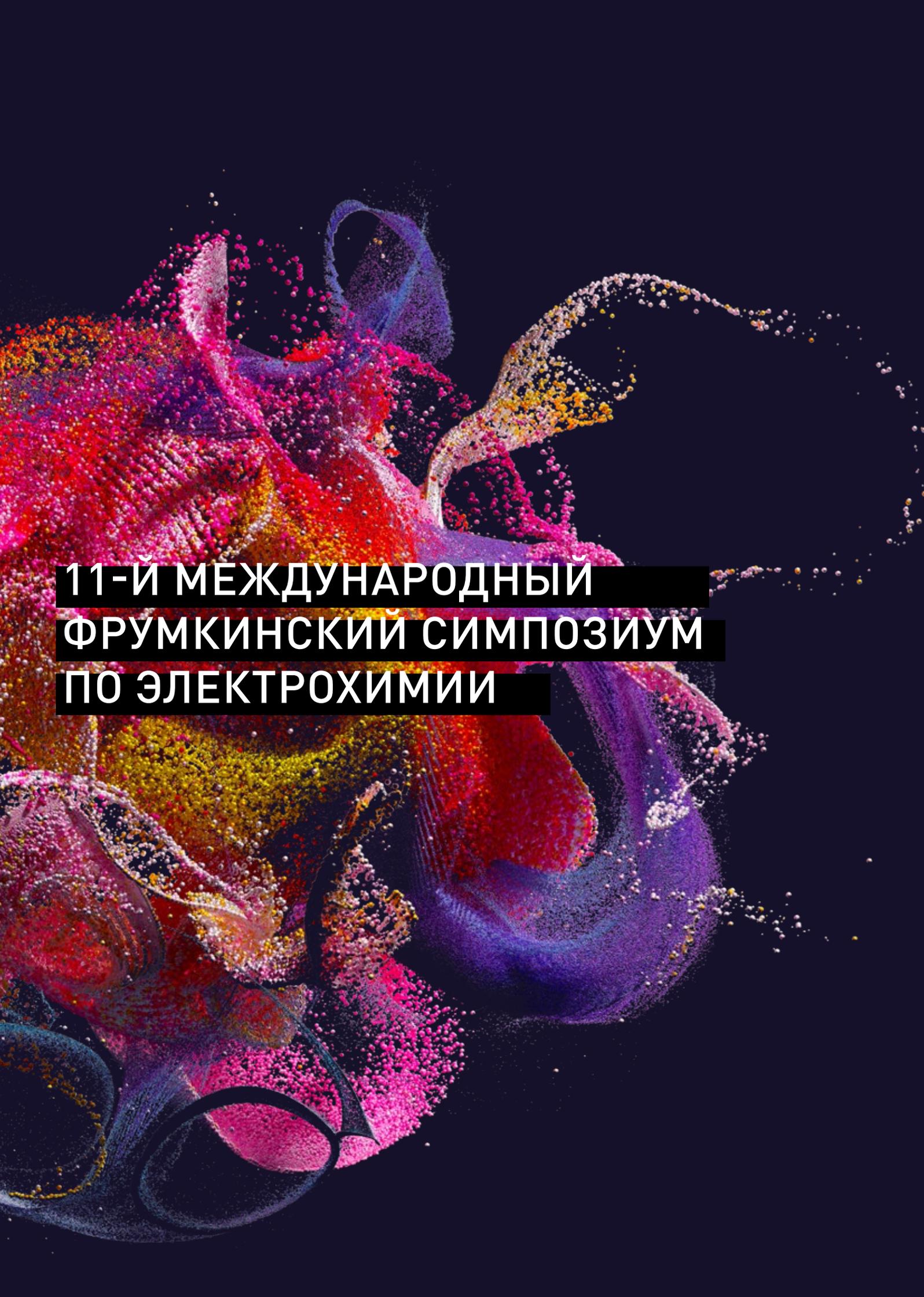
**Чикурова Н.Ю., Бородина А.Ф., Гупта К.Н.,
Горбовская А.В. Чернобровкина А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Россия 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: chikurova.nu@yandex.ru*

Сахара и сахарные спирты (полиолы) являются неотъемлемой частью питания. В совокупности их называют натуральными подсластителями. Искусственные подсластители – это синтетически полученные вещества, используемые в качестве низкокалорийных добавок. Избыточное потребление как натуральных, так и искусственных подсластителей может оказывать негативное влияние на здоровье человека. Поэтому разработка новых способов их определения, а также контроль содержания данных веществ в различных продуктах питания приобретает важное значение.

Изучено удерживание натуральных и искусственных подсластителей на различных многофункциональных сорбентах на основе полимерной матрицы, а также на гидрофильных фазах на основе силикагеля. Сорбенты на основе полистирол-дивинилбензола с ковалентно привитым полиэтиленимином и полиэлектролитами продемонстрировали значительное удерживание полиолов в режиме гидрофильной хроматографии и высокую селективность пары сорбит/маннит, обладающих одинаковым параметром гидрофобности Ханша ($\log P = -4.67$, Eriweb 4.1). Однако эффективность амидных фаз на основе силикагеля, полученных по реакции Уги, а также фаз, модифицированных линейными полимерами: сополимером акриловой и малеиновой кислот и полиэтиленгликолем, существенно выше, чем таковых на основе полимерной матрицы. Показана возможность одновременного разделения 10 углеводов и сахарных спиртов на высокоэффективной амидной колонке на основе силикагеля с использованием испарительного детектора по светорассеянию. По отношению к искусственным сахарозаменителям наилучшие хроматографические характеристики показали многофункциональные колонки на полимерной матрице. Разработанные колонки были применены для анализа различных ополаскивателей для полости рта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00140.

An abstract, colorful particle structure resembling a complex molecular or crystalline lattice. The structure is composed of numerous small, brightly colored spheres (pink, red, orange, yellow, purple, blue) arranged in a dense, interconnected network. The overall shape is irregular and multi-faceted, with some parts appearing more crystalline and others more amorphous. The background is a deep, dark blue/black, which makes the vibrant colors of the particles stand out prominently. The lighting is dramatic, highlighting the edges and surfaces of the particle clusters.

**11-Й МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ФРУМКИНСКИЙ СИМПОЗИУМ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ**

ОБРАЗОВАНИЕ ПОР В ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ: ВЛИЯНИЕ НАТЯЖЕНИЯ, ПОДЛОЖКИ, РАСТВОРИТЕЛЯ

Акимов С.А.^а, Симонов А.А.^б, Костина Д.И.^в, Кондрашов О.В.^а

*^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к. 4,
e-mail: akimov_sergey@mail.ru*

*^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1
^вНациональный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский проспект 4*

Липидные бислои являются основным структурным элементом клеточных мембран. Амфифильность липидных молекул обуславливает чрезвычайно низкую проницаемость липидных мембран, что позволяет им выполнять основную – барьерную – функцию в клетках. За счет внешнего воздействия возможно образование в мембранах сквозных пор. Резкое повышение проницаемости мембран при этом используется в ряде клеточных процессов, а также в различных биотехнологических и биомедицинских приложениях. Используя теорию упругости липидных мембран, мы теоретически рассмотрели процесс образования пор в различных условиях. Формирование поры требует преодоления энергетического барьера, высота которого определяется как структурой деформаций мембраны на кромке поры, так и внешним воздействием, вызывающем порацию. Мы описали образование пор под действием латерального натяжения приложенного как симметрично, так и асимметрично к монослоям мембраны. Выяснено влияние на порацию спонтанной кривизны липидных монослоев в мембранах асимметричных по липидному составу. Для модельных мембран исследовано влияние на образование пор наличия твердой подложки и органического растворителя, используемого при формировании мембран. Анализ траекторий процесса образования пор в различных внешних условиях позволил понять механизмы, лежащие в основе экспериментально наблюдаемых явлений.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ШУМЫ: ОБЪЕКТЫ И ПРОБЛЕМЫ

Астафьев Е.А.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, пр-кт акад. Семенова д. 1,
e-mail: tdsipch@list.ru*

Электрохимические шумы, это флуктуации потенциала или тока, возникающие вследствие физических и химических процессов, происходящих в рассматриваемой электрохимической системе. В этих случаях их создают неравновесные явления, возникающие вследствие изменений состояний каких-либо компонентов электрохимической ячейки.

Наибольшую распространенность метод снискал в коррозионной тематике, ввиду достаточно высоких амплитуд шума (до единиц и сотен милливольт по потенциалу), наблюдаемых в ходе активной коррозии металлов. По своей природе коррозионные шумы происходят в основном из процессов фазообразования, в частности выделения газообразных продуктов, и формирования твердых осадков, что привело к самостоятельным исследованиям этих явлений.

Также определенный интерес к исследованию электрохимических шумов существует и в области химических источников тока. Амплитуды шумов в первичных элементах различных типов под нагрузкой могут достигать единиц и даже сотен микровольт. При этом частотные зависимости спектральной плотности мощности имеют вид $1/f^n$. Для литий-ионных аккумуляторов характерен рост амплитуды шума только в самом конце процесса разряда. Также наблюдается увеличение амплитуды шума в процессе старения (циклирования). Для топливных элементов были получены частотные зависимости шумов с несколькими плато, и предложены модели, опирающиеся на данные электрохимического импеданса¹. Стоит отметить, что обобщенной и самосогласованной теории электрохимических шумов для таких объектов, как химические источники тока, на сегодняшний день не существует. Во многом это обусловлено недостаточным объемом экспериментального материала, сбор которого ограничен отсутствием коммерческой аппаратуры.

Литература

1. Astafev E.A., Ukshe A.E., Dobrovolsky Y.A. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, F604.

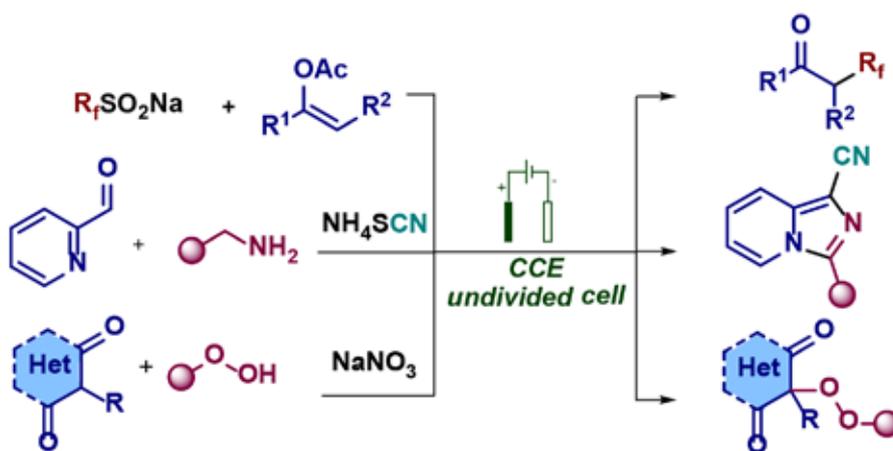
Работа выполнена по темкарте, номер 124013000692-4.

ОБРАЗОВАНИЕ С-С И С-НЕТ СВЯЗЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Виль В.А., Битюков О.В., Скокова К.В., Гришин С.С., Терентьев А.О.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: vil@ioc.ac.ru*

В настоящее время электроорганический синтез рассматривается как одна из наиболее активно развивающихся областей современной органической химии. Представлены созданные методы образования связей С-С и С-Нет. Разработан электрохимический метод синтеза фторированных кетонов из ацетатов енолов и R_fSO_2Na в неразделенной ячейке в условиях постоянного тока.¹



Цианирующие интермедиаты [CN] были получены в результате электрохимического окисления SCN аниона и использованы в трехкомпонентном электросинтезе 1-циано-имидазо[1,5-а]пиридинов из пиридин-2-карбок-альдегидов, аминов и NH_4SCN .²

Было открыто электрохимическое генерирование $tBuOO$ радикала из ТВНР и разработан препаративный электросинтез органических пероксидов.³ Электрический ток позволяет проводить радикальное пероксидирование без традиционных инициаторов: переходных металлов, источников йода, высокой температуры или облучения.

Литература

1. Vil', V.A.; Merkulova, V.M.; Plovaisky, A.I.; Terent'ev, A.O. *Org. Lett.* 2021, **23**, 5107.
2. Grishin, S.S.; Mulina, O.M.; Vil', V.A.; Terent'ev, A.O. *Org. Chem. Front.*, 2024, **11**, 327.
3. Bityukov, O.V.; Skokova, K.V.; Vil', V.A.; Nikishin, G.I.; Terent'ev, A.O. *Org. Lett.* 2024, **26**, 166.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20190.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ФОТОПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА

Грибкова О.Л., Кабанова В.А., Некрасов А.А., Тамеев А.Р.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071 Москва, Ленинский проспект 31, стр. 4,
e-mail: oxgribkova@gmail.com*

Актуальным подходом к созданию тонкопленочных функциональных слоев для устройств современной оптоэлектроники является электрохимический синтез электроактивных полимеров и их композитов. Нами впервые была продемонстрирована возможность электроосаждения композитов электроактивных полимеров с фталоцианином металла или фуллереном с ионогенными заместителями в качестве заряд-компенсирующих анионов в водных растворах без использования фонового электролита.

На примере поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ), как одного из наиболее перспективных электроактивных полимеров, и фталоцианинатов цинка или меди, содержащих 16 ионогенных карбоксилатных групп, была выполнена серия электроосаждений композитных слоев. Известно, что фталоцианины являются фотоактивными в УФ-видимой области спектра. Проведение электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена в присутствии различного содержания водорастворимых натриевых солей фталоцианинатов цинка или меди позволяет управлять эффективностью фотогенерации носителей заряда в слоях и, как следствие, фотоиндуцированной электропроводностью.

Так же композитный слой был получен методом электроосаждения ПЭДОТ в присутствии водорастворимых Na^+ -содержащих фуллеренов с ионогенными группами. Электропроводящий ПЭДОТ поглощает излучение в ближней ИК-области благодаря наличию поляронов и биполяронов, уровни которых находятся внутри запрещенной зоны полимера. Такой слой проявляет фотопроводимость в ближней ИК-области спектра. В этом случае фуллерен, выступая акцептором электрона, способствует повышению концентрации свободных носителей заряда.

Процессы электроосаждения были исследованы методом спектроэлектрохимии поглощения. Слои были охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии и спектроэлектрохимии в УФ-видимой-ближней ИК областях, спектроскопии комбинационного рассеяния, измерения фотоэлектрической проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-19-00884.

ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ КАК НАУКА, МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

**Гутерман В.Е.^{а,б}, Алексеенко А.А.^{а,б}, Новомлинская И.А.^{а,б}, Павлец А.С.^а,
Паперж К.О.^{а,б}, Бескопильный Е.Р.^а, Худолей А.В.^а**

^аЮжный федеральный университет, ул. Зорге, 7. Ростов-на-Дону,

e-mail: guter@sfnedu.ru

^бООО «ПРОМЕТЕЙ РД», ул. Жмайлова, д. 42/36. Ростов-на-Дону

В водородо-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ) Pt-содержащие электрокатализаторы не будут заменены бесплатиновыми аналогами как минимум в среднесрочной перспективе¹. При этом необходимо увеличить активность катализаторов в токогенерирующих реакциях, особенно в реакции электровосстановления O₂ (РВК), повысить стабильность и понизить содержание Pt в их составе. Функциональные характеристики катализаторов определяются их составом и структурой, которые, в свою очередь сильно зависят от метода синтеза.

В докладе представлены результаты исследований в области разработки методов жидкофазного синтеза Pt/C и PtM/C (M=Cu, Ni, Co) катализаторов, изучения их микроструктуры и электрохимического поведения, полученные за последние годы в лаборатории «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» ЮФУ и в компании ПРОМЕТЕЙ РД – производителе катализаторов для электролизеров и ПОМ ТЭ.

Разработана оригинальная методика in-situ контроля за кинетикой многостадийного превращения Pt(IV)→Pt(0)_x в процессах жидкофазного синтеза платиносодержащих наночастиц (НЧ) и платиноуглеродных катализаторов. Это позволило оптимизировать условия синтезов, улучшить управление формой и размером НЧ, повысить равномерность их распределения по поверхности носителя. Получены Pt/C и PtM/C катализаторы, превышающие зарубежные коммерческие аналоги как по активности в РВК, так и по стабильности. Проведены испытания катализаторов в мембранно-электродных блоках ПОМ ТЭ.

В целом удалось существенно продвинуться в понимании взаимосвязи «метод синтеза → микроструктура → электрохимическое поведение» катализатора.

Литература

1. Dustin Banham, Siyu Ye, ACS Energy Letters. 2017, 2(3), 629–638.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00390.

КОММУТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ

Ермаков С.С., Наволоцкая Д.В., Семенова Е.А.

*Санкт-Петербургский госуниверситет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д. 7-9,
e-mail: s.ermakov@spbu.ru*

Коммутационные методы, или методы измерения, связанные с периодическим размыканием электрической цепи, характеризуются существенным по отношению к измерениям в режиме постоянного тока усилением сигнала (3 и более порядков). В коммутационной амперометрии отсутствует помеха в виде тока заряжения ДЭС, поскольку регистрируемый ток, зависящий от концентрации аналита, является емкостным по своей природе. С другой стороны, такие высокие коэффициенты усиления тока приводят к существенному сужению «электрохимического окна», обусловленного электрохимической устойчивостью растворителя и материала электрода, поэтому выбор растворителя и материала электрода является ключевым при разработке методик измерений. Кроме того, метод крайне чувствителен к электрохимически активным примесям. Коммутационная амперометрия перспективна для измерений с УМЭ.

Другой вариант коммутационных измерений – коммутационная кондуктометрия так же обладает высокой чувствительностью, позволяет не использовать переменный ток высокой частоты, за счет использования малых напряжений. Рассмотрена теория метода, показано, что метод свободен от «вечных врагов» кондуктометрии емкости ДЭС и паразитной емкости, возрастающей при уменьшении концентрации. Доказано, что применение коммутационной кондуктометрии для измерения токов через малые отверстия: ионные каналы, капилляры, нанопоры позволяет исключить помеху в виде двойнослойной и паразитной емкости и существенно увеличить измеряемый ток. Создана модель нанопоры, на которой проведены измерения и получена линейная зависимость тока от концентрации электролита.

Применение коммутационной кондуктометрии особенно перспективно для измерения тока нанопор при электрохимическом секвенировании ДНК, поскольку позволяет проводить измерения в растворах с низкой концентрацией хлорида калия, использовать малые значения напряжения и получать токи на уровне наноампер, вместо традиционных пикоамперных значений. Проведены измерения тока на нанопорах альфа-гемолизина. Полученные результаты доказывают справедливость сделанных предположений.

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

Казаринов И.А.^а, Воронков Д.С.^а, Абрамов А.Ю.^б, Никаноров П.Г.^б

*^аФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83,
e-mail: kazarinovia@mail.ru*

*^бООО «Научно-исследовательский институт технологий органической,
неорганической химии и биотехнологий»,
410005, Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239*

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра резко снижается. Широкому распространению возобновляемых источников энергии мешает их внутренняя прерывистость. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему.

Редокс-проточные батареи появились в качестве основных кандидатов для крупномасштабного хранения электрической энергии. Во-первых, они легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая.

Для перечисленных выше приложений проточных батарей емкость на килограмм не так важна, как емкость на доллар. Оценочные расчеты показывают, что даже самые дешевые ванадиевые батареи стоят сегодня не менее \$350 на кВт·ч емкости, в то время как для широкого внедрения цена должна упасть до \$100 за кВт·ч.

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей, исследователи продолжают поиск более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности, хинонов, антрахинонов и их производных.

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.

ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ В КАТОДАХ НА ОСНОВЕ $Al_xV_2O_5$ В Mg^{2+} - И Zn^{2+} - СОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Сальникова Ю.Д., Каменский М.А., Толстопятова Е.Г., Кондратьев В.В.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, Россия,
e-mail: vkondratiev@mail.ru*

Среди различных альтернативных металл-ионных систем, магний- и цинк-ионные аккумуляторы могут рассматриваться как привлекательные для крупномасштабного хранения энергии благодаря экономической выгодности, удовлетворительным энергетическим характеристикам, а также повышенному сроку службы аккумуляторов.

Оксиды ванадия, допированные чужеродными ионами, в настоящее время рассматриваются как перспективные катодные материалы, поскольку обладают подстраиваемым межслоевым пространством за счет эффекта допирующих ионов, расширяющих межслоевое пространство, позволяя размещать интеркалированные ионы и молекулы растворителя при одновременной стабилизации структуры оксида. Это может снижать энергетический барьер для ионной диффузии, потенциально обеспечивая быструю диффузию мультивалентных ионов в материале.

В докладе будет рассмотрено электрохимическое поведение новых катодных материалов $Al_xV_2O_5$ ($x = 0.059-0.072$) в магний- и цинк-содержащих слабокислых электролитах (рН 4-5) на основе простых солей металлов. Наряду с результатами по функциональным энергозапасующим свойствам этих материалов, полученными стандартными электрохимическими методами, будет рассмотрено применение комбинированных методов изучения механизма заряд-разрядных процессов с целью установления роли протонной инъекции в состав катода $Al_xV_2O_5$. В частности, будет продемонстрировано применение *in situ* мониторинга рН фонового электролита в присутствии рН-индикатора (бромкрезолового зеленого) с использованием спектрофотометрии, и с помощью стеклянного рН-микроэлектрода для контроля локальных изменений рН в приэлектродных слоях.

Показано, что измеряемые значения рН электролита коррелируют с пиками восстановления-окисления ванадия в составе $Al_xV_2O_5$ и указывают на протекание процессов инъекции протонов и их выброса в соответствующих заряд-разрядных циклах. В докладе будут обсуждены вопросы совместной интеркаляции ионов металлов и протонов, и различия в механизмах процессов для цинк- и магний-содержащих электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-23-00224.

ПРОБЛЕМЫ КОРРЕКТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Кривенко А.Г.

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

В настоящее время в большинстве случаев предметом исследования являются электроды получаемые нанесением различных наноструктурированных субстанций на проводящую подложку, а основным способом изучения таких электродов является метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Однако анализ публикаций показывает, что их авторы часто либо не в полной мере используют его возможности, либо в интерпретации полученных данных далеко выходят за допустимые рамки, не учитывая при трактовке результатов ни электрохимическую неоднородность таких электродов, ни их эффективную пористость. В то же время в литературе можно найти расчетные работы, посвященные использованию данного метода на сложноустроенной электродной поверхности, зачастую соотнесённые с соответствующими экспериментами. Важно отметить, что результаты полученные методом ЦВА кроме классификации механизма электродных процессов являются основой для определения ряда значимых параметров электрохимической характеристики наноструктурированных электродов, таких как электрохимически активная поверхность (ЭХАП) и «двойнослойная» ёмкость электрода (С), величины констант скоростей электродных реакций (k) и т. д. По этой причине корректность измерений ЦВА имеет ключевое значение для получения достоверной информации о величинах ЭХАП, С и k . На основании сравнения форм расчетных и экспериментальных вольтамперограмм и рассмотрения литературных данных установлены основные причины, затрудняющие трактовку данных ЦВА. К таковым можно отнести неадекватный выбор диапазона сканирования, недостаточный диапазон используемых скоростей развертки потенциала, фактически повсеместное игнорирование экспериментальных ошибок, отсутствие измерений при различных концентрациях деполяризатора и использование идеализированных критериев для определения механизма исследуемого процесса. Сделан вывод, что даже в наиболее простом случае корректный анализ данных ЦВА позволяет полуколичественно определять k , достоверно оценивать характерные времена химических стадий только для СЕ- или ЕС-процессов, оценивать абсолютную величину ЭХАП, получать относительно достоверные данные по значению С и количественные для величин формальных потенциалов редокс-реакций.

Работа выполнена по теме Государственного задания 124013000692-4.

ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Медведев Д.А.^{а,б}

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Екатеринбург, улица Академическая, 20,
e-mail: dmitrymedv@mail.ru

Исследование и разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и твердооксидных электролизеров (ТОЭ) в настоящее время имеют первостепенное значение с точки зрения реализации программ водородной энергетики и сокращения углеродной нагрузки, которые взяли на себя многие страны. Несмотря на то, что к настоящему времени получено много выдающихся результатов в области изготовления и электрохимической аттестации ТОТЭ и ТОЭ на основе перспективных кислород-ионных и протонпроводящих электролитов, традиционные электролиты из диоксида циркония по-прежнему широко используются не только в лабораторных условиях, но и в виде увеличенных прототипов и стеков, при опытной эксплуатации последних в течение 10 тыс.–100 тыс. ч. Для обеспечения хорошей стабильности работы и микроструктурной целостности таких многослойных ячеек особое внимание следует уделять химической активности функциональных материалов по отношению к их взаимодействию друг с другом, особенно в долгосрочной перспективе. Анализ литературы показывает, что в ТОТЭ и ТОЭ на основе классических пар циркониевых электролитов и стронций-содержащих электродов протекают многие нежелательные процессы, в том числе сегрегация и взаимная диффузия элементов, образование низкопроводящих фаз, появление микроскопических дефектов и расслоение. Некоторые из этих процессов можно эффективно подавить, используя так называемые промежуточные слои, изготовленные из материалов на основе допированного диоксида церия. Благодаря своим многочисленным полезным функциям такие промежуточные слои имеют несколько синонимичных названий: блокирующие, барьерные, буферные или защитные слои. В настоящем докладе представлены последние достижения в области фундаментальных и прикладных исследований цериевых промежуточных слоев, а также их влияния на химию и электрохимию твердооксидных элементов как на основе классических циркониевых электролитов, так и на основе перспективных кислород-ионных и протонпроводящих аналогов.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

Никоненко В.В., Шарафан М.В., Коваленко А.В.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, Ставропольская 149,
e-mail: v_nikonenko@mail.ru*

В мембранной науке концентрационная поляризация (КП) понимается как явление формирования градиентов концентрации вблизи границ раздела мембрана/раствор под действием некоторой внешней движущей силы¹. Причиной КП является селективность переноса через мембрану: задерживаемые вещества концентрируются на границе раствор/мембрана. Занимательно, что термин, по-видимому, пришел из электродной кинетики.

КП является неизбежным следствием селективности мембраны. Тем не менее, снижение КП представляет собой важную проблему. В докладе рассмотрены явления, сопряженные с КП, способы модификации поверхности мембраны для усиления электроконвекции и ослабления диссоциации молекул воды (рис. 1), использование сепараторов, профилирование и другие приемы, в том числе наложение поля давления.

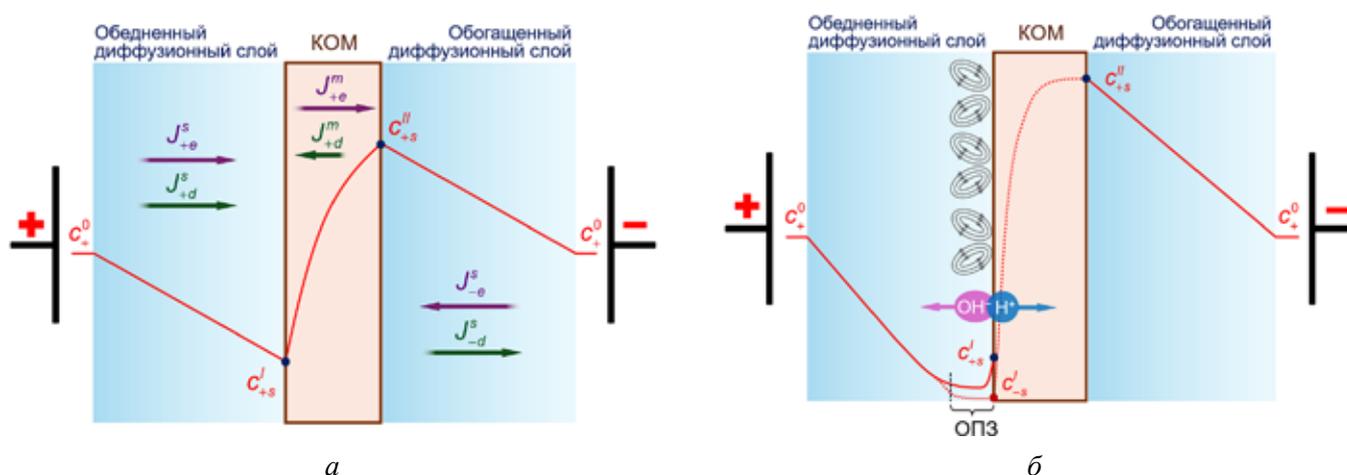


Рисунок 1. Схема концентрационных профилей в катионообменной мембране (КОМ) и диффузионных слоях при допредельном (а) и сверхпредельном токах (б). Показана область пространственного заряда (ОПЗ) и электроконвективные вихри

Литература

1. Guiver M., et al., Membrane Terminology, in: Encyclopedia of Membrane Science and Technology; Wiley, NJ, 2013, V. 3, p. 2219.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект 24-19-00648.

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Скундин А.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071 Москва Ленинский просп., 31, к. 4,
e-mail: askundin@mail.ru*

В современном электрохимическом эксперименте очень популярны такие методы исследования как циклическая вольтамперометрия (CVA) и электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS). Оба метода имеют надёжное теоретическое обоснование и строго определённые границы применимости. В очень многих публикациях результаты, полученные с использованием этих методов, обрабатываются и обсуждаются без учёта границ применимости, что катастрофически снижает достоверность выводов.

В методе CVA регистрируется изменение тока во времени при наложении потенциала, линейно изменяющегося во времени. При этом получаются кривые с максимумом. При создании теории принималось, что скорость реакции контролируется диффузией (Рэндлс, Шевчик) и/или переносом заряда (Матсуда и Аябе). Во всех случаях рассматривались условия плоской полубесконечной диффузии, а поверхность электрода принималась равнодоступной. Соотношение между равновесным потенциалом и концентрацией описывалось упрощённым уравнением Нернста, где активность отождествляется с концентрацией. В большинстве реальных экспериментов эти условия не соблюдаются, а единственным критерием применимости считается линейная зависимость тока в максимуме от корня из скорости изменения потенциала. Практически никогда экспериментальная кривая не сопоставляется с теоретической, а характерный размер шероховатости электрода не сопоставляется с диффузионной длиной.

В методе EIS предполагаются такие же условия диффузии и такое же соотношение между равновесным потенциалом и концентрацией диффундирующей частицы. Здесь справедливы все замечания, относящиеся к методу CVA. При анализе данных EIS обычно предлагается эквивалентная схема и приводятся конкретные значения некоторых её элементов. Иногда можно сравнить экспериментальные значения определенных элементов (сопротивления электролита, ёмкости двойного слоя) с величинами, рассчитанными из независимых данных, однако такое сравнение приводится довольно редко.

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Смирнова Н.В., Чернышева Д.В., Клушин В.А.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Новочеркасск, Просвещения 132,
e-mail: smirnova_nv@mail.ru*

Уникальной особенностью углеродных материалов (УМ) является возможность их получения из растительного сырья, продуктов и даже отходов его первичной переработки. Широкий спектр возможного применения УМ обуславливает необходимость разработки технологии, позволяющей получать материалы с определенной морфологией и составом в зависимости от сферы их практического использования. Особое внимание должно быть уделено возможности сохранения молекулярной сложности исходного природного соединения в готовом УМ в процессе термохимической конверсии, а также сохранению или преобразованию исходных органических и неорганических компонентов, выступающих, в данном случае, в качестве допирующих агентов. С другой стороны, важным фактором, влияющим на физико-химические свойства углеродных материалов, является присутствие в их структуре гетероатомов неметаллов, таких как N, P, B и S.

В работе рассмотрены перспективы получения УМ для применения в суперконденсаторах. УМ получены из отходов химической переработки растительного сырья в 5-гидроксиметилфурфурол – твердых¹ и жидких² гуминов. Другим источником углеродсодержащего сырья являются отходы переработки сахарной свеклы³. В качестве бишаблона для получения углеродных волокон могут быть использованы грибы (*Fomes fomentarius*)⁴.

Установлены корреляции между составом сырья, условиями получения и структурными и электрохимическими свойствами полученных углеродных материалов в суперконденсаторах.

Литература

1. Chernysheva, D.V., Chus, Y.A., Klushin, et al. *ChemSusChem*, 2018, **11** (20), 3599
2. Chernysheva, D.V., Sidash, E.A., et al. *ChemSusChem*, 2023, **16**(8), e202202065
3. Chernysheva, D.V., Konstantinov, M.S., et al. *Energy Technology*, 2023, **11**(3), 2201145
4. Chernysheva, D.V., Konstantinov, M. et al. *Symmetry* 2023, **15**, 846

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

БЫСТРЫЙ ПЕРЕНОС ПРОТОНОВ, ОСВОБОЖДАЕМЫХ ИЗ ФОТОАКТИВИРУЕМОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ С ВОДОЙ

Соколов В.С., Ташкин В.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Ленинский проспект, 31, к. 4,
e-mail: sokolov.valerij@gmail.com*

Свойства протонов на поверхности мембраны и возможность их переноса вдоль нее имеют важное значение в функционировании белков, участвующих в трансмембранном транспорте протонов. Они во многом определяют потенциальный барьер на границе мембраны, образованный связанными молекулами воды. Для оценки высоты барьера измеряют скорость переноса протонов между мембраной и водой, используя фотоактивируемые соединения. Одно из них – 2-метокси-5-нитрофенилсульфат натрия (MNPS), при возбуждении УФ светом освобождает сульфат и протон. С помощью измерений методом компенсации внутримембранного поля показано, что при возбуждении постоянным светом бислоистой липидной мембраны с адсорбированными на ней молекулами MNPS происходит изменение ее емкости и граничного потенциала. При этом протоны оставались в равновесии с водой, а кинетика процесса определялась самой медленной стадией – изменением pH в перемешиваемом слое воды около мембраны¹.

Для разрешения быстрой стадии, связанной с переносом протонов через потенциальный барьер на границе мембраны с водой, изменение потенциала регистрировалось электрометрическим операционным усилителем, а освещение осуществлялось вспышкой света. После вспышки происходило быстрое изменение потенциала, связанное с восстановлением равновесия между водой и мембраной, а затем – медленное, обусловленное восстановлением концентраций протонов, буфера и MNPS в перемешиваемом слое. Амплитуда быстрой стадии подавлялась при увеличении концентрации буфера и при уменьшении pH водного раствора. Это свидетельствует, что кинетика быстрой стадии связана с переносом протонов из воды на мембрану.

Литература

I. V. S. Sokolov, V. Yu. Tashkin, D. F. Zykova, Yu. V. Kharitonova, T. R. Galimzyanov, O. V. Batishchev. *Membranes*, 2023, **13**:722.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-24-00571.

ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Стаханова С.В.^а, Свириденкова Н.В.^а, Пунтусова Л.А.^б, Щербаков В.В.^а

^а ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9,
e-mail: stakhanova.s.v@mict.ru

^б АО «Авиационная электроника и коммуникационные системы»,
111024, Москва, Проезд Энтузиастов, 15

Суперконденсаторы (СК) находят все более широкое применение в альтернативной энергетике, системах резервного электроснабжения, рекуперации энергии торможения на электротранспорте и т. п. Использование органических электролитов позволяет не только увеличить рабочее напряжение, но и расширить температурный диапазон эксплуатации СК. Разработаны электролиты, содержащие двух- или трехкомпонентные системы апротонных органических соразтворителей на основе ацетонитрила, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики СК при температурах от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{1,2}.

Вместе с тем, с учетом климатических условий РФ востребованы электролиты для других температурных интервалов, в частности, от $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основным приемом их разработки является подбор соразтворителей для циклических алкилкарбонатов с целью повышения электропроводности электролитов при низких температурах. Предложен подход, позволяющий прогнозировать изменение электропроводности органических электролитов с многокомпонентной системой соразтворителей при понижении температуры на основе значений энергии активации электропроводности, диэлектрических характеристик и вязкости системы соразтворителей, взаимодействия между ионами, их сольватации и ассоциации³.

Литература

1. Tabarov F. S., Galimzyanov R. R., Krechetov I. S., Kalashnik A. T., Galimzyanov T. R., Boboev I. R., Lisitsin A. V., Stakhanova S. V. *Journal of Power Sources*. 2023, **560**, 232658.
2. Астахов М.В., Галимзянов Р.Р., Кочетов И.И., Кречетов И.С., Кругликов С.С., Лепкова Т.Л., Стаханова С.В., Табаров Ф.С. *Патент 2782246 РФ*, 2022
3. Shcherbakov V. V., Artemkina Y. M., Akimova I. A., Artemkina I. M. *Materials*, 2021, **14**, 5617.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках программы «Приоритет-2030».

ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Уваров Н.Ф.^{а,б}

^а *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,
e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

^б *Новосибирский государственный исследовательский университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1*

Известно, что использование твердых электролитов в химических источниках тока позволяет существенно повысить механическую и термическую стабильность, предотвратить рост дендритов, нежелательные эффекты смешивания активных анодных и катодных реагентов и повысить надежность работы устройства. Твердый электролит должен служить в качестве сепаратора, обладать высокой ионной проводимостью и электрохимической стабильностью по отношению к материалам электродов. Композиционные твердые электролиты представляют собой перспективный класс твердых электролитов, свойства которых можно варьировать в широких пределах изменением морфологией и состава электролита¹. Использование композитов позволяет сформировать градиентный переход к электродному материалу и существенно увеличить площадь контакта электрод/электролит. Тем не менее, даже в этом случае контакт между твердыми фазами электрода и электролита постепенно нарушается при циклической работе электрохимического устройства.

Для решения указанной проблемы в качестве твердого электролита можно использовать гибридные нанокompозитные материалы², – наногетерогенные системы, состоящие из органического и неорганического компонентов, связанных друг с другом относительно прочными нековалентными связями. Примерами таких систем являются нанокompозиты на основе органических солей или полимеров с включенными в них наноразмерными частицами неорганических фаз, обладающие высокой ионной проводимостью. В докладе представлен обзор литературных и собственных экспериментальных данных по проводимости таких материалов^{3,4} и их использованию в химических источниках тока.

Литература

1. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. – Новосибирск.: Изд. СО РАН, 2008. – 258 с.
2. Lu K. Intern. Mater. Rev. 2020, **65**, 463.
3. Ulihin A.S., Uvarov, N.F., et.al., Microporous Mesoporous Mat. 2022, **332**, 111710.
4. Mateyshina Y., Stebnitskii I., et.al. Int. J. Mol. Sci. 2023, **V.24**, 10949.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00302.

ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Алешина В.Х., Щербакова А.В., Григорян Н.С., Балакирев А.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125480, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: aleshinavh@gmail.com*

С учетом современных требований к габаритам и компактности изделий все более востребованными в промышленности становятся многослойные печатные платы (МПП). С развитием электронной промышленности усложняется их конструкции, а именно уменьшается диаметр переходных отверстий, толщина и расстояние между дорожками токопроводящего рисунка – ТПР) и возрастают требования к качеству изготовления^{1, 2, 3}.

Качество ПП определяется, в том числе и равномерностью распределения гальванического медного покрытия в отверстиях. В современных технологиях производства ПП для формирования ТПР и металлизации отверстий применяются высокотехнологичные электролиты с высокой рассеивающей способностью (РС). На стадии гальванического меднения применяются электролиты на основе солей меди, серной кислоты, (II) и органических добавок (ингибитор, выравниватель и ускоритель).

В работе в качестве базового был выбран электролит состава (г/л): 100 CuSO₄·5H₂O; 200 H₂SO₄ (96%); 0,11 NaCl. Исследовано влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ), как ингибирующей добавки, на характер катодных поляризационных кривых процесса восстановления меди. Установлено, что оптимальными для полиэтиленгликоля являются молекулярная масса 4000 г/моль и концентрация 1 г/л, при которых обеспечивается наибольшая поляризация процесса восстановления меди.

Было установлено, что на блеск покрытий влияет длина цепи полиэтиленгликоля и при использовании ПЭГ с низкой молекулярной массой получают менее блестящие покрытия. Максимальное значение блеска покрытия (610 Gloss Unit) было получено при введении в базовый электролит ПЭГ 4000 (1 г/л) в сочетании с диазотированным красителем (выравниватель) и 3-меркаптопропилсульфонатом натрия (ускоритель), что превосходит аналогичные характеристики зарубежного электролита.

Литература

1. ГОСТ Р 53429-2009. Платы печатные. Основные параметры конструкции. – Введ. 27.11.2009. – М.: Стандартинформ, 2018. – 8 с.
2. IPC-2221A. Generic standard printed board design. – 2003. – 124 p.
3. IPC-2222. Sectional standard on rigid printed board design. – 1998. – 37 p.

САМОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДИФФУЗИОФОРЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МИКРОПЛОВЦОВ

Асмолов Е.С., Виноградова О.И.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: aes50@yandex.ru*

Каталитические микропловцы Януса вызывают значительный интерес в последние десятилетия^{1,2} из-за их способности двигаться автономно в результате преобразования химической энергии в механическую. Потенциальные области применения включают доставку лекарств, устройства «лаборатория на чипе» и наноробототехнику. Микропловцы движутся за счет неоднородных каталитических свойств поверхности и неравномерно распределенных потоков активных ионов.

Размеры микропловцов обычно велики по сравнению с длиной Дебая, поэтому наш теоретический подход^{2,3} использует предел тонкого диффузного электростатического слоя. Рассмотрены два экспериментально значимых случая, когда с поверхности частицы выделяется только один вид ионов (микропловцы типа I) или равные потоки катионов и анионов (тип II). Получены аналитические выражения для электрического поля на расстояниях порядка размера частиц и скорости частиц в зависимости от безразмерного потока ионов с поверхности (число Дамкелера). Нелинейные эффекты являются физическими причинами ряда необычных явлений, таких как изменение направления движения частиц с ростом числа Дамкелера, а также самодвижение электронейтральных частиц.

Литература

1. Moran J. L., Posner J. D. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2017, **49**, 511.
2. Nizkaya T. V., Asmolov E. S., Vinogradova O. I. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, **62**, 101637.
3. Asmolov E. S., Vinogradova O. I. *Physics of Fluids*, 2023, **35**, 072007.

Работа выполнена по плану госзадания ИФХЭ РАН.

РАСПОЗНАВАНИЕ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАШИН С ПОМОЩЬЮ ЭЛАСТИЧНЫХ НАНОПОР

Иванова К.А.^а, Лило Х.В.^б, Аррасате П.^б, Афтахы К.^в, Хук И.^в,
Фролов В.А.^{б,г}, Башкиров П.В.^а

^а Научно-исследовательский институт системной биологии и медицины Роспотребнадзора,
117246, Москва, Научный проезд 18,

^б Институт биофизики (CSIC, UPV/EHU), Университет Страны Басков, 48940 Лейоа, Испания

^в Фармацевтический факультет, Университет Людвига-Максимилиана, 81377, Мюнхен, Германия

^г Икербаск, Баскский фонд науки, Бильбао, 48009, Испания

Распознавание одиночных молекул с помощью нанопор – один из основных инструментов протеомики¹. Однако его применение ограничено водорастворимыми аналитами, проходящими через просвет поры. Здесь мы показываем, что технология нанопор может быть расширена до сферы мембранных белков с помощью биомиметических мембранных нанотрубок, миниатюризированных до размера нанопоры². Такие эластичные нанопоры (ЭНП), в отличие от твердотельных аналогов, обладают легко деформируемой упругой стенкой³. Поэтому ионный ток, текущий через них, изменяется не только тогда, когда молекула входит в просвет поры, но и когда деформирует ее стенку. Это позволяет обнаруживать трансмембранные белки и белки, связывающиеся с внешней стороной ЭНП. Молекулы аналита перемещаются вдоль мембраны ЭНП под действием электрического поля, которое в том числе может быть передано белкам, связанным с внешней стороной ЭНП, специально созданными для этого синтетическими болаамфифильными трансмембранными молекулами⁴. Мы подтвердили возможность распознавания одиночных трансмембранных и связанных с мембраной белков с помощью ЭНП: были правильно определены молекулярные параметры аналитов по их размеру, возможностям деформации и конформационной динамике. Таким образом, различные режимы молекулярного зондирования, предлагаемые ЭНП, позволяют обнаруживать и анализировать различные виды мембранных белков и интерактонов в их естественной среде.

Литература

1. Yusko E.C., et al. *Nature nanotechnology*, 2017, **12.4**, 360.
2. Bashkirov P.V., et al. *Nature protocols*, 2020, **15.8**, 2443.
3. Bashkirov P.V., et al. *Cell*, 2008, **135.7**, 1276.
4. Afshar K., et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2023 **145.46**, 25150.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-15-00265.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И АКТИВНОСТЬ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

**Беленов С.В., Невельская А.К., Павлец А.С., Меньщиков В.С.,
Могучих Е.А., Алексеенко А.А.**

*ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Химический факультет,
344090, Ростов-на-Дону, Зорге 7,
e-mail: sbelenov@sfedu.ru*

Топливные элементы (ТЭ) являются альтернативными источниками тока, перспективными для применения на транспорте. Ключевую роль в ТЭ играют катализаторы на основе платины, легирование которых различными d-металлами может значительно повысить их функциональные характеристики.

По результатам исследования установлено, что независимо от типа используемого углеродного носителя термообработка PtCu/C катализаторов при 350 °С приводит к трансформации структуры биметаллических НЧ и увеличению активности в РВК до 1,6 раз за счет изменения химического состава поверхности¹. Применение термообработки для PtCu/C-катализатора позволило увеличить максимальную мощность мембранно-электродного блока на 15% до 696 Вт/г (Pt), что превышает уровень коммерческого аналога (рис. 1).

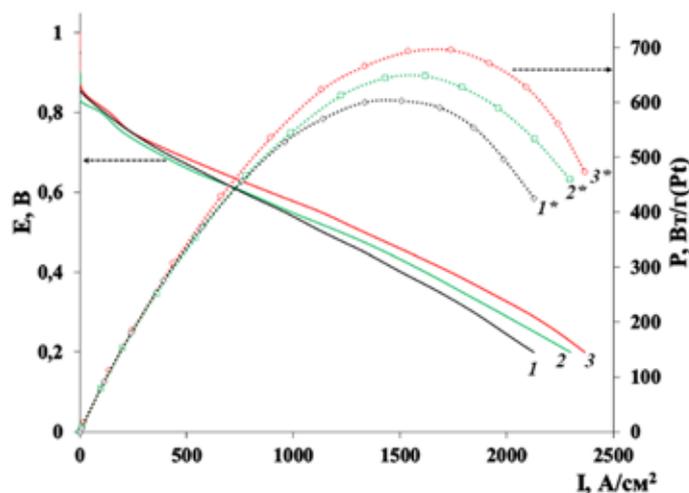


Рисунок 1. Вольт-амперные и мощностные характеристики МЭБ с исследуемыми катализаторами:
(1) Pt(Cu)/CN, (2) JM40, (3) Pt(Cu)/CN_350

Литература:

1. Nevelskaya, A.K., Belenov, S.V., Pavlets, A.S. et al. Influence of the heat treatment on structural and functional characteristics of the PtCu/C electrocatalysts on various carbon supports. *J Solid State Electrochem* (2024).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0016.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ PbO_2 ДОПИРОВАННЫХ TiO_2 В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕНЫ ЭЛЕКТРОДОВ ОРТА В ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Бродский В.А., Ньин Ч.М., Джима С.В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Российская Федерация, 125047 Москва, Миусская пл. 9,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Важная задача – получение анодов для замены ОРТА в процессах с низким i_a , в т.ч. для электрофлотации (ЭФ). Анод из PbO_2 допированный Me_xO_y перспективен для этой задачи. Из СЭМ (а) видно, что покрытия $PbO_2 + TiO_2$ (1 г/л) на стали обладают низким напряжением. Методом ЦВА исследован процесс выделения O_2 на электродах с различными добавками в растворах Na_2SO_4 1–100 г/л (рис. 1, б, в)¹.

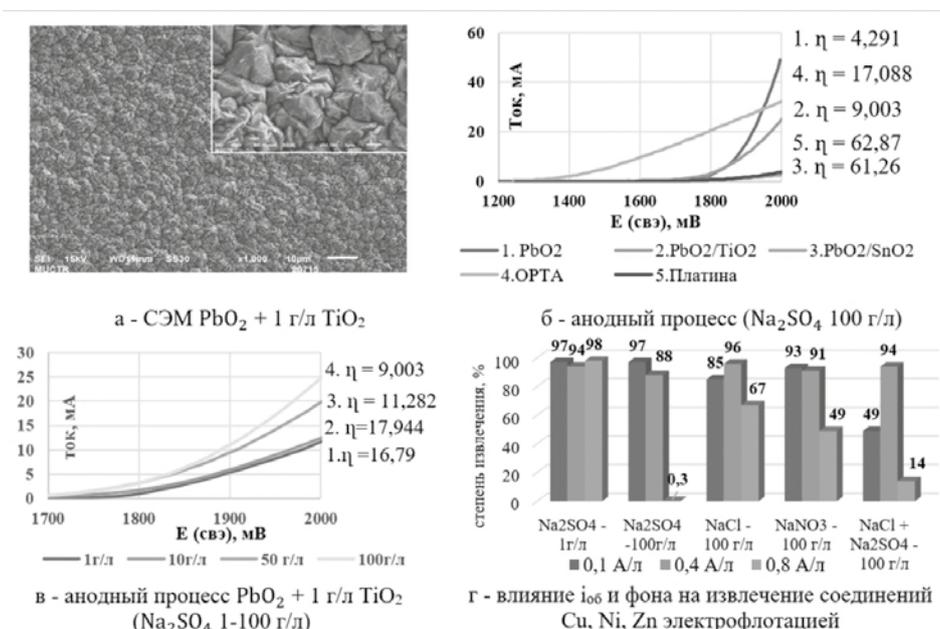


Рисунок 1. Физико-химическое поведение электродов $PbO_2 + TiO_2$ (1 г/л)

В присутствии Na_2SO_4 100 г/л (рис. 1, г), эффективность процесса извлечения соединений Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} достигает 98–99% (10 минут, i_v 0,4 А/л), т. е. электрод $PbO_2 + TiO_2$ (1 г/л) удовлетворяет требованиям ЭФ процессу.

Литература

1. Аунг Пьяе, Т.А. Хейн, А.В. Колесников. Исследование процессов электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля в присутствии органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов. Химическая промышленность сегодня. 2020. № 4. С. 1–8.

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ H_2S , RSH И $RSSR$ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

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

*Астраханский государственный технический университет,
414056, г. Астрахань, Татищева 16/1,
e-mail: d.burmistrova@astu.org*

Вовлечение H_2S , алкантиолов (C_3 , C_4) и их димеров в синтез сераорганических производных актуально с точки зрения утилизации отходов сероочистки нефтегазовых производств в ценные продукты. Реакции разложения H_2S до водорода и серы, окисления RSH до $RSSR$, а также тиол-дисульфидного обмена могут быть реализованы в электрохимических условиях, в частности, с использованием органических медиаторных систем.¹ В работе исследованы электрохимические превращения H_2S , RSH и $RSSR$ в присутствии электрокатализаторов (**Med**): галловой, аскорбиновой кислот и их эфиров (**1–6**), пространственно-затрудненных моно- и бис-пирокатехинов (**7–11**), замещенных *o*-аминофенолов (**12–15**). Анодная активация **Med** ведет к формированию их окисленных форм – соответствующих *o*-(имино)бензохинонов, которые участвуют во взаимодействии с сернистыми субстратами, завершая каталитический редокс-цикл.

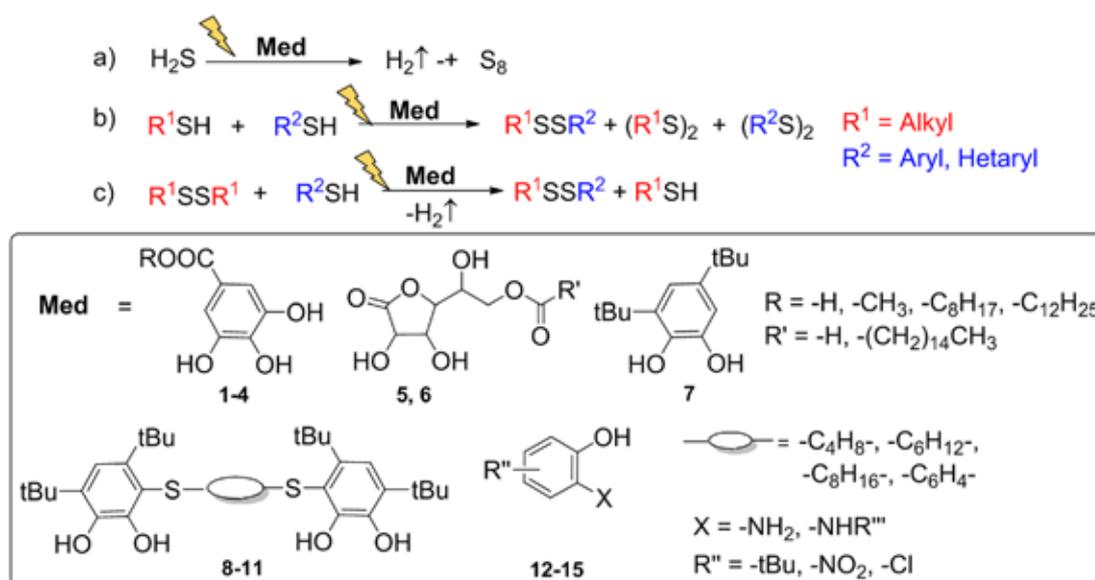


Рисунок 1. Исследуемые направления редокс-превращений H_2S , RSH и $RSSR$

Впервые показана возможность использования природных соединений и их производных (**1–6**) в качестве редокс-медиаторов для получения H_2 и S_8 из H_2S (рис. 1, *a*). Основным преимуществом применения соединений **1–15** в электросинтезе несимметричных дисульфидов является снижение анодного перенапряжения реакции окисления тиолов на 0.5–1.2 В (рис 1, *b–c*) и, как следствие, повышение энергоэффективности процесса.

Литература

1. Burmistrova D., Galustyan A., Smolyaninov I., Berberova N. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, **168**, 055501.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00201.

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРОССОВЕРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Конев Д.В.^{а,б}, Истакова О.И.^{а,б}, Воротынцев М.А.^{а,б}

^аИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^бФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия,

e-mail: dkfrvzh@yandex.ru (Конев), mivo2010@yandex.com (Воротынцев)

Кроссовер компонента раствора В через ионообменную мембрану характеризуется его константой распределения на границе мембрана/раствор $K(B)$ и его коэффициентом диффузии внутри мембраны $D(B)$. Нами было предложено^{1,2} определять эти параметры для любого электроактивного компонента системы на основе измерений его разрядного тока на (неподвижный) дисковый электрод сквозь мембрану, которая прижата механически к поверхности электрода, тогда как внешняя поверхность мембраны приводится в контакт с раствором, содержащим этот электроактивный компонент В. После установления равновесия по распределению ионов электролита (включая В) как на границе мембрана/раствор, так и внутри мембраны потенциал электрода изменяется скачком до значения, при котором происходит разряд В на поверхности электрода ($B - ne^- = C$) в режиме нестационарного предельного тока. После установления стационарного тока потенциал электрода изменяется скачком до другого значения, при котором происходит обратное превращение компонента С в В. Измерение нестационарного тока на обоих этапах процесса позволяет определять параметры кроссовера этих электроактивных компонентов В и С.

Такие измерения были проведены для серии водных растворов составов: $x \text{ M HBr} + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0.125 \leq x \leq 0.75$ в контакте с мембраной Нафион-212. Были найдены транспортные параметры, которые оказались практически независимыми от концентрации HBr в указанном интервале: $D(\text{Br}^-) = (2.98 \pm 0.27) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D(\text{Br}_2) = (1.10 \pm 0.07) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $K(\text{Br}^-) = 0.190 \pm 0.005$.

Литература

1. Konev, D.V., Istakova, O.I., Kartashova, N.V., Abunaeva, L.Z., Pyrkov, P.V., Loktionov, P.A., Vorotyntsev, M.A. Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, **58**, 1103.
2. Konev, D.V., Istakova O.I., Vorotyntsev M.A., Electrochemical measurement of interfacial distribution and diffusion coefficients of electroactive species for ion-exchange membranes, *Membranes*, 2022, **12**, 1041.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-13-00428).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Гаврилин И.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, РФ,
e-mail: gavrilin.ilya@gmail.com*

Нитевидные наноструктуры Ge, благодаря своим электрофизическим и оптическим свойствам, имеют широкий спектр применений в литий-ионных аккумуляторах, фотовольтаике, устройствах памяти, оптике, наноэлектромеханических системах. Для формирования полупроводниковых нанонитей Ge в основном используется газофазное осаждение. Однако процессы газофазного осаждения зачастую требуют использования сложного технологического оборудования и осуществляются при достаточно высоких температурах, а также токсичных и дорогих прекурсоров. В свою очередь, применение электрохимического осаждения является хорошей альтернативой. Однако известно, что катодная поляризация твердотельных электродов в водных растворах диоксида германия обеспечивает образование пленок толщиной всего несколько монослоев. При этом, использование расплавленных частиц металлов, таких как Hg и Ga, в качестве центров кристаллизации, позволяет получать как пленки достаточной толщины, так и нитевидные массивы Ge. В этом случае, жидкий металл служит электродом для восстановления ионов, содержащих Ge, до германия в атомарном состоянии, с их последующим растворением и образованием расплава эвтектического состава. Непрерывная реакция катодного восстановления обеспечивает концентрационное пересыщение расплава германием, в результате чего происходит кристаллизация Ge в расплаве на границе с подложкой по аналогии с ростом вискеро́в из газовой фазы по известному механизму ПЖК.

В данной работе обсуждаются особенности процесса формирования нитевидных наноструктур германия с использованием различных металлических частиц. Кроме того, получены результаты влияния добавления в раствор электролита ионов кобальта, сурьмы и теллура на морфологию и состав формируемых структур.

Представленные результаты позволят расширить спектр материалов, получаемых предложенным методом, что в свою очередь будет способствовать дальнейшим исследованиям в этой области.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10312, <https://rscf.ru/project/20-79-10312/>.

ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С ФУНКЦИЕЙ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Гнеденков С.В.

ФГБУН Институт химии ДВО РАН,
690022, Владивосток, Россия, Проспект 100-летия Владивостока 159,
e-mail: asgnedenkov@mail.ru

Целью проведенных исследований является разработка способов создания активной защиты от коррозионной деградации сплавов магния, перспективных для использования в автомобилестроении, самолетостроении, электронике и имплантационной хирургии.

Основной проблемой применения магния и его сплавов является интенсивная коррозия в процессе взаимодействия с окружающей средой. В работе проведена направленная функционализация первоначально сформированного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) защитного слоя, улучшающая коррозионные и биоактивные свойства материала за счет последующей химической обработки покрытия веществами, снижающими скорость деградации¹. Сформированы и оптимизированы новые гибридные слои, содержащие внедренный в состав покрытия ингибитор коррозии и биodeградируемый полимерный материал, представляющую единую защитную систему.

Включение тщательно подобранных биосовместимых компонентов в ПЭО-покрытие обеспечивает активную контролируемую защиту имплантата от коррозии за счет направленной доставки пассивирующего вещества к области дефекта. Сформированное таким образом гибридное покрытие улучшает интеграцию обработанного имплантата с телом человека, за счет обеспечения антибактериальных свойств и увеличения биоактивности^{2,3}.

Научная новизна заключается в использовании передовых локальных сканирующих электрохимических методов, позволяющих на микроуровне оценить эффективность выбранного ингибитора и дать информацию о механизме коррозионной деградации биоматериала *in situ*.

Литература

1. Gnednikov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnednikov S.V. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, **11**, 4468.
2. Gnednikov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnednikov S.V. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, **10**, 3589.
3. Gnednikov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnednikov S.V. *Molecules*, 2023, **28**, 2538.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 20-13-00130.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС ФОСФАТОВ ЧЕРЕЗ АНИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Горобченко А.Д., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.

Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
e-mail: gorobchenkoandrey@mail.ru

С каждым годом количество фосфатов, попадающих в окружающую среду в виде отходов, неуклонно растет, вызывая эвтрофикацию водоемов. Причиной является повсеместное применение фосфорных удобрений, муниципальные стоки и стоки фермерских хозяйств. В то же время запасы фосфоритной руды сокращаются¹. Извлечение фосфатов из сточных вод не только предотвратит загрязнение водоемов, но и даст вторичное сырье для производства новых удобрений. Электродиализ (ЭД) способен решить данную задачу, но перенос фосфатов при ЭД осложнен реакциями протолиза. Сложные механизмы такого переноса изучены недостаточно, что сдерживает широкое применение ЭД фосфатсодержащих растворов.

Данная работа посвящена изучению механизмов нестационарного переноса анионов фосфорной кислоты через анионообменные мембраны в наложенном электрическом поле для совершенствования ЭД извлечения фосфора из фосфатсодержащих растворов. Установлено, что реакции протолиза с участием фосфат-анионов существенно замедляют достижение мембранной системой стационарного состояния, а также являются причиной снижения выхода пятивалентного фосфора по току (рис. 1).

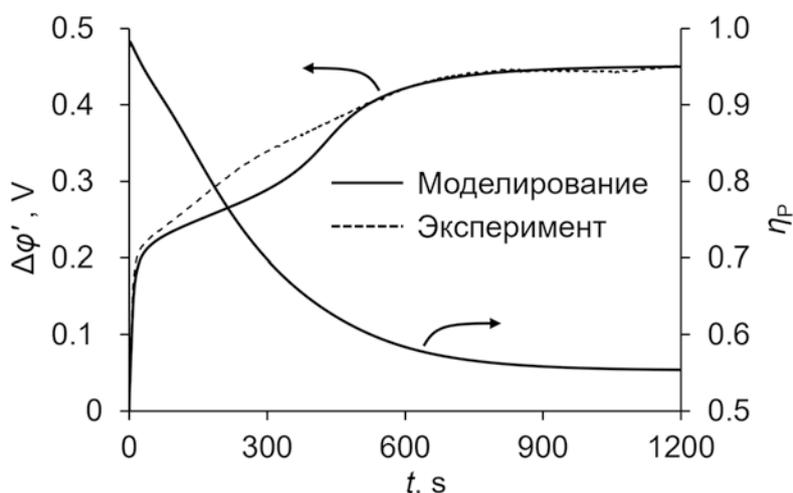


Рисунок 1. Хронопотенциограммы системы мембрана Neosepta AMX / 0.02 М раствор KH_2PO_4 при плотности тока $2.2j_{\text{lim}}$ (j_{lim} – предельная плотность тока), а также изменение выхода пятивалентного фосфора по току (η_p) в этой системе с течением времени

Литература

1. He Y., Osabutey A., Gao T., Haleem N., Liang P. *Water Research*. 2023. **246**, 120699.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-19-00451.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ ОКСИДОВ МЕДИ, АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА ЛАТУНЯХ С РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

Грушевская С.Н., Кутепова М.Ю., Бондаренко В.В., Введенский А.В.

*Воронежский государственный университет,
394018, Воронеж, Университетская пл. 1,
e-mail: sg@chem.vsu.ru*

Оксиды меди рассматриваются как перспективные материалы для фотоэлектрохимических преобразователей благодаря оптимальной зонной структуре. Однако для них характерна невысокая эффективность преобразования, что связано с химической нестабильностью и коротким временем жизни носителей заряда. Повышение эффективности обеспечивается путем создания защитных слоев и гетероструктур, например, с оксидом цинка. Одностадийным способом получения таких структур может служить анодное окисление латуни в щелочном растворе.

Цель данной работы – определить фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I), анодно сформированного в 0,1 М КОН на сплавах системы Cu-Zn с концентрацией цинка от 34 до 50 ат.%. Электроды, обозначенные как Cu₃₄Zn и Cu₅₀Zn являются гомогенными, включая в состав только α- или β-фазу соответственно. Электроды Cu₃₈Zn и Cu₄₄Zn содержат в своей структуре элементы обеих фаз.

Фотоэлектрохимические характеристики (фототок и фотопотенциал) регистрировались в условиях импульсного освещения поверхности электрода светодиодом 470 нм при мощности излучения, равной 0.1 мВт/см². Фототок и фотопотенциал зависят от толщины оксидных пленок, корректная оценка которой возможно только при наличии данных о значениях выхода по току ψ процессов анодного оксидообразования. Выход по току ψ для оксида Cu(I) рассчитан по результатам кулонометрии в ходе потенциостатического окисления латуни при -0.17 В (ст.в.э.) и их последующего потенциодинамического восстановления в обновленном растворе, не содержащем растворимых продуктов окисления сплавов.

С ростом концентрации цинка от 34 до 50 ат.% и доли бета-фазы от 0 до 100% значение ψ снижается от 99 до 45%. Тем не менее, именно на сплаве, содержащем 50 ат.% цинка, регистрируются максимальные значения катодного фототока (3.54 мкА/см²) и положительного фотопотенциала (340 мкВ). Таким образом, наиболее высокое содержание цинка в сплаве, обеспечивающее, скорее всего, наиболее высокое содержание оксида цинка в пленке, приводит к повышению ее фотоэлектрохимических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ: АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Зильберг Р.А., Мухаметдинов Ч.Р., Сычева М.А.

*Уфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, Заки Валиди 32,
e-mail: ZilbergRA@yandex.ru*

Современные достижения в изучении молекулярных механизмов заболеваний и методов фармакологического лечения подтверждают необходимость применения оптически активных действующих веществ. Важную роль в этом контексте играет создание доступных аналитических методов для анализа этих веществ. На протяжении последних лет проявляется растущий интерес к развитию электрохимических методов анализа с применением энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров¹⁻⁵. Однако, при разработке таких сенсоров всегда возникают определенные сложности, связанные с дискриминацией аналитических сигналов, так как вольтамперограммы энантиомеров часто имеют близкие характеристики. Получение энантиодифференцированного аналитического сигнала оптически активного аналита обеспечивается хиральным селектором, но универсальных селекторов и методов их создания нет из-за сложности процессов, происходящих на поверхности сенсора.

В докладе представлен обзор наиболее интересных тенденций, связанных с методами разработки, исследования и практического применения энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров, созданных на основе новых хиральных материалов для распознавания энантиомеров биологически активных соединений. Рассмотрены энантиоселективные сенсоры на основе хиральных наночастиц металлов¹; мезопористых металлов с молекулярными отпечатками; одностенных углеродных нанотрубок²; «умных» полимеров; металлоорганических каркасных структур; комплексов металлов³ и их композитов; хиральных ионных жидкостей, цеолитов^{4,5}. Обсуждаются проблемы и перспективы их использования в анализе и распознавании оптически активных соединений, выделяя основные проблемы, стоящие перед научным сообществом, и возможные направления для дальнейшего развития в этой области.

Литература

1. Maistrenko V.N., Zilberg R.A. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, **75**, 1514
2. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. *Chirality*, 2022, **34**, 1472.
3. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. *Inorganics*, 2022, **10**, 117.
4. Vakulin I.V., Zilberg R.A., Galimov I.I., Sycheva M.A. *Chirality*, 2023, **36**, 23635.
5. Zilberg R., Teres Yu., Agliulin M., Vakulin I., Bulysheva E., Sycheva M., Maistrenko V. *Electroanalysis*, 2024, e202300375.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00119.

ПРИМЕНЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ПОМТЭ

Засыпкина А.А.^{a,b}, Спасов Д.Д.^a, Меншарапов Р.М.^a, Иванова Н.А.^a

^aНИЦ «Курчатовский Институт», 123182, город Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, Россия,

e-mail: ivanovana.1989@mail.ru

Важным направлением является снижение стоимости топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) за счет повышения эффективности реакции восстановления кислорода (РВК), а также срока службы электрохимического устройства¹. Потери эффективности ТЭ вызваны различными процессами деградации каталитических слоев (КС) под воздействием перенапряжения, температуры и влажности.

Применение структурированных углеродных носителей (графен, его производные) выглядит перспективным решением благодаря их структуре и высокой стойкости к деградации. Катализаторы на основе графеноподобных материалов также проявляют лучшую электрокаталитическую активность. Решение проблем массо- и газопереноса в КС решается за счет использования углеродных нанотрубок, особенно массивов, благодаря их оптимизированной структуре, высокой адгезии к газодиффузионным слоям и наличию каналов массопереноса².

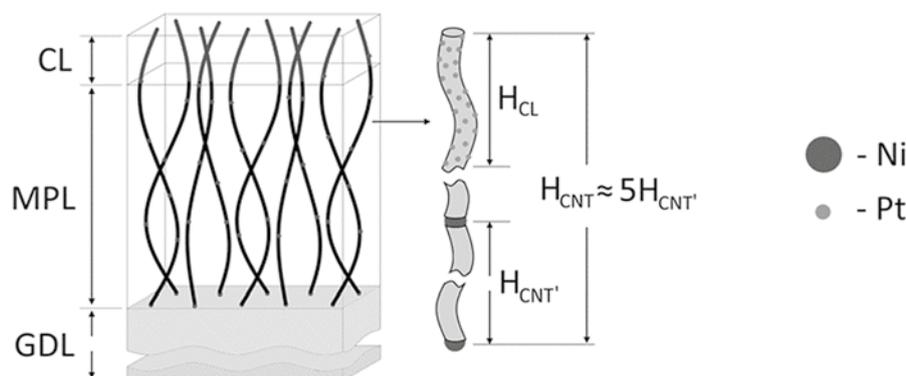


Рисунок 1. Структура Pt-электрокатализатора на основе массива углеродных нанотрубок в составе газодиффузионного слоя

Литература

1. Meier J.C., Galeano C., Katsounaros I., Witte J., Bongard H.J., Topalov A.A., Baldizzone C., Mezzavilla S., Schüth F., Mayrhofer K.J.J. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, **5**, 44.
2. Zasypkina A.A., Ivanova N.A., Spasov D.D., Mensharapov R.M., Alekseeva O.K., Vorobyeva E.A., Kukueva E.V., Fateev V.N. *Inorganics*, 2023, **11**, 219.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА И ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА

Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тамеев А.Р.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
e-mail: kabanovavar@gmail.com*

Методом электрохимической полимеризации синтезированы гибридные материалы на основе полипиррола (ППи) и натриевой соли окта(3',5' дикарбоксифеноксифталоцианината цинка (ZnPc). Полученные слои сочетают в себе высокую дырочную проводимость ППи и фотоэлектрические свойства ZnPc.

Фталоцианинат является водорастворимым соединением, содержащим 16 ионогенных карбоксилатных групп, способных выступать в качестве заряд-компенсирующего аниона для заряженных фрагментов цепи ППи.

Методами *in situ* электрохимии и спектроскопии электрохимии в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра исследован процесс электрополимеризации. Показано, что электросинтез гибридных слоев ППи-ZnPc наиболее эффективно проходит на подслое комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) с Na-солью поли-(2-акриамидо-2-метил-1-пропансульфононой) кислоты (ПАМПСNa) в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. При электросинтезе слоев ППи-ZnPc на подслое ППи-ПАМПСNa последний деградирует, замедляя процесс и не позволяя получить слои достаточной толщины.

Методами электронной спектроскопии поглощения и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что ZnPc входит в состав полученных гибридных слоев ППи.

В процессе исследования фотоэлектрических свойств полученных композитов установлено, что слои ППи-ZnPc демонстрируют фоточувствительность, что позволяет говорить о перспективности их использования для создания фотодиодных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00884.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВА НЕЙТРАЛЬНЫХ ИОНОФОРА И ИОНООБМЕННИК

Керестень В.М., Попов А.Ю., Михельсон К.Н.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
198505, Санкт-Петербург, Университетский проспект 26,
e-mail: v.keresten@spbu.ru

Циклическая вольтамперометрия является перспективным методом использования ионоселективных электродов (ИСЭ) в режиме ненулевого тока. Вольтамперометрия с ИСЭ предполагает использование электродов с мембранами, содержащими несколько ионофоров, что дает возможность мультианалитного анализа при помощи одного сенсора.¹⁻³ Предложенные составы мембран существенно отличаются от традиционно используемых в потенциометрии: ионообменник находится в избытке над ионофорами. Доклад посвящен необычному потенциометрическому отклику мембран, содержащих два ионофора (валиномицин и Li VIII) и ионообменник, находящийся в избытке над обоими ионофорами (рис. 1). Для объяснения этих особенностей будут представлены результаты компьютерного моделирования, основанного на предложенной нами модели с константами прочности комплексов ион-ионофор, оцененными методом составных мембран (рис. 2). Будет обсуждаться также неожиданно сильное влияние рН на отклик таких ИСЭ.

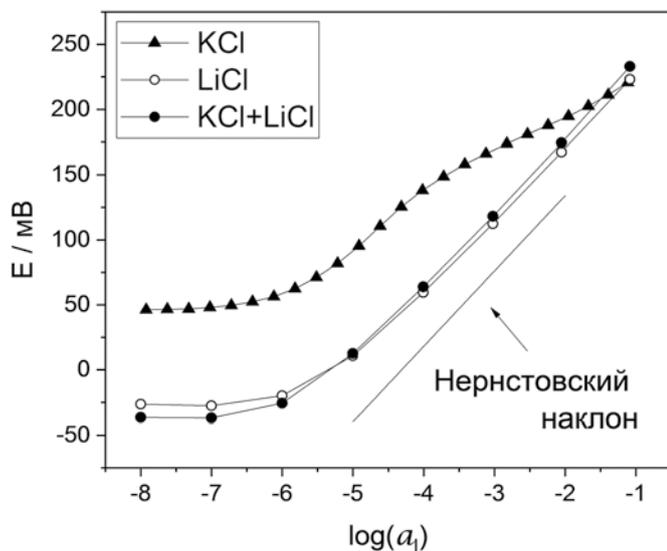


Рисунок 1. Экспериментально полученные потенциометрические калибровки ИСЭ в KCl, LiCl и KCl+LiCl

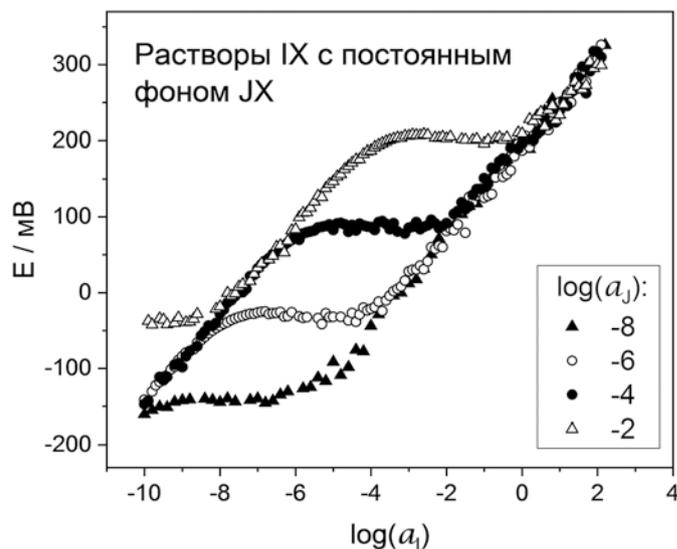


Рисунок 2. Смоделированные потенциометрические калибровки ИСЭ в растворах IX с различным фоном JX

Литература

1. Crespo G.A., Cuartero M., Bakker E. *Anal. Chem.* 2015, **87**, 7729.
2. Cuartero M., Crespo G.A., Bakker E. *Anal. Chem.* 2016, **88**, 1654.
3. Greenawalt P.J., Amemiya S. *Anal. Chem.* 2016, **88**, 5827.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00215.

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И РОСТА НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КАТОДНОМ СООСАЖДЕНИИ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Козадеров О.А., Тинаева А.Е.

*Воронежский государственный университет,
394018, Воронеж, Университетская пл. 1,
e-mail: ok@chem.vsu.ru*

Коррозионно-стойкие гальванические Zn-Ni покрытия на основе цинка могут быть получены электроосаждением из хлоридно-аммонийных электролитов, которое протекает по механизму аномального соосаждения, при котором скорость выделения электроположительного компонента (никеля) ниже, чем электроотрицательного (цинка). Для получения покрытий с определенными морфологией, химическим и фазовым составом необходимо знание кинетических закономерностей катодного осаждения Zn,Ni-сплава на этапе гетерогенного зародышеобразования, установление которых является целью данной работы.

Механизм нуклеации определен с применением методов вольтамперо- и хроноамперометрии: при электроосаждении Zn и Ni – в рамках подхода Паломара-Пардаве, учитывающего вклады реакции восстановления водорода и заряжения двойного электрического слоя в общий катодный ток, а для Zn,Ni-покрытий – с использованием модели Шарифкера для электроосаждения бинарного сплава, модифицированной с учетом зависимости состава сплава от времени.

Установлено, что как при электроосаждении цинка и никеля из индивидуальных растворов, так и при их аномальном соосаждении реализуется преимущественно механизм прогрессирующей нуклеации, константа скорости которой растет с катодным потенциалом. Рост новой фазы независимо от химического состава получаемого осадка лимитируется 3D-диффузией ионов цинка и никеля к поверхности электрода. Плотность центров зародышеобразования слабо зависит от потенциала осаждения, снижаясь при переходе от индивидуальных металлов к покрытиям цинк-никель. Вклад побочной реакции выделения водорода является максимальным в случае электрокристаллизации никеля, вероятно, благодаря его высокой каталитической активности и снижается при переходе к сплавам Zn-Ni и цинку, увеличиваясь при смещении потенциала осаждения в катодную сторону, что согласуется со значениями выхода по току.

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

СПЕЦИФИКА ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СМЕНЫ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

Кокин А.А., Никитина В.А.

*Сколковский институт науки и технологий,
121205, Россия, Москва, Большой бульвар, д. 30 стр. 1,
e-mail: Aleksandr.Kokin@skoltech.ru*

Бифункциональные электрокатализаторы (БФЭ) на основе переходных металлов для электролиза воды в щелочных растворах представляют собой перспективное решение как для удешевления получения водорода в классических щелочных и твердополимерных электролизерах, так и для применения в принципиально новых системах «разделенного» безмембранного электролиза, в которых реакции выделения кислорода (РВК) и водорода (РВВ) разнесены в пространстве и во времени, а транспорт электронов осуществляется посредством твердого медиатора¹. При этом в процессе разделенного электролиза происходит периодическая смена полярности электродов для перезарядки медиатора, в связи с чем необходима разработка материалов БФЭ, способных к эффективному функционированию в этих условиях.

Одним из перспективных материалов БФЭ является сульфид никеля Ni_3S_2 , ввиду высокой электрокаталитической активности, хорошей электропроводности и низкой стоимости², однако поведение данного катализатора в условиях циклического протекания РВК и РВВ изучено не было. Ожидается, что получение смешанных электрокатализаторов на основе Ni, Fe, Co приведет к повышению электрокаталитической активности за счет увеличения числа и изменения энергетики активных центров.

В настоящей работе сульфид никеля и смешанные сульфиды Ni-M (где M=Fe, Co) получали путём электроосаждения. Найдены условия, позволяющие получать осадки M_xS_y с различным соотношением металл:сера. Установлено, что соединения на основе сульфида никеля проявляют высокую электрокаталитическую активность в условиях циклического протекания РВВ и РВК. Выявлены факторы, влияющие на время восстановления активности электрокатализаторов после изменения электрохимического процесса, протекающего на поверхности материала.

Литература

1. Yan X.; Biemolt J.; Zhao K., Zhao Y. *Nat. Commun.* 2021, **12**, 124143.
2. Meng L.; Xuan H.; Wang J.; Liang X. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024, **51**, 271.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00317

ТОЛЕРАНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Богдановская В.А.^{а,б}, Корчагин О.В.^а, Вернигор И.Е.^{а,б},
Радина М.В.^а, Андреев В.Н.^{а,б}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Россия, Москва,
e-mail: oleg-kor83@mail.ru

^бСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443086 Россия, Самара

Для снижения содержания платины в составе катализатора разработаны биметаллические PtNi/УНТ_{NaOH} катализаторы, синтезированные на нанотрубках, которые отличаются повышенной активностью и стабильностью. Важнейшим свойством катализаторов является их толерантность в отношении примесей СО в водороде в реакции окисления водорода в щелочном электролите.

Синтезированы PtNi катализаторы с содержанием Pt 10 и 40 мас.%. Электрохимически активная поверхность ($S_{\text{ЭАП Pt}}$) PtNi катализаторов значительно снижена (составляет $\sim 37 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с Pt/УНТ_{NaOH} ($76 \text{ м}^2/\text{г}$) при близком содержании Pt в составе (10 мас.%). Следовательно, часть поверхности Pt перекрыта оксидами никеля, что подтверждается данными РФЭС. Оксид никеля обеспечивает большую величину гидрофильной поверхности, превосходящую суммарную удельную поверхность. Подобный эффект рассмотрен в работе¹. Присутствие OH^- ионов вблизи активных центров адсорбции H_2 обеспечивает² эффективное окисление H_2 . Проведены испытания PtNi/УНТ_{NaOH} катализаторов в составе щелочных топливных элементов.

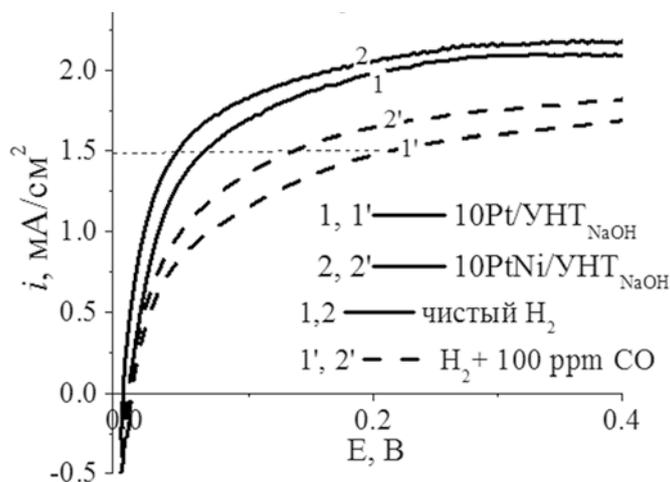


Рисунок 1. Поляризационные кривые окисления H_2 в 0.1M KOH. 5 мВ/с, 1500 об/мин

Литература

1. Volfkovich Yu M. et al. *R.J. Electrochemistry*, 2020, **56**, 869.
2. Wang Y. et al. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 177.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-00063.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА/МАРГАНЦА – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

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

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук,
142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т академика Семенова, 1,
e-mail: kochergin@icp.ac.ru*

Одним из перспективных подходов к созданию высокоэффективных и недорогих катализаторов реакции восстановления кислорода (РВК) является разработка композитных материалов на основе графеновых наноструктур, допированных различными *p*-элементами, в первую очередь N, с нанесёнными на их поверхность оксидами переходных металлов, напр. Mn, Co. Такие материалы наряду с высокой каталитической активностью характеризуются низкой стоимостью, нетоксичностью и большими природными запасами сырья для их производства. В настоящее время при производстве таких материалов все большую популярность приобретают электрохимические методы из-за их простоты и возможности направленного получения разнообразных композитов углеродных наноструктур путём широкого варьирования режимов синтеза.

В данной работе в результате одностадийного процесса был получен нанокompозит допированных азотом малослойных графеновых структур (МГС) со сложным оксидом кобальта/марганца – $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ /МГС-N. Синтез осуществляли в результате плазмоэлектрохимического расщепления графитовых электродов путем подачи чередующихся импульсов высокого напряжения различной полярности в растворах, содержащих нитрат натрия и меламин как источник азота, а также соли переходных металлов. Установлено, что на полученном катализаторе происходит полное восстановление кислорода в широком диапазоне потенциалов, в то же время $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ /МГС-N имеет лучшие характеристики стабильности, чем коммерческий платиносодержащий аналог.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых катализаторов РВК на основе нанокompозитов углеродных наноструктур с оксидами переходных металлов путём плазмоэлектрохимического расщепления графита.

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

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «ТИ-ФЕ» С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТИТАНА НА ИХ ВОДОРОДНУЮ ЕМКОСТЬ

**Крохалев А.В., Черников Д.Р., Харламов В.О.,
Тужиков О.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.**

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28,
e-mail: kroch58@yandex.ru*

Исследованы материалы, полученные путем взрывного прессования и последующего спекания при 1100 °С порошковых смесей Fe и Ti с содержанием последнего, превышающим стехиометрическое для TiFe. Спеченные материалы имели структуру, состоящую из интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe с незначительным количеством β-Ti. Водородсорбционные свойства образцов определяли электрохимическим методом. Измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с 9М водным раствором KOH в качестве электролита, Ni(OH)₂/NiOOH-противоэлектродом и Hg/HgO-электродом сравнения на потенциостате Electrochemical Instruments P-40X. Обратимость процесса наводороживания проверялась путем снятия вольтамперограмм при циклическом изменении потенциала.

Показано, что до содержаний Ti, равных 66,9 ат.%, полученные материалы сохраняют способность к обратимому гидрированию. Водородная емкость при этом достигает 138,9 кг/м³, что заметно выше емкости TiFe и LaNi₅, не превышающей 120 кг/м³.

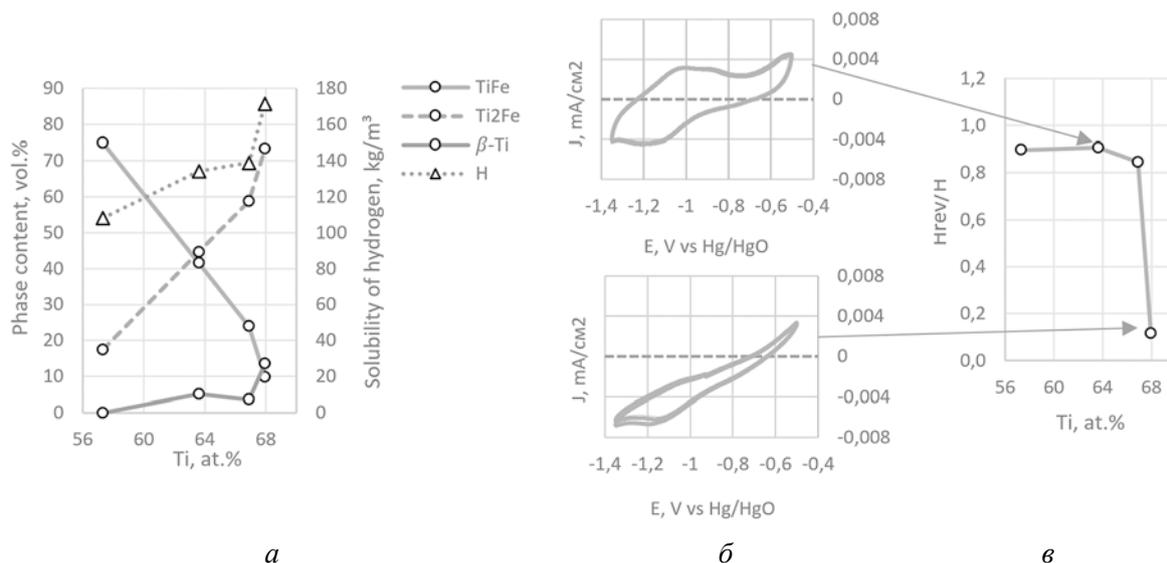


Рисунок 1. Содержание фаз и растворимость водорода при первичном гидрировании (а); вид вольтамперограмм (б) и отношение обратимой водородной емкости к емкости первичного гидрирования (в) исследованных материалов

НИОБИЙ И ТАНТАЛ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ: БЛИЗНЕЦЫ ИЛИ БРАТЬЯ?

Кузнецов С.А.

*Институт химии им. И.В. Тананаева, ФИЦ Кольский научный центр Российской Академии Наук,
184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: s.kuznetsov@ksc.ru*

Ниобий и тантал являются в определенной степени химическими аналогами. Тем не менее, электродные процессы и катодные продукты электролиза в аналогичных ниобий и танталсодержащих расплавах очень разные.

Например, при электролизе расплавов, в которых растворителем для K_2NbF_7 является эквимольная смесь $NaCl-KCl$ или KCl невозможно получить ниобий с малым содержанием кислорода даже при очень низких значениях O/Nb в солевой системе¹. В случае электролиза тантала в хлоридно-фторидных расплавах даже относительно высокая концентрация кислорода в расплаве не приводит к значительной его концентрации в металлическом тантале, поскольку потенциал разряда оксофторидных комплексов имеет более отрицательное значение, чем фторидных комплексов тантала^{1,2}.

В наших работах³⁻⁴ установлена возможность получать электролизом из оксогалогенидных расплавов новые, ранее неизвестные соединения в системах $Nb-O$, $Nb-O-F$, $Nb-O-F-Me$, $Ta-O$, $Ta-O-Me$, $Ta-O-F-Me$ (Me – щелочной металл). Для ниобийсодержащих расплавов наиболее типичными катодными продуктами являются низковалентные соединения: Nb , $Nb(O)$, NbO' , Nb_4O_5 , тетрагональный субоксид Nb_6O , ромбоэдрический субоксид Nb_xO ($x < 6$), композитное соединение " NbO "· n " MeF " ($Me=K, Rb; n=1.2$). Для танталсодержащих расплавов, наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой: $K_{1+x}TaO_3$, $K_{6-x}Ta_{10.8}O_{30}$ и $K_6Ta_{6.5}O_{15+x}F_{6+y}$, соответственно. В то же время цезий при электросинтезе образует соединения с общей формулой $Cs^{n+}O_{2+z}F_{5+y}^{1-y}$ со структурой пироклора.

Проведенные электрохимические исследования показали, что ниобий и тантал в солевых расплавах не являются близнецами.

Литература

1. Kuznetsov S.A. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, D694.
2. Kuznetsov S.A. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 102504
3. Grinevitch V.V., Kuznetsov S.A., Arakcheeva A.V. *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 6563.
4. Kuznetsov S.A. *Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications*. Boston: Elsevier Inc., 2013.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРФИРИНОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК

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

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,
e-mail: smk@isc-ras.ru*

Рассмотрены процессы формирования тонких пленок на основе аминофенилпорфиринов при инициировании полимеризации электрохимическим окислением порфирина и/или его взаимодействием с электрохимически синтезированным супероксидом. Исследованы электрофизические характеристики полученных пленок. Показано влияние условий формирования пленки на её толщину, морфологию и электрофизические характеристики. Сочетание электрохимических и неэлектрохимических подходов позволили оценить удельную проводимость полученных материалов, ширину запрещенной зоны полупроводника, тип и концентрацию основных носителей заряда в полупроводниковом материале и потенциал плоских зон. Метод Мотта-Шоттки^{1,2} оказался одним из продуктивных подходов для оценки комплекса электрофизических величин. Анализ литературных данных³ и результатов собственных исследований показал, что метод позволяет охарактеризовать локализованные состояния на межфазной границе пленка – раствор.

Проанализированы подходы к корректному определению емкости обедненного слоя полупроводникового материала из экспериментальных данных электрохимической импедансной спектроскопии.

Обсуждены необходимые условия для корректной реализации метода Мотта-Шоттки и обозначены его принципиальные ограничения.

Литература

1. F. La Mantia, H. Habazaki, M. Santamaria, and F. Di Quarto, A Critical Assessment of the Mott–Schottky Analysis for the Characterisation of Passive Film-Electrolyte Junctions, *Russ. J. Electrochem.* 46, (2010) 1306–1322. <https://doi.org/10.1134/S102319351011011X>
2. M. Brinker, P. Huber, A Mott-Schottky analysis of mesoporous silicon in aqueous electrolyte solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 483 (2024) 144038. <https://doi.org/10.15480/882.92.68>
3. A. Winnerl, J. A. Garrido, M. Stutzmann, Electrochemical characterization of GaN surface states, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 045302. <https://doi.org/10.1063/1.4995429>

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

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРО- И КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Куриганова А.Б.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения 132,
e-mail: kuriganova_@mail.ru*

Материалы, обладающие электрохимической и каталитической активностью, широко используются не только в процессах химических и электрохимических производств, но и в технологиях электрохимической энергетики, а также в каталитических технологиях обезвреживания газовых выбросов, очистки воды. Способы получения таких материалов основаны на конденсационных или диспергационных подходах. Электрохимические подходы находят свое применение в обеих группах методов.

В свое время, в технологии электрохимических процессов, применение переменного тока стало одной из основ нового научного направления в электрохимии – нестационарного электролиза, частным случаем которого является импульсный электролиз. На настоящий момент в научном сообществе уже накоплен опыт и систематизированы знания в области применения импульсного электролиза для различных каталитических процессов, электроосаждения металлов. Однако, импульсный электролиз в виду сочетания целого ряда процессов, протекающих как в жидкой, так и в твердой фазе может являться эффективным способом получения дисперсных материалов, как металлической (или окисно-металлической), так и неметаллической природы (углеродные материалы).

В настоящем докладе будет рассмотрено электрохимическое поведение ряда металлов (платина, палладий, олово) и углеродных материалов в условиях импульсного электролиза в водных растворах электролитов, содержащих катионы щелочных металлов, и установлены условия, выполнение которых обеспечивает возможность получения дисперсных негидратированных кристаллических продуктов, обладающих электро- и каталитической активностью без применения органических растворителей, стабилизаторов и без необходимости термической постобработки получаемых материалов.

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

ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Кушнир С.Е., Комарова Т.Ю., Саполетова Н.А., Кузнецов М.Е., Девянина Н.П.,
Павлов С.Н., Росляков И.В., Напольский К.С.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3,
e-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru*

Фотонные кристаллы (ФК) вызывают большой интерес исследователей благодаря своей уникальной способности управлять распространением света. Для получения ФК на основе пористого кремния или оксидов вентильных металлов (Al, Ti и др.) применяют электрохимические методы. Циклическое изменение напряжения или плотности тока анодирования от времени позволяет создавать периодическую модуляцию эффективного показателя преломления вдоль нормали к поверхности пористой плёнки, что необходимо для возникновения фотонных запрещённых зон (ФЗЗ). Однако традиционные режимы анодирования не пригодны для непосредственного контроля оптической длины пути формирующейся пористой структуры, что необходимо для точного задания положения ФЗЗ и достижения их малой ширины в оптических спектрах.

В ходе исследований были разработаны режимы анодирования с модуляцией напряжения в зависимости от плотности заряда анодирования, $U(q)$, и от оптической длины пути $U(L)$, позволяющие с высокой точностью задавать параметры пористой структуры анодного оксида алюминия (АОА) и спектральные свойства получаемых ФК. С использованием этих режимов анодирования были получены материалы с рекордными свойствами: ФК (коэффициент добротности 60–70), оптические микрорезонаторы (коэффициент добротности 200–270 для диапазона длин волн 250–1500 нм); ФК гетероструктуры, содержащие до 21 ФЗЗ. Впервые получены трёхмерные ФК из АОА. Было обнаружено, что с ростом напряжения анодирования происходит инверсия влияния кристаллографической ориентации Al подложки на скорость формирования АОА, которое позволяет получать мозаичные ФК.

В качестве перспективных областей применения полученных материалов показана возможность создания ФК штрихкодов, кодирующих 10-буквенные слова и хранящих 47 бит данных, а также ярких декоративных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов в широком диапазоне цветов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 22-23-00973 и 19-73-10176.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ KCl-NaCl-CsCl

Кушхов Х.Б.^а, Хотов А.А.^а, Али Ж.З.^а, Кишева Ф.А.^а, Холкина А.С.^б

^аФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
360004, Нальчик, ул. Чернышевского 173,
e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620219, Екатеринбург, ул. Академическая 20

В работе методами циклической и квадратно-волновой вольтамперметрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследован механизм электровосстановления ионов редкоземельных металлов (Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+}) и металлов триады железа (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) и их совместное электровосстановление на инертном вольфрамовом и активном никелевом электродах в расплаве KCl-NaCl-CsCl при температуре 823 К.

Определены потенциалы выделения металлов триады железа и редкоземельных металлов в расплаве KCl-NaCl-CsCl, которые различаются примерно на 1,5 В. Установлены кинетические закономерности электровосстановления ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и ионов редкоземельных металлов Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} в расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К. Показано, что опри совместном содержании ионов металлов триады железа (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) и редкоземельных металлов (Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+}) имеет место определенная деполяризация электровосстановления ионов редкоземельных металлов на предварительно выделившемся вольфрамовом электроде металлов триады железа с образованием, различных по составу, интерметаллических фаз на основе редкоземельных металлов и металлов триады железа.

С помощью метода хронопотенциометрии разомкнутой цепи, определены электродные потенциалы Ln^{3+}/Ln , где ($Ln - Dy, Nd, La$), а также ряд других потенциалов, соответствующих равновесию двух, различных по составу, интерметаллических фаз. Измеряя потенциалы, соответствующие равновесию двух, различных по составу, интерметаллических фаз относительно электродного потенциала Ln/Ln^{3+} получаем ЭДС каждого двухфазного сосуществующего состояния. Из этих значений ЭДС рассчитаны относительные парциальные мольные энергии Гиббса и активности редкоземельного металла в интерметаллических соединениях Ln_xMe_y (где $Me - Ni, Co, Fe$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00360.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОЛИАНИЛИН/ УГЛЕРОД КАК ЭЛЕКТРОДЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Елецкий П.М.^{а,б}, Кузнецов А.Н.^б, Грибов Е.Н.^{а,б}, Аюпов А.Б.^б, Лебедева М.В.^{а,б}

^аНовосибирский государственный университет
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: m.lebedeva2@nsu.ru

^бИнститут Катализа СО РАН,
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева 5

Суперконденсаторы (СК) представляют собой электрохимические устройства хранения энергии, имеющие широкий спектр применений от потребительской электроники до тяжелой промышленной техники.

В докладе обобщены данные по исследованию композитного материала (КМ) на основе проводящего полимера, полианилина (Пани), и активированных углеродных материалов (АУМ), полученных из карбонизированной рисовой шелухи и применения их в качестве электродов суперконденсаторов. Изучены закономерности формирования полимера в ходе окислительной полимеризации на поверхности АУМ. Показано, что формирование высокомолекулярного полимера на поверхности АУМ зависит от величины $S_{\text{ВЕТ}}$ АУМ и загрузки мономера¹.

Исследование эффективности КМ в качестве электродов СК в кислом водном электролите показало, что удельная емкость КМ последовательно увеличивается с увеличением содержания полимера, однако при этом снижается стабильность. Оптимальным с точки зрения емкость/стабильность является материал на основе АУМ с $S_{\text{ВЕТ}} = 2290 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием Пани 61 мас% с удельной емкостью 465 Ф/г снижение емкости для которого за 1 000 циклов зарядки/разрядки составляет 10%².

С использованием ионной жидкости ($\text{BMIMBF}_4/\text{ACN}$) были собраны симметричные (КМ//КМ) и асимметричные (АУМ//КМ) СК в корпусе батарейки CR2032. Величины удельной емкости составляют 42–47 Ф/г и являются высокими для такого типа устройств. Показано, что основной причиной снижения эффективности ячеек является накопление непроводящей формы полимера в ходе циклов заряжения/разряжения³.

Литература

1. Kuznetsov A.N., Ayupov A.B., Yeletsky P.M., Lebedeva M.V. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, **835**, 73.
2. Lebedeva M.V., Ayupov A.B., Yeletsky P.M., Parmon V.N. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, **13**, 3674.
3. Lebedeva M.V., Gribov E.N. *Solid State Ionics*, 2023, **401**, 116353.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Минобнауки, проект № FSUS-2022-0022.

ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СПЛАВОВ. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ PdNi-ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

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

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук,
142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т академика Семенова, 1,
e-mail: rmanzhos@yandex.ru*

В последнее время в связи с развитием «зелёной» энергетики большое внимание уделяется разработке прямых метанольных топливных элементов. В качестве катализаторов реакции окисления метанола (РОМ) в таких устройствах используют платину или её сплавы. В качестве альтернативы платине были предприняты попытки использования палладия, характеризующегося меньшими проблемами отравления в РОМ. Среди многочисленных способов синтеза металлических и биметаллических структур в последние годы выделяется электрохимический подход, интерес к исследованию которого обусловлен его простотой и технологичностью.

Синтез композитов осуществлялся в одну стадию за счёт одновременного электролизного распыления сплава PdNi и электрохимического расщепления графита, инициируемых подачей импульсов напряжения амплитудой до 75 В продолжительностью 2 мс на металлический Pd_{0.37}Ni_{0.63} и графитовый электроды. В результате происходило диспергирование сплава и образование малослойных графеновых структур (МГС), которые служили подложкой для осаждения частиц наносплава. Часть суспензии PdNi/МГС обрабатывали серной кислотой и получали модифицированный катализатор PdNi_{мод}/МГС. Согласно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии содержание Pd и Ni в PdNi/МГС составило 2.8 и 5.5 ат. %, а на поверхности образца PdNi_{мод}/МГС присутствует только палладий. Каталитическая активность композитов в РОМ была исследована в растворе 0.1 М КОН + 1 М СН₃ОН. Установлено, что обработка PdNi/МГС в кислоте приводит к увеличению его активности до уровня коммерческого Pt/C-катализатора.

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

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

ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С НАСЫПНЫМ АНОДОМ

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

*Кубанский государственный университет,
г. Краснодар, ул. Ставропольская 149,
e-mail: mareev-semyon@bk.ru*

Анодное окисление (АО) – это перспективный метод безреагентного удаления органических загрязнителей из сточных вод¹. Пористые электроды в настоящее время являются наиболее эффективными в процессе АО². Насыпные аноды являются доступной альтернативой существующим коммерческим пористым электродам³.

В данной работе представлена двумерная модель переноса вещества в системе АО органических веществ в воде, в основе которой лежат уравнения Батлера-Фольмера, материального баланса, Фика, Ома и Дарси.

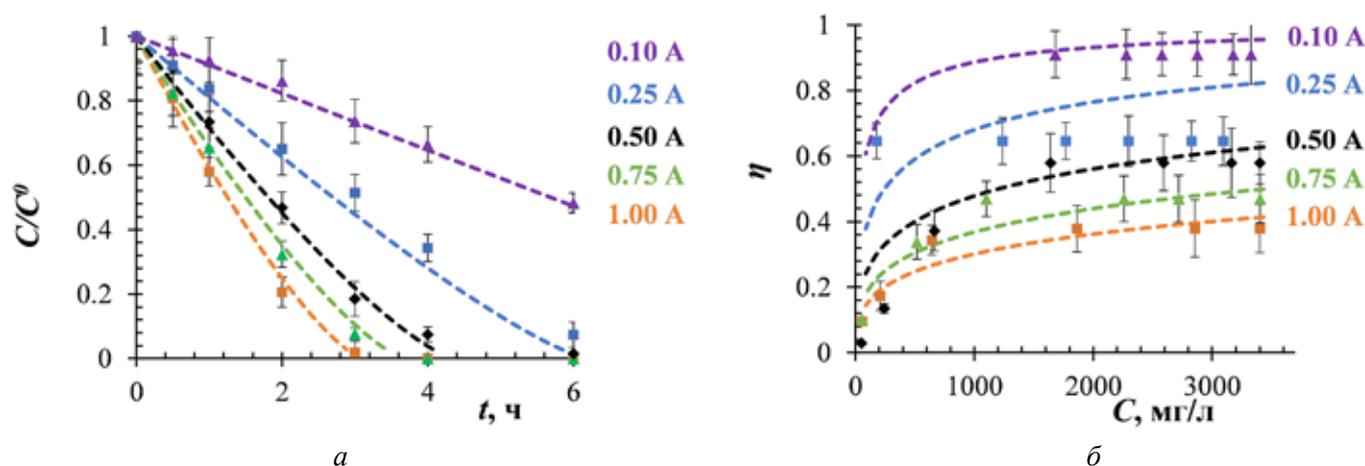


Рисунок 1. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) зависимости кинетики окисления щавелевой кислоты (а) и выхода по току от концентрации (б). Значения силы тока указаны на графиках

Достигнуто количественное согласие между моделью и экспериментом. Показано, что скорость процесса лимитируется кинетикой окисления, а не диффузией. Установлено, что уменьшение толщины анода с 1 см до 0.5 см снижает эффективность окисления, в то время как увеличение до 1.5 см практически не влияет на скорость процесса. Получены теоретические зависимости распределения плотности тока в толщине анода, выявлены области с высокой скоростью генерации молекулярного кислорода.

Литература

1. I. Sirés et al. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 2014.
2. C. Trelu et al. Water Res. 131, 2018.
3. K. GracePavithra et al. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 19, 2020.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-79-10177.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В РЕЖИМЕ НЕНУЛЕВОГО ТОКА: МОЖЕМ ЛИ МЫ ИСПОЛЬЗОВАТЬ УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА ЕСЛИ ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОД ПРОТЕКАЕТ ТОК?

Керестень В.М., Лазарев Ф.П., Михельсон К.Н.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект 26,
e-mail: Konstantin_Mikhelson@outlook.com, k.mikhelson@spbu.ru*

Ионоселективные электроды с мембранами, содержащими ионофоры (ИСЭ) широко применяются в качестве потенциометрических сенсоров в анализе различных образцов. Однако в последние годы эти сенсоры все чаще применяются в токовых режимах – вольтамперометрии¹ и хроноамперометрии^{2,3}. С другой стороны, интерпретация полученных сигналов предполагает использование уравнения Нернста для межфазного потенциала на границе мембрана/раствор. В свою очередь, уравнение Нернста предполагает наличие электрохимического равновесия на этой границе.

В данной работе кинетика межфазного переноса ионов исследована методами спектроскопии электрохимического импеданса и хронопотенциометрии, на примере Na^{2+} -селективного электрода в качестве модельной системы. Полученная регулярная зависимость низкочастотного сопротивления от концентрации ионов Na^{2+} в водном растворе позволила оценить плотности токов обмена по ионам натрия на границе мембрана/раствор. Эти токи оказались существенно выше, чем токи, которые протекают через ИСЭ при их аналитическом применении в режиме хроноамперометрии. Этот результат свидетельствует в пользу применимости уравнения Нернста при интерпретации результатов хроноамперометрического анализа с ИСЭ.

Литература

1. Crespo G.A., Cuartero M., Bakker E. *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 7729.
2. Vanamo U., Hupa E., Yrjänä V., Bobacka J. *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4369.
3. Bondar A.V., Keresten V.M., Mikhelson K.N. *Sens. Actuators B Chem.*, 2022, **354**, 131231.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00215.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ БЕЗБЕЛКОВОГО СЛИЯНИЯ ЛИПИДНЫХ КАПЕЛЬ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ЛИПИДНЫМ СОСТАВОМ ИХ ОБОЛОЧЕК

Молотковский Р.Ю., Кузьмин П.И., Минкевич М.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к. 4,
e-mail: rodion.molotkovskiy@gmail.com*

Данная работа посвящена изучению слияния липидных капель (ЛК) – органелл, состоящих из ядра жирных кислот, таких как триолеин, окруженного монослоем фосфолипидов. В процессе метаболизма размер ЛК регулируется путем их управляемого слияния, т.е. объединения ядер капель и их монослоев. В рамках работы изучалось безбелковое слияние липидных капель. Этот процесс требует преодоления энергетического барьера E , связанного с топологической перестройкой сливающихся липидных монослоев и преодолением гидратационного отталкивания. Нами была произведена оценка энергетического барьера и исследовано влияние липидного состава на высоту этого барьера. Расчеты проводились с помощью теории упругости липидных мембран и методов молекулярной динамики. В рамках построения модели было сделано обобщение теории бислойного слияния¹ на случай монослойного слияния.

Липиды, составляющие оболочку ЛК, в наибольшей степени состоят из двух компонент – диолеилфосфатидилэтаноламина (ДОФЭ) и диолеилфосфатидилхолина (ДОФХ). Наши расчеты показывают, что увеличение доли ДОФЭ в оболочке ЛК приводит к уменьшению высоты барьера на слияние, что соответствует полученным ранее результатам для бислойного и бислой-монослойного слияния². В то же время, в отличие от бислойного слияния, высота энергетического барьера понижается, и количество барьеров уменьшается с трех до одного. В рамках проведенных расчетов мы также показали, что высота энергетического барьера в наибольшей степени определяется гидратационным отталкиванием между монослоями, в результате чего монослои в точке контакта имеют практически вертикальную форму. Данные предположения подтверждаются молекулярно-динамическими расчетами.

Литература

1. Leikin S.L., Kozlov M.M., Chernomordik L.V., Markin V.S., Chizmadzhev Y.A. *Journal of theoretical biology*, 1987, **129**, 411.
2. Kalutsky M.A., Galimzyanov T.R., Molotkovsky R.J. *Membranes*, 2022, **12**, 992.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Нефедкин С.И.

*Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, г. Москва, Красноказарменная, 14, Москва, Россия,
e-mail: nefedkinsi@mpei.ru*

Электрохимическая энергетика, как новое направление энергетики стремительно развивается. Для создания надежных, долговечных и энергоэффективных электрохимических преобразователей энергии необходимо иметь знания о происходящих в них процессах, уметь использовать аналитические инструменты для исследования их работы, а также основных компонентов (электродов, катализаторов, ионных проводников и др.). В НИУ МЭИ подготовлен учебник «Физико-химические методы исследований в технологиях электрохимической энергетики»¹. Он состоит из пяти глав. В первой главе рассмотрены электрохимические преобразователи энергии. Вторая глава посвящена электрохимическим методам исследования водородно-воздушных топливных элементов, методам определения активности катализаторов, характеристик единичного топливного элемента, также батареи топливных элементов и биполярных пластин. В третьей главе рассмотрены методы исследования структуры и состава твердых тел, также классификация и их основные положения. Четвертая глава посвящена методам исследования параметров дисперсных и пористых материалов, в частности методы порометрии, включая метод эталонной контактной порометрии, а также метод низкотемпературной адсорбции азота. В пятой главе представлены методы исследования водных и газовых технологических сред, равновесные и неравновесные методы электрохимического анализа, хроматографические методы, средства контроля состава газов и их влажности. Отдельно рассмотрены физико-химические свойства водорода, системы его хранения, методы очистки и средства измерения. В учебнике приведены примеры решения задач, а также обсуждается использование физико-химических методов на примерах современных научных исследований.

Теоретические материалы и практические методы, изложенные в учебнике, помогут студентам и научным работникам повысить уровень профессиональной подготовки в области электрохимической энергетики.

Литература

1. Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях электрохимической энергетики: учебник/ С.И. Нефедкин – М.: Издательство МЭИ, 2024. – 460 с.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Никитина В.А.

*Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар 30, с. 1,
e-mail: v.nikitina@skoltech.ru*

Низкотемпературные электролизеры воды на основе анионообменных мембран являются многообещающими источниками «зеленого» водорода высокой чистоты ввиду способности работать при более высоких плотностях тока и более низких температурах по сравнению с традиционными щелочными электролизерами. Производительность подобных электролизеров во многом определяется активностью и износостойкостью электрокатализаторов реакций выделения кислорода и водорода. Разработка высокоэффективных электрокатализаторов для электролизеров с анионообменной мембраной имеет решающее значение для повышения коммерческой рентабельности производства электролитического водорода.

В настоящей работе исследуется влияние кристаллической структуры электрокатализаторов на основе никеля и железа^{1,2} на их электрокаталитическую активность в реакции выделения кислорода (РВК). В качестве модельных объектов исследования используются соединения с близкими величинами удельной поверхности и соотношениям Ni:Fe, однако с различающимися кристаллическими структурами. Приводятся оценки степени влияния истинной поверхности каталитических слоев оксигидроксидов, проводимости композитных электродов, контакта частиц материала с носителем на активность соединений в РВК. Подчеркивается важность проведения измерений стабильности и активности электрокатализаторов в конфигурации мембранно-электродного блока.

Литература

1. Porokhin S., Nikitina V., Aksyonov D., Filimonov I., Pazhetnov E., Mikheev I., Abakumov A. *ACS Catal.*, 2021, **11**, 417.
2. Porokhin S., Nikitina V., Abakumov A. *Materials*, 2021, **14**, 6403.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00317

СИНТЕЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОД- ПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА $MLn_4Mo_3O_{15}F$ ($M = Li, Na, K; Ln = La-Dy$)

Орлова Е.И.^{а,б}, Харитонов Е.П.^{а,б}, Воронкова В.И.^а

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1-2,
e-mail: agarova@polly.phys.msu.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

Редкоземельные молибдаты состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = La-Gd$; пр. гр. $Pn-3n$)¹, обладающие переменной кислородной стехиометрией, исследуются в качестве потенциальных электродных материалов для твердооксидных топливных элементов, работающих в диапазоне средних температур^{2,3}. Межузельная проводимость таких материалов чувствительна к содержанию кислорода (δ), которое можно регулировать, в частности, гетеровалентным легированием. Представляет интерес влияние совместного катион-анионного содопирования щелочным металлом и фтором на полиморфизм, структуру и физические свойства соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$.

Соединения номинального состава $MLn_4Mo_3O_{15}F$ ($M = Li, Na, K; Ln = La-Dy$) были синтезированы в виде керамики на воздухе или в вакуумированных кварцевых ампулах. Образцы были охарактеризованы с помощью комплекса методов, включающих рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, сканирующую электронную микроскопию и импедансную спектроскопию в сухой и влажной атмосфере.

Синтезированные керамики являются изоструктурными флюоритоподобным соединениям семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. Показано, что замена катиона-лантаноида на щелочной элемент и кислорода на фтор приводит к возникновению обратимого фазового перехода в образцах, сопровождающегося скачком анионной проводимости на несколько порядков величины для всех F-содержащих керамик. Образцы с большими лантаноидами способны к диссоциативному поглощению воды и протонному транспорту во влажной среде. С уменьшением радиуса Ln фторсодержащие соединения теряют способность к гидратации и протонному переносу.

Литература

1. Hubert P.H., *C. R. Acad. Sc. Paris.*, 1975, **3-4**, 475.
2. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. *Chem. Matter*, 1989, **1**, 253.
3. Istomin S.Ya., Kotova A.I., Lyskov N.V. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, **63**, 1291.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-12-00221.

ВЛИЯНИЕ ПЕПТИДОВ СЛИЯНИЯ S-БЕЛКОВ КОРОНАВИРУСОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И НА ФОРМУ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Павлов Р.В., Сапега Т.С., Василенко Е.О., Сумарокова М.В., Башкиров П.В.

*ФБУН НИИ СБМ Роспотребнадзора, 117246, Москва, Научный проезд, д. 18,
e-mail: pavlov_rv@sysbiomed.ru*

Для создания эффективных противовирусных препаратов, предотвращающих заражения клеток вирусами, необходимо понимание молекулярных механизмов действия их белков слияния¹. Одним из наиболее актуальных объектов является S-белок коронавируса SARS-CoV-2, распознающий в клетках человека рецептор ACE2 и инициирующий слияние вирусной и клеточной липидных мембран. Процесс слияния индуцируется конформационной перестройкой S-белка, важнейшим этапом которой является встраивание его гидрофобного участка, пептида слияния в мембрану клетки². Высокая консервативность аминокислотной последовательности пептида слияния указывает на его ключевую роль в катализе слияния мембран. В данной работе проводится исследование влияния двух последовательных участков пептида слияния S-белка коронавируса SARS-CoV-2: FP1 и FP2 на барьерные свойства, а также на механические и геометрические характеристики модельных липидных бислоев. Показано, что встраивание FP1 в липидный бислой приводит к его дестабилизации, провоцируя образование в нем дефектов. Кроме того, при взаимодействии с мембранами с низким латеральным натяжением, пептиды слияния изменяют их геометрию, приводя к образованию сильно искривленных мембранных структур – тубул. Изучено влияние липидного состава на результат взаимодействия пептидов слияния с мембранами. На основании полученных данных предложено объяснение роли пептида слияния в понижении энергетического барьера слияния мембран.

Литература

1. Tang, T., et al. Antiviral Res. 2020, **178**, 104792.
2. Schaefer, S. L., et al J. Phys. Chem. B 2021, **125 (28)**, 7732.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-15-00265.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Пинигин К.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31к4,
e-mail: piniginkv@gmail.com*

Липидные мембраны, играющие роль оболочки живых клеток и их органелл, подвержены различным деформациям, играющим важную роль в жизни клеток. Упругие параметры мембран определяют энергетические барьеры и временные характеристики деформационных процессов. Многокомпонентность мембран позволяет клеткам регулировать эти параметры, меняя липидный состав. Поэтому изучение этих параметров важно для понимания регуляции клеточных процессов, связанных с деформацией мембран.

В данной работе¹ разработан молекулярно-динамический метод определения упругих параметров многокомпонентных липидных мембран, основанный на измерении профилей латерального давления плоских липидных бислоев. Использование плоской конфигурации позволяет исключить пространственное перераспределение липидов, затрудняющее определение собственных упругих параметров многокомпонентных мембран с помощью других методов².

Предложенный метод является усовершенствованным вариантом метода работы³. Учтена важная поправка к модулю изгиба, что позволяет избежать систематической погрешности, достигающей 25%. Вместо определения локального модуля растяжения-сжатия, как в работе³, используется более простой способ, основанный на нахождении производных от моментов локального натяжения по растяжению. Также получено выражение для локального коэффициента Пуассона, характеризующего локальное изменение объема при деформациях. Метод применен к мембранам из дипальмитоилфосфатидилхолина, диолеилфосфатидилхолина и их смеси. Показано, что модуль изгиба и спонтанная кривизна смеси не подчиняются предположению об аддитивности упругих параметров.

Литература

1. Kalutskii, M.A., Galimzyanov, T.R., Pinigin, K.V. *Physical Review E*, 2023, **107**, 024414.
2. Pinigin, K.V. *Membranes*, 2022, **12**, 1149.
3. Campelo, F., Arnarez, C., Marrink, S.J., Kozlov, M.M. *Advances in colloid and interface science*, 2014, **208**, 25–33.

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В СИСТЕМАХ ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА/ РАСТВОР АМФОЛИТА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Письменская Н.Д., Юрченко О.А., Солонченко К.В.

Кубанский государственный университет,
350040, Россия, Краснодар, Ставропольская 149,
e-mail: n_pismen@mail.ru

Электродиализ, диализ, мембранную емкостную деионизацию и мембранные биореакторы все шире используют для очистки, концентрирования и разделения амфолитов, то есть веществ способных участвовать в реакциях переноса протона. Участие в этих реакциях делает чрезвычайно чувствительной структуру и электрический заряд амфолитов к pH среды и приводит к ряду особенностей развития концентрационной поляризации по сравнению с мембранными системами, где перенос электрического заряда осуществляется сильными электролитами (NaCl), которые не участвует в реакциях переноса протона. Нами обнаружено два не обсуждавшихся ранее явления, которые развиваются при любых токовых режимах. Они приводят к усилению генерации ионов H^+ , OH^- в системах анионообменная мембрана (АОМ)/ раствор амфолита по сравнению с растворами сильных электролитов (рис. 1) и вызывают ослабление электроконвекции, снижение выходов по току, увеличение энергозатрат и прогрессирующую деградацию мембран при электродиализной переработке амфолит содержащих растворов.

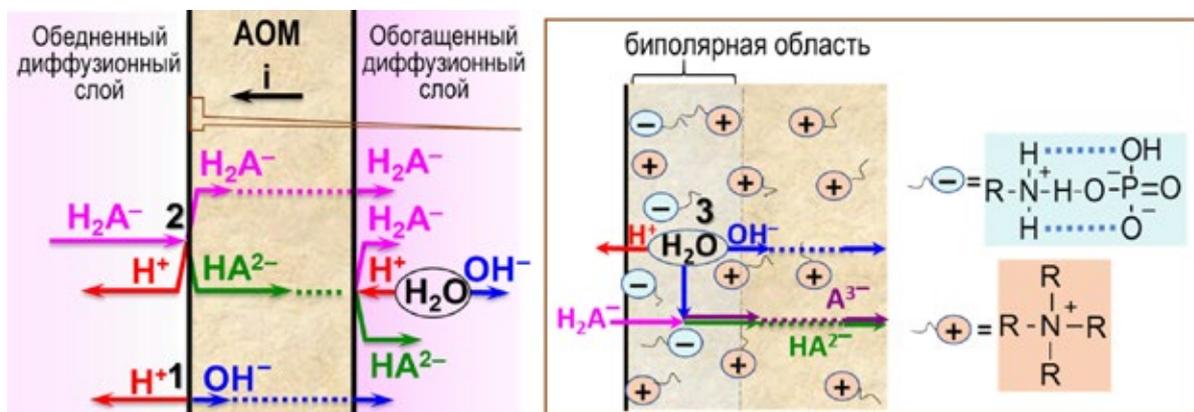


Рисунок 1. Схемы генерации протонов и ионов гидроксила в системе АОМ/раствор амфолита по известному механизму каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны (индекс 1), а также обнаруженным механизмам «кислотной диссоциации» (индекс 2) и «биполярной диссоциации» (индекс 3) в области, сформированной положительно заряженными фиксированными группами АОМ и отрицательно заряженными «связанными частицами». А – кислотный остаток оксикислоты (фосфорной, винной, лимонной и др.)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-19-00451.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЗОНИДА И АМИНОПЕРОКСИДА В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА ЗОЛОТЕ

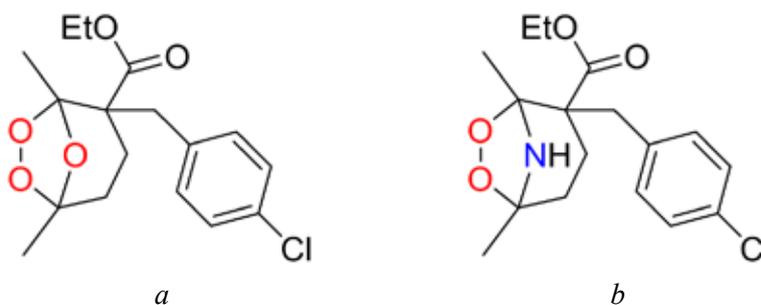
Поляков М.В.^а, Веденяпина М.Д.^а, Скундин А.М.^б

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 11999, Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия,
e-mail: Satpolyak@yandex.ru

Циклические органические пероксиды являются важным объектом исследования, так как данные соединения обладают различной биологической активностью. Структура пероксидов определяет электрохимическое поведение, которое можно изучить с помощью метода циклических вольтамперограмм (ЦВА), позволяющий определить редокс-свойства подобных соединений.

Нами было изучено электрохимическое поведение двух структур циклических органических мостиковых пероксидов: 1,2,4-триоксалаана (*a*) и 1,2,4-диоксазолидина (*b*), на золотом электроде в среде обезвоженного ацетонитрила. ЦВА, зарегистрированные нами на золотом электроде, позволили получить наиболее четкие и разделенные пики восстановления и возможность зафиксировать пики в анодной области.



В катодной области ЦВА протекает восстановление пероксидной связи молекул исследованных соединений с переносом суммарно двух электронов и с последующим разрывом цикла, вследствие чего образуется 1,5-дикетонный фрагмент. При проведении гравиметрических исследований с использованием золотого анода было зафиксировано образование коллоидных частиц (3–8 нм) и отсутствие золотого осадка на поверхности катода.

НЕЙРОСЕТЕВОЙ АВТОКОДИРОВЩИК ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Попов А.Г.^а, Мозговой Н.А.^б, Ульянов С.А.^б

^аМосковский Физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
147701, Долгопрудный, Институтский переулок 9,
e-mail: Popov.AG@phystech.edu

^бФГУП «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики» имени Д.И. Менделеева,
115487, Москва, улица Нагатинская 16А

Разработана новая методика анализа спектров импеданса литий-ионных аккумуляторов при помощи нейронной сети-автокодировщика. Архитектура созданной нейронной сети приведена на рис. 1. Сеть автокодировщик состоит из блоков кодировщика *g*, скрытого состояния *h* и декодера *f*. Она сочетает слои LSTM и свёрточные слои с применением меток класса для проведения сравнительного анализа спектров импеданса источников тока и эквивалентных электрических цепей.

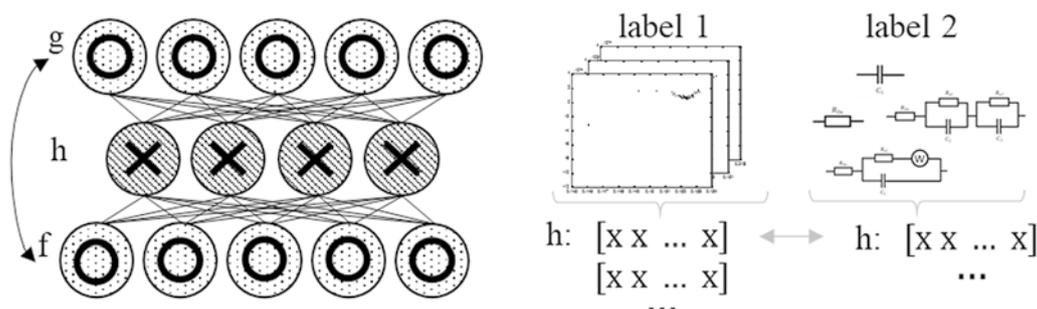


Рисунок 1. Архитектура и принцип работы нейросетевого автокодировщика для анализа электрохимического импеданса литий-ионных источников тока

Для верификации методики было проведено исследование импеданса литий-ионных аккумуляторов LG 18650 3500 мАч в области от 1 мГц до 1 кГц. Показаны преимущества разработанной методики по сравнению с другими методиками¹ для решения задачи сортировки и входного контроля литий-ионных источников тока.

Литература

1. А. Г. Попов, Н. А. Мозговой, С. А. Ульянов, Контроль состояния литий-ионных источников тока после длительного хранения // Перспективные технологии для систем безопасности. 2023. № 2. С. 14–21.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

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

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,
e-mail: porfireva-a@inbox.ru*

Электрохимические сенсоры и биосенсоры находят широкое применение в медицине, экологии, биотехнологии, пищевой промышленности. Модифицирующие электроактивные покрытия, используемые в составе таких сенсоров, могут быть получены методом электрополимеризации из растворов фенотиазиновых, феноксазиновых, феназиновых и акридиновых красителей. Кроме того, в состав сенсора могут входить различные углеродные наноматериалы и биорецепторы, позволяющие с высокой специфичностью определять целевые аналиты – лекарственные средства, нейромедиаторы и различные токсиканты. Низкая растворимость органических мономеров в водных средах ограничивает возможности получения стабильных пленок, снижает концентрации прекурсоров и ведет к их агрегации в реакционной смеси. Использование глубоких эвтектических растворителей – смесей соединений, являющихся донорами и акцепторами водородных связей, – позволяют преодолеть эти ограничения.

Нами получены и электрохимически охарактеризованы полимерные покрытия из растворов красителей в глубоких эвтектических растворителях. Установлено влияние природы мономера и реакционной среды на морфологию получаемых пленок. Разработаны способы совместного включения углеродных наноматериалов и красителей в глубокие эвтектические растворители и показана возможность одностадийной электрополимеризации с получением нанокомпозитов «полимер-углеродный наноматериал». Электрополимеризация в среде глубоких эвтектических растворителей позволила получить молекулярно импринтированные покрытия для определения биологически активных низкомолекулярных соединений. Разработанные сенсоры были опробованы в определении адреналина, антрациклиновых противораковых препаратов и регистрации повреждения ДНК.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИМИТАТОРЫ ИОНОВ Am^{2+} И Cm^{3+} В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl

Потапов А.М., Холкина А.С., Зайков Ю.П.

*ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20,
e-mail: A.Potapov_50@mail.ru*

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), среди других продуктов деления (ПД), содержит америций и кюрий. И, хотя содержание этих двух ПД составляет ориентировочно 0.1 и 0.01% (облучение быстрыми нейтронами до глубины выгорания 4.5% т.а.), их активность превышает суммарную активность урана и плутония¹. При переработке ОЯТ их необходимо разделять, т.к. Am можно дожигать в жидкосолевых реакторах, или даже повторно включать в ядерный топливный цикл, а Cm необходимо выдерживать. Период полураспада ^{244}Cm составляет 18 лет, и через 100 лет он распадется до ^{240}Pu , который можно добавлять в ядерное топливо.

Работа с америцием и кюрием сильно осложняется их высокой α -активностью, которая вызывает интенсивный радиолит почти любых сред: водных, органических, стеклообразных. Значительной радиационной устойчивостью обладают расплавленные соли. Поэтому их разделение целесообразно проводить в расплавленных солях, а на начальной стадии, для отработки методики, работать с имитаторами.

Целью настоящей работы является поиск электрохимических имитаторов ионов Am^{2+} и Cm^{3+} в расплавленной эвтектике LiCl-KCl .

Как можно видеть из Периодической системы европий и гадолиний имеют наиболее близкое к америцию и кюрию электронное строение ($\text{Eu} [\text{Xe}]4f^76s^2 \sim \text{Am} [\text{Rn}]5f^77s^2$ и $\text{Gd} [\text{Xe}]4f^75d^16s^2 \sim \text{Cm} [\text{Rn}] 5f^76d^17s^2$). Америций, как и европий имеет две степени окисления, причём в расплавах у них у обоих наиболее устойчива степень окисления два.

Однако оказалось, что потенциалы Eu и Gd далеки от потенциалов Am и Cm, соответственно. В расплавленной эвтектике LiCl-KCl потенциал Eu^{2+}/Eu почти на 0.5 В отрицательнее потенциала Am^{2+}/Am , и потенциал Gd^{3+}/Gd примерно на 150 мВ отрицательнее потенциала Cm^{3+}/Cm .²⁻⁵

В работе предложены имитаторы, потенциалы которых отличаются на величину ~ 40 мВ.

Литература

1. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. и др. *Металлы*, 2011, № 6, 59.
2. Serp J.P., Chamelot P., Fourcaudot S. et al. *Electrochim Acta*, 2006, **51**, 4024.
3. Osipenko A. Maershin A., Smolenski V. et al. *J.Electroanalyt.Chem.*, 2011, **651**, 67.
4. Kuznetsov S., Gaune-Escard M. *J.Nucl.Sci.Techn. Suppl.*3, 2002, p.628.
5. Lantelme F., Berghoute Y. *J.Electrochem.Soc.*, 1999, **146**, 4137.

ЭЛЕКТРО / БАРОМЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

**Рыжков И.И.^{a,b}, Харченко И.А.^a, Фадеева Н.П.^c, Волкова И.Р.^a,
Елсуфьев Е.В.^a, Воронин А.С.^a, Акимочкина Г.В.^c, Фоменко Е.В.^c**

^aИнститут вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск, Россия

^bСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^cИнститут химии и химической технологии, Красноярск, Россия,

e-mail: rii@icm.krasn.ru

Баромембранные процессы широко используются для разделения, очистки и концентрирования растворов. В последнее десятилетие в ультрафильтрации и нанофильтрации стали использоваться электропроводящие мембраны, которые сочетают механизм ситовой фильтрации с доннановским исключением заряженных компонентов за счет управления электрическим потенциалом поверхности мембраны¹. Это является эффективным способом управления селективностью мембраны^{2,3}.

Работа посвящена получению керамических мембран с электропроводящим селективным слоем и применению этих мембран для разделения водных растворов ионных красителей. Мембраны состоят из подложки на основе фракции микросфер летучей золы (~10 мкм) и селективного слоя из нановолокон оксида алюминия (d ~ 10 нм), покрытых проводящим углеродным слоем^{2,4}. Размер пор селективного слоя составляет 33 нм и 26 нм до и после осаждения углерода соответственно.

Фильтрационные эксперименты с водными растворами катионных и анионных красителей (Бриллиантовый синий, Синий Виктория, Метиленовый синий, Метилоранжевый) проводились в фильтрационной ячейке, где рабочим электродом служила мембрана, а вспомогательным электродом – пористая титановая пластина. Трансмембранное давление варьировали в диапазоне 5–8 бар. Установлено, что задержание красителей происходит за счет адсорбции, влияние которой можно модифицировать, прикладывая к поверхности мембраны заданный потенциал. В частности, при положительном потенциале задержание катионных красителей снижалось со временем с 99.9% до 80–85%, а при отрицательных потенциалах задержание было стабильно на уровне 99.9%. Показано, что предложенный электро/баромембранный процесс перспективен для селективного разделения/очистки молекулярных смесей.

Литература

1. Barbhuiya N.H.; Misra U.; Singh S.P.; *Environ. Sci. Tech.* 2021, **7**, 671.
2. Ryzhkov I.I. et al. *Electrochimica Acta*, 2021, **375**, 137970.
3. Kapitonov A.A., Ryzhkov I.I. *Membranes*, 2023, **13**, 596.
4. Fomenko E.V. et al. *Membranes and Membrane Technologies*, 2024, **6** (2), 71.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 23-19-00269.

ПУТИ СНИЖЕНИЯ САМОРАЗЯДА НЕПРОТОЧНОГО ЦИНК-БРОМНОГО АККУМУЛЯТОРА

Рычагов А.Ю., Селиверстов А.Ф., Измайлова М.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31-4,
e-mail: rychagov69@mail.ru*

Одним из перспективных направлений электрохимической энергетики являются работы по созданию метал-галогенидных аккумуляторов. На данном этапе практической реализации достигла система цинк-бром, производимая как в проточном¹ (стационарном), так и непроточном (портативном) исполнениях. Главными преимуществами портативной цинк-бромной схемы являются мощность и ресурс, совокупно превышающие другие типы аккумуляторов. Основным недостатком такого накопителя является высокий саморазряд, в первую очередь обусловленный переносом брома через сепаратор. Методы борьбы с этим типом саморазряда разделены на две принципиально разные группы. Это поиск сепараторов, препятствующих диффузии брома² и модификация активированных углей (АУ) с целью увеличения их сорбционной способности к бром³. Принцип модификации АУ основан на блокировке поверхности макро- и мезопор крупными органическими молекулами, адсорбированными на восстановленной поверхности микропористых АУ. Чаще всего для этого используется четвертичные аммониевые соли брома или полимеры на основе гликолей. В качестве сепараторов, снижающих саморазряд по бром³, используют низкопористые и катионообменные мембраны. Такой метод, как правило, существенно повышает внутреннее сопротивление аккумулятора.

В рамках представляемой работы нами были предложены и апробированы метод модификации АУ полиэтиленгликолем и метод использования пористой гетерогенной мембраны, замещенной ионами тетрабутиламония. В результате было показано значительное снижение саморазряда. Лабораторные ячейки показали энергетический КПД близкий 80% в суточном заряд-разрядном цикле.

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., Vorotyntsev M.A. *Russ. Chem. Rev.* 2021, 90, 677 – 702.
2. Костюкевич А.В., Осьмаков М.И., Рычагов А.Ю., Шкляров С.Э. *Патент 2750541 РФ*, 2021.
3. Alexey Y. Rychagov, Yury M. Volkovich, Valentin E. Sosenkin, Aleksandr F. Seliverstov, Marianna Y. Izmailova *Membranes*, 2023, **67**, 13.

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА С ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Саполетова Н.А., Кушнир С.Е., Черепанова Ю.М., Напольский К.С.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: nina@elch.chem.msu.ru*

Благодаря низкой стоимости, высокой фотокаталитической активности и низкой токсичности диоксид титана перспективен в качестве фотокатализатора для разложения воды и очистки природных сред от органических загрязнителей. В последнее десятилетие особый интерес учёных вызывают фотонные кристаллы (ФК) на основе анодного оксида титана (АОТ). ФК характеризуются наличием фотонных запрещённых зон (ФЗЗ) – диапазонов частот, в которых свет не может распространяться в материале, а отражается от его поверхности. Важным параметром, определяющим фотокаталитическую активность ФК, является спектральное положение ФЗЗ.

В работе был предложен режим анодирования с модуляцией напряжения (U) от оптической длины пути (L). Предложенный метод $U(L)^1$ был успешно применён для синтеза ФК на основе АОТ с заданным положением ФЗЗ в диапазоне длин волн 400–1500 нм и интенсивностью отражения в области ФЗЗ, близкой к 100%. Отклонение экспериментального положения ФЗЗ от заданного значения составило менее 10%. Постобработка ФК оказывает существенное влияние на его фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего (МС) под воздействием ультрафиолетового излучения². Увеличение константы скорости фоторазложения МС до ~60% наблюдалось для ФК после отжига в атмосфере H_2/Ag благодаря увеличению концентрации кислородных вакансий с одним захваченным электроном (V_O^\bullet) и поверхностных гидроксильных групп. Электрохимическое восстановление и отжиг в атмосфере NH_3 приводили к снижению фотокаталитической активности ФК.

Полученные материалы перспективны для применения не только в качестве фотокатализаторов, но также в качестве подложек для ГКР спектроскопии и фотоанодов в солнечных элементах.

Литература

1. Cherepanova Y.M., Sapoletova N.A., Kushnir S.E. et al. *Optical Materials*, 2023, **146**, 114534.
2. Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Ulyanov A.N. et al. *Optical Materials*, 2023, **144**, 114350.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-20193.

МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сафонов В.А., Чоба М.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3,
e-mail: safon@elch.chem.msu.ru, machoba@mail.ru*

С использованием методики *in situ* измерений на электродах с механически обновляемой поверхностью исследовано поведение графитового электрода в водных и пропиленкарбонатных¹ растворах поверхностно-неактивных электролитов. Установлены области потенциалов, в которых электрод ведет себя как идеально-поляризуемый. Отмечено, что измеренные в этих интервалах потенциалов емкостные кривые (C , E -зависимости, где C – дифференциальная емкость, E – потенциал) имеют характерные особенности: при потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности, емкости двойного электрического слоя графитового электрода примерно в 1.5–2 раза ниже аналогичных величин, наблюдаемых на типичных ртутеподобных металлах; в то же время, при сдвиге потенциала в область, отвечающую отрицательным зарядам поверхности, имеет место тенденция к сближению (слиянию) указанных выше величин.

Анализ показал, что особенности C , E -кривых на графитовом электроде связаны с полупроводниковыми свойствами материала этого электрода. Предложен и обоснован новый подход к модельному описанию данных, который позволил оценить такие важные с точки зрения полупроводниковых свойств параметры материала исследованного электрода как потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в зоне проводимости.

Предложенная методика обработки емкостных кривых была использована для обработки опубликованных в литературе^{2,3} данных по изучению границы раздела Vi электрода с растворами поверхностно-неактивного электролита. Полученные результаты позволили сопоставить полупроводниковые свойства Vi и графитового электродов и оценить роль этих свойств в формировании границ раздела электрод-раствор.

Литература

1. Safonov V.A., Choba M.A., Dolov M.S., *J. Electroanal. Chem.*, 2020, **870**, 114174.
2. Пальтс К., Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, 1969, **235**, 57.
3. Väärtnõu M., Lust E., *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **686**, 63.

Настоящая работа поддержана Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590088-4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ФРУМКИНА

Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М., Иванова Н.А.

НИЦ «Курчатовский Институт»,
123182, город Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1,
e-mail: spasovdd@outlook.com

Циклическая вольтамперометрия является эффективным инструментом для анализа структурных и электрохимических свойств платиновых электрокатализаторов. Форма кривой циклической вольтамперограммы в области адсорбции водорода определяется суммарным вкладом от различных структур поверхности платиновых наночастиц образца электрокатализатора и может быть использована для скрининга кристаллической структуры активных центров¹.

С использованием изотерм адсорбции Фрумкина была проведена деконволюция пиков адсорбции водорода для различных образцов платиновых электрокатализаторов на основе наноструктурных углеродных носителей. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета энергии адсорбции и доли поверхности соответствующей кристаллической структуры платиновых наночастиц. Зависимость рассчитанных параметров пиков от количества циклов ускоренного стресс-тестирования была использована для оценки влияния различных механизмов деградации на изменение участков с разным типом кристаллической структуры. Оценено влияние типа углеродного носителя на стабильность электрокатализатора и структуру платиновых наночастиц².

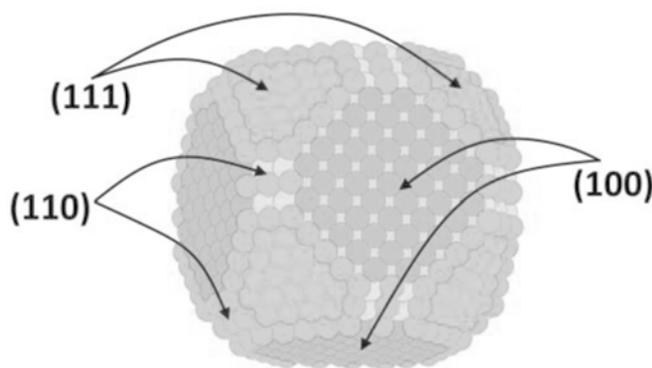


Рисунок 1. Кристаллическая структура наночастицы платины

Литература

1. Smirnov S.A., Mensharapov R.M., Spasov D.D., Ivanova N.A., Grigoriev, S.A. *Catalysts*, 2024, **14**, 108.
2. Mensharapov R.M., Spasov D.D., Ivanova N.A., Zasyukina A.A., Smirnov S.A., Grigoriev S.A. *Inorganics*, 2023, **11**, 103.

Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа № 130 от 17.01.2024.

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В САМАРИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

Стулов Ю.В., Антипов С.В., Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра Российской Академии Наук,
189209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: iu.stulov@ksc.ru*

Одним из перспективных методов обращения с облученным ядерным топливом является его пирометаллургическая переработка. Ключевой процесс этой технологии – электрорафинирование в среде расплавленных солей с целью разделения актиноидов от лантаноидов. Для процесса электрорафинирования необходимы данные об электрохимическом поведении этих близких по свойствам элементов в солевых расплавах различного состава. Электрохимические исследования были выполнены методами циклической и линейной вольтамперометрии в расплавах NaCl-KCl, KCl и CsCl, содержащих SmF_3 . Квантовохимические исследования проведены с помощью пакета квантовохимических программ Firefly, методами теории функционала плотности DFT/B3LYP. Электрохимическими методами изучено влияние второй координационной сферы комплексов самария на коэффициенты диффузии и стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Sm(III)/Sm(II) в галогенидных расплавах и рассчитаны соответствующие энергии активации. Квантовохимический анализ строения граничных молекулярных орбиталей позволил выделить наиболее вероятные структуры переходного состояния для процесса переноса электрона (рис. 1).

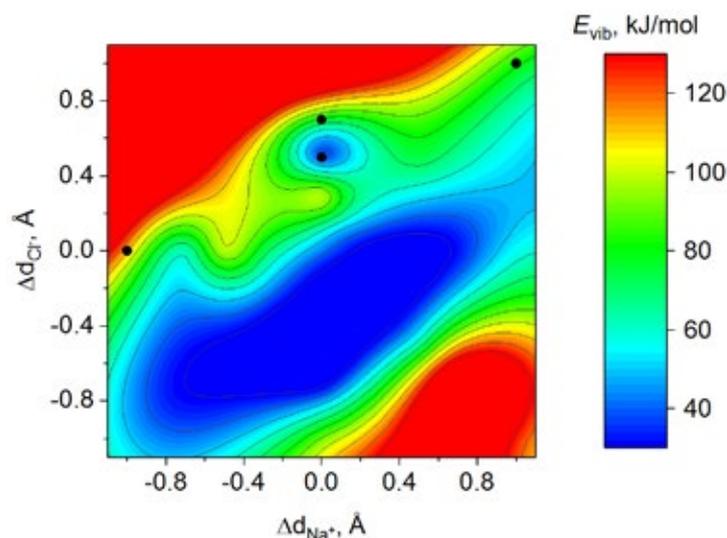


Рисунок 1. Поверхность потенциальной энергии при различных сдвигах ионов (Na^+ и Cl^-) двойного слоя, связи Sm-F растянуты на 0.10Å . Черными точками обозначены переходные состояния для процесса переноса электрона

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМФИПАТИЧЕСКИХ СПИРАЛЕЙ И КОНИЧЕСКИХ ЛИПИДОВ

**Сумарокова М.В.^а, Ивченков Д.В.^а, Крамкова В.К.^а, Кузьмин П.И.^б,
Лацис И.А.^в, Лазарев В.Н.^в, Башкиров П.В.^а**

^аНИИ Системной биологии и медицины Роспотребнадзора, 117246, Москва, Научный проезд 18,
e-mail: mari.sumarokova@gmail.com

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31

^вФедеральный научно-клинический центр Физико-химической медицины им. Ю.М. Лопухина ФМБА России,
119435, Москва, ул. Малая Пироговская 1а

Изменение формы мембранных структур в клетках происходит в результате скоординированного во времени и пространстве действия специализированных белков. Белки могут создавать геометрическую кривизну мембраны, навязывая ей свою форму¹, или за счет стерических взаимодействий, возникающих между молекулами белков на поверхности мембраны². В данной работе мы рассматриваем еще один потенциальный механизм, который может быть вовлечен в регуляцию формы и кривизны биологических мембран, – встраивание амфифильных участков периферийных белков на границу раздела полярной и гидрофобной областей липидного бислоя. На примере N0 пептида ENTH домена белка эписина и модельных пептидов, имеющих аналогичный гидрофильно-гидрофобный профиль, мы показываем, что их встраивание в плоскую мембрану может приводить к изменению ее формы – к спонтанному образованию тубулярных структур. Показана важнейшая роль так называемых не-бислойных липидов в данном процессе. Наличие фосфатидилэтаноламина, липида с отрицательной спонтанной кривизной, существенно увеличивало значение латерального натяжения, которое могло противостоять спонтанной тубуляции мембраны пептидом. Кроме того, происходило уменьшение радиуса образующихся тубул. Нами предложена модель, объясняющая наблюдаемый липид-белковый синергизм в регуляции формы биологических мембран.

Литература

1. McMahon H.T., Gallop J.L. *Nature*, 2005, **438**, 7068.
2. Stachowiak J.C., et.al. *Nature Cell Biology*, 2012, **14**, 9.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-15-00265.

МАТЕРИАЛЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ N-МЕТИЛ-N-ПРОПИЛПИПЕРИДИНИЯ

Улихин А.С.^а, Кызласова Д.А.^{а,б}, Ухина А.В.^а, Уваров Н.Ф.^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Кутателадзе 18,
e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

^бНовосибирский национальный исследовательский университет,
630090, Новосибирск, Пирогова, 1

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. Высокотемпературные пластические фазы этих солей, существующие ниже температуры плавления, можно рассматривать как промежуточное состояние между ионными жидкостями и твердыми телами с полностью упорядоченной структурой. Локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают транспорт ионов в органических солях, носителями заряда могут быть относительно крупные органические катионы или анионы.

В настоящей работе изучено влияние добавки литиевой соли LiX ($X = \text{ClO}_4^-$, BF_4^-) на физико-химические свойства соли N-метил-N-пропилпиперидиния $[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{X}$. Изучены термические свойства, кристаллическая структура и ионная проводимость фаз бинарной системы $[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{X-LiX}$, проведены электрохимические и импедансные измерения с целью выяснения возможности использования исследуемых систем в качестве электролитов в литиевых источниках тока.

Обнаружено, что добавка LiX приводит к снижению температуры плавления и образованию эвтектик, а так же нового соединения представляющего собой двойную соль.

Исследование электрохимической стабильности относительно лития показало, что наиболее проводящие бинарные системы стабильны до 4,5–4,9 В (отн. Li). Результаты гальваностатического циклирования симметричных ячеек $\text{Li}/[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{X-LiX}/\text{Li}$ свидетельствуют о том, что в данных бинарных системах реализуется литиевый транспорт.

Более подробно результаты исследований будут приведены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00302.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

**Устюжанин А.О., Битюков О.В., Соколовский П.В.,
Виль В.В., Терентьев А.О.**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: al.ust7@yandex.ru*

Один из подходов к утилизации и конверсии CO_2 основан на превращении диоксида углерода в ценные C1, C2, C3 продукты под действием электрического тока. Наряду с этим развивается направление вовлечения диоксида углерода в электрохимический органический синтез, в котором CO_2 внедряется в различные субстраты с образованием ценных карбоновых кислот.

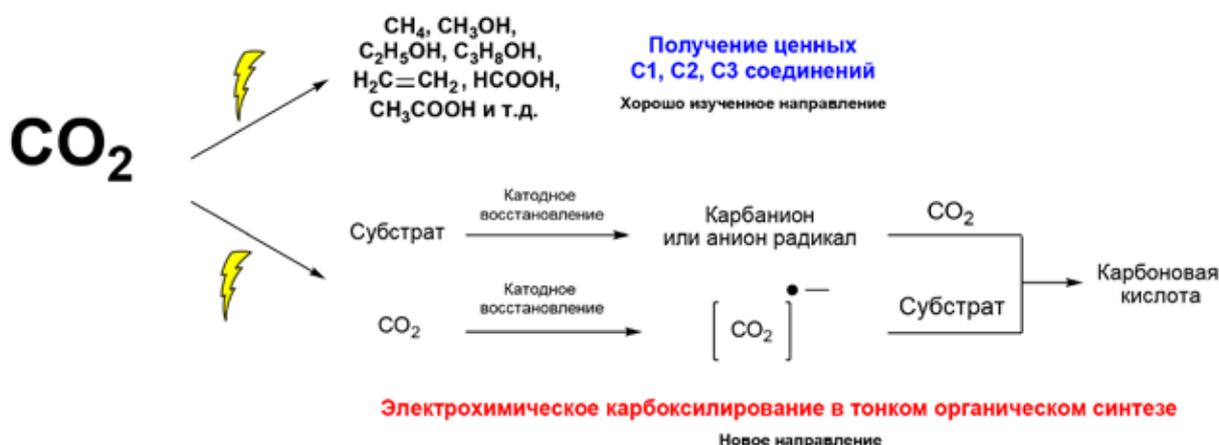


Рисунок 1. Пути утилизации CO_2 с помощью электрохимического тока

Данная работа направлена на изучение процессов вовлечения CO_2 в электроорганический синтез, а именно на исследования процессов электрохимического гидрокарбоксилирования енольных производных карбонильных соединений с использованием CO_2 .

Литература

1. L.-N He, *J. CO₂ Util.*, 2024, **21**, 102753

Работа выполнена при финансовой поддержке Субсидии 01-10 в рамках темы госзадания «Разработка адсорбционно-каталитических систем для очистки воздуха от парниковых и кислых газов».

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Филиппов А.Н.

*Губкинский университет,
Ленинский проспект 65-1, Москва, 119991, Россия,
e-mail: filippov.a@gubkin.ru*

Ячеечная модель ионообменной мембраны¹ была успешно применена для описания процесса фильтрации от 10^{-4} до 10^{-1} М водных растворов NaCl с использованием макропористых мембран, изготовленных из натриевоборосиликатного стекла (ПС). Такие мембраны получены путем дополнительной щелочной обработки микропористых стекол раствором KOH². Щелочная обработка приводила к удалению «вторичного кремнезема» из порового пространства и частичному растворению кремнеземной матрицы. Определены числовые значения параметров ячейечной модели для стеклообразных мембран марок ПС-26, ПС-42, ПС-66, ПС-160 и получено хорошее соответствие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными по гидродинамической проницаемости упомянутых мембран.

Пористые стеклообразные мембраны обладают рядом преимуществ: однородностью химического состава; низким содержанием примесей; термической, химической и микробиологической стойкостью; прозрачностью в видимой области спектра; регулируемыми структурными характеристиками. Они также являются удобными материалами для решения проблем мембранного разделения смесей. При использовании мембран для бароэлектромембранного разделения жидких смесей, наряду с электрическими свойствами поверхности, важны структурные характеристики порового пространства, которые в значительной степени определяют механизмы переноса при приложении градиентов давления, электрического и химического потенциалов. Размер глобул и плотность их упаковки определяют гидродинамическую проницаемость макропористой мембраны. В связи с этим задачей данной работы было изучение и сравнение структурных параметров макропористых стеклообразных мембран, изготовленных из натриевоборосиликатного стекла в водном растворе электролита NaCl различной концентрации на основе ячейечной модели заряженной мембраны и в сравнении с капиллярной моделью. Наличие объемного заряда у гранул пористого стекла позволяет повысить коэффициент гидродинамической проницаемости мембран на 3–25% при увеличении концентрации электролита на 3 порядка.

Литература

1. Filippov A.N. *Colloid J.*, 2018, **80**, 716.
2. Ermakova L.E., Sidorova M., Jura N., Savina I. *J. Membr. Sci.*, 1997, **131**, 125.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23–19–00520.

КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЭТАЛАЙНА

Филиппов В.Л., Руднев А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к. 4,
e-mail: vadim.filippov.97@gmail.com*

Благодаря ряду полезных свойств глубокие эвтектические растворители (ГЭР) являются перспективными средами для электрохимического осаждения металлов и сплавов¹. Несмотря на значительный интерес к этим средам, процесс контактного осаждения (КО) в ГЭР практически не изучен. В данной работе впервые исследовано КО Cu на Fe в растворах на основе эталайна (ГЭР – смесь холинхлорида и этиленгликоля в мольном соотношении 1:2). Показано, что КО на Fe протекает в растворах, содержащих как ионы Cu(I), так и Cu(II). В первом случае на подложке постепенно формируются крупные кристаллиты Cu, окруженные язвами, появившимися в ходе растворения Fe (рис. 1, а). Такой характер осаждения приводит к постепенному ускорению процесса, что подтверждается масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (рис. 1, б). Во втором случае, напротив, формируются относительно равномерные осадки Cu (рис. 1, в), экранирующие подложку и замедляющие КО (рис. 1, г). Следует отметить, что КО в эталайне протекает значительно медленнее, чем в водных растворах (рис. 1, б). Выдержка Fe в растворах Cu(I) и Cu(II) в эталайне при потенциалах осаждения Cu приводит к формированию осадков с выраженной кристаллической структурой и хорошим сцеплением с подложкой.

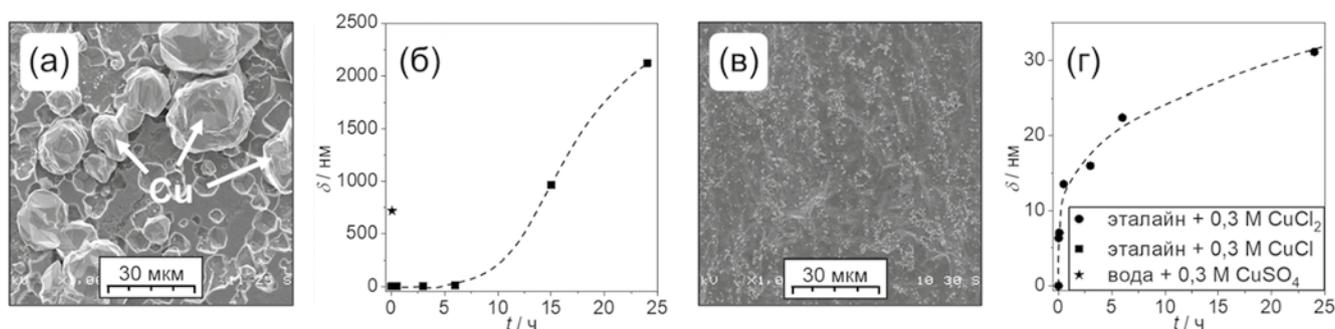


Рисунок 1. СЭМ подложки Fe после 24 ч в растворах (а) 0,3 М CuCl и (в) 0,3 М CuCl₂ в эталайне, (б, г) эффективная толщина (δ) осадков Cu в зависимости от времени КО

Литература

1. Hansen B.B. et al. Chemical reviews, 2020, 121 (3), 1232-1285.

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

ПОЛУЧЕНИЕ Pd(Mo₂C) КОМПОЗИТА МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ В АНОДНОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Кузнецов В.В., Подловченко Б.И., Ханин Д.А.,
Черкасов Д.И., Жуликов В.В.

Известно¹, что палладий является высокоактивным катализатором многих электродных реакций. В настоящей работе Pd(Mo₂C)/GC-электроды были получены по окислительно-восстановительной реакции между карбидом молибдена Mo₂C и раствором, содержащим 0.01–0.1 М PdCl₂ в 0.5 М H₂SO₄, в условиях разомкнутой цепи по аналогии с синтезированными ранее Pt(Mo₂C)/GC-анодами реакции электрохимического выделения водорода (РВВ)². Гальваническое вытеснение проводили при температуре 70 °С в течение 60 мин. Источником электронов для восстановления палладия Pd²⁺ + 2 e → Pd служит окисление карбида молибдена с образованием поверхностных оксидов и растворимых соединений молибдена.

Полученные Pd(Mo₂C)/GC-электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИК). Количество нанесенного палладия было определено масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Электрохимически активная площадь поверхности палладия (EASA Pd) была рассчитана по заряду, затрачиваемому на десорбцию монослоя СО и составляла 10.3 м²/г для электрода, полученного в 0.1 М PdCl₂ (I) и 17.7 м²/г для электрода, полученного в 0.01 М PdCl₂ (II).

Установлено, что в отличие от Pt(Mo₂C)/GC палладий практически полностью вытесняет Mo(0) с поверхности частиц карбида молибдена. При больших концентрациях PdCl₂ в растворе происходит значительное вытеснение Mo по всей массе образца Mo₂C. Это позволяет полагать формирование как частиц Pd/Mo₂C, так и частиц Pd/C. Полученные электроды проявили каталитическую активность в РВВ, сопоставимую с активностью Pt/C-электродов, и в реакции окисления муравьиной кислоты.

Скорость электрохимического растворения палладия, измеренная в потенциодинамических условиях ($E = 0.7–1.25$ В, 2 мВ/с), составила 0.2 мкг/(см² EASA(Pd)·цикл) для композита I и 0.06 мкг/(см² EASA(Pd)·цикл) для композита (II) для первого анодного полуцикла в указанном интервале потенциалов. Коррозионная стойкость по палладию композита (I) оказалась несколько ниже, а композита (II) – существенно выше по сравнению с электролитическими осадками PdMo, исследованными ранее³.

Литература

1. H. Meng, D.R. Zeng, F.Y. Xie, Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Catalysts*, 2015, **5**, 1221.
2. V.V. Kuznetsov, B.I. Podlovchenko, K.V. Frolov, M.A. Volkov, D.A. Khanin, A new promising Pt(Mo₂C) catalyst for hydrogen evolution reaction prepared by galvanic displacement reaction, *JSEL*, 2022, **26**, 2183.
3. B.I. Podlovchenko, V.V. Kuznetsov, V.V. Zhulikov, Peculiarities of electrocatalytic and corrosion behavior of palladium and palladium-molybdenum electrolytic deposits, *J. Electroanal. Chem.*, 2023, **93**, article number 1117178.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ С УЧАСТИЕМ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА И КОМПЛЕКСОВ ПЕКТАТА НАТРИЯ

**Холин К.В.^{а,б}, Султанов Т.П.^{а,б}, Эндерс П.Я.^{а,б}, Соловьев Е.А.^{а,б},
Кадиров М.К.^{а,б}, Минзанова С.Т.^{а,б}**

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия,
e-mail: kholin06@mail.ru

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ РАН, Казань, Россия

Медь в составе гомо- и гетерогенных катализаторов CO₂RR занимает особое место, поскольку, в некоторых случаях, позволяет получать в качестве продуктов углеводороды и спирты.¹

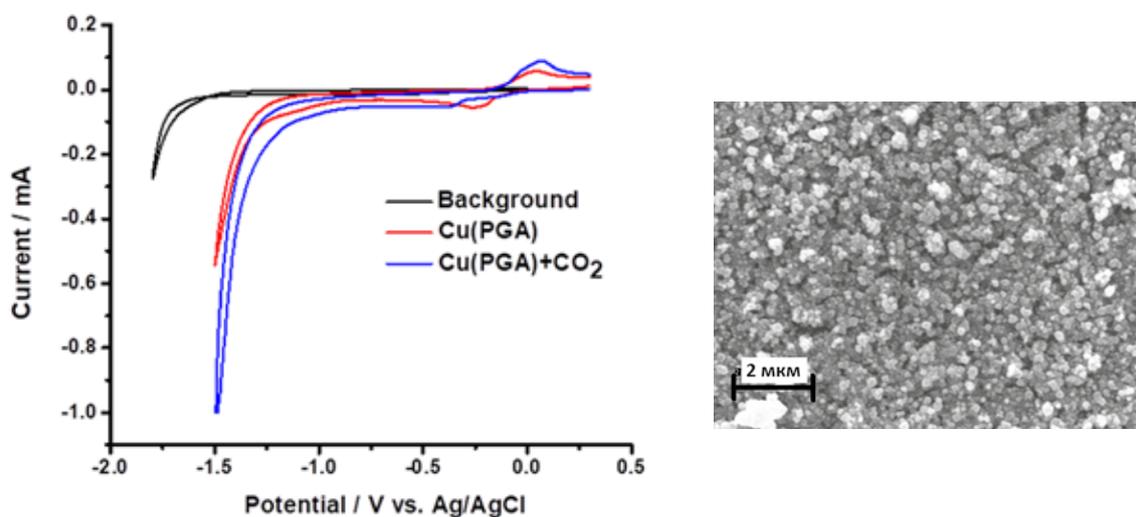


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы в отсутствии и присутствии комплекса пектата натрия с медью в растворе (а), изображение поверхности наноструктурированного медьсодержащими частицами стеклоглеродного электрода (б)

Нами были показаны каталитические свойства комплексов пектата натрия с медью в CO₂RR. Путем электролиза растворов этих комплексов были получены стеклоглеродные электроды покрытые медьсодержащими наночастицами, проявляющие гетерокаталитические свойства в CO₂RR. CO и CH₄ являлись основными продуктами реакции.

Литература

1. Ding J. et al. Advances in the electrocatalytic hydrogen evolution reaction by metal nanoclusters-based materials, Small 2022, 18(52), 2204524.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

N, S-ДОПИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Чернышева Д.В., Алексеенко Е.А., Клущин В.А., Смирнова Н.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Новочеркасск, ул. Просвещения 128,
e-mail: da.chernysheva@mail.ru*

В качестве электродных материалов в двойнослойных супер-конденсаторах (СК) исследуются различные углеродные материалы (УМ), в том числе, получаемые из растительной биомассы и отходов ее переработки¹⁻³. Для повышения удельных характеристик СК, в том числе, применяется допирование УМ различными гетероатомами (N, S, P и др.), которые встраиваясь в углеродный скелет, образуют дефекты и поверхностные функциональные группы, способствующие повышению емкости, смачиваемости, проводимости и стабильности электродных материалов^{1,3}. Ранее нами была показана перспективность использования жидкой фракции гуминов (отходов химической переработки растительной биомассы в производные фурана, т.н. «соединения-платформы») в качестве универсальной основы для прямого допирования УМ азотом³.

В настоящей работе нами впервые исследовалась возможность получения одновременно N,S-допированных УМ на основе сополимеров гуминов и тиомочевины. Проанализировано влияние условий получения УМ на структуру пористости и характер встраивания азота и серы в углеродный каркас. Сравнение электрохимических свойств УМ, допированных только одним гетероатомом (азотом или серой) и УМ содержащих сразу два этих гетероатома, показало, что наилучшими удельными емкостными характеристиками и превосходной стабильностью при длительном циклировании (25 000 циклов в режиме заряда/разряда) в составе двухэлектродной ячейки СК обладает N,S-допированный материал, полученный в результате химической активации карбонизированного сополимера, синтезированного посредством поликонденсации гуминов и тиомочевины.

Литература

1. Chernysheva D.V., Smirnova N.V., Ananikov V.P., *ChemSusChem*, 2024, 17, e202301367.
2. Chernysheva D., Chus Y., Klushin V., Lastovina T., Pudova L., Smirnova N., Kravchenko O., Chernyshev V., Ananikov V., *ChemSusChem*, 2018, 11, 3599–3608.
3. Chernysheva D., Sidash E., Konstantinov M., Klushin V., Tokarev D., Andreeva V., Kolesnikov E., Kaichev V., Smirnova N., Ananikov V., *ChemSusChem*, 2023, 16, e202202065.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00399.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО МЕТАЛЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шестаков А.Ф.

*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
пр. Ак Семенова, 1, Черноголовка, 142432,
e-mail: a.s@icp.ac.ru*

В настоящее время особый интерес представляют органические катодные материалы для химических источников энергии как более дешевая и эффективная альтернатива традиционным неорганическим материалам. Однако, несмотря на высокие теоретические емкости до 400 мАч/г, существует проблема низкой стабильности органических катодов. Использование квантово-химических подходов позволяет увидеть изменение структуры органических молекул при их восстановительном металлизировании на молекулярном уровне^{1,2}, а также выявить взаимосвязь строения молекул с энергетическими эффектами при восстановительном металлизировании. Кроме того, молекулярный дизайн с использованием квантово-химического моделирования позволяет априорно тестировать новые перспективные материалы на наличие нежелательных эффектов^{3,4}.

В процессе металлизирования полимерных органических материалов возникает множество внутримолекулярных и межмолекулярных координационных связей с участием внедренных ионов щелочных металлов. Их полная энергия достаточно велика, что делает возможными существенные структурные перестройки за счет конформационных изменений, которые служат препятствием для хорошей обратимости процессов интеркаляции и деинтеркаляции ионов металлов, даже при их энергетической выгодности. Тем не менее, в ряде случаев удается осуществить цикл заряд-разряд за ~80 с для различных щелочных металлов⁵ при превосходной циклической стабильности, особенно в случае калия, когда отсутствует падение емкости после 4000 циклов.

Литература

1. A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, A.A. Ignatova, A.V. Mumyatov, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, J. Mater. Chem. A, 2017, 5 6532.
2. A.F. Shestakov, M.A. Litvinenko K. J. Stevenson, Mendeleev Comm., 2018, 28, 239.
3. A.F. Shestakov, O.E. Romanyuk, A.V. Mumyatov, S.Y. Luchkin, A.A. Slesarenko, O.V. Yarmolenko, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, J. Electroanalytical Chem. 2019, 836, 143
4. A. Slesarenko, I.K. Yakuschenko, V. Ramezankhani, V. Sivasankaran, O. Romanyuk, A.V. Mumyatov, I. Zhidkov, S. Tsarev, E.Z. Kurmaev, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, J. Power Sources, 2019, 435, 226724.
5. R. Караев, A. Shestakov, S. Vasiliev, K. Stevenson, ACS Appl. Energy Mater. 2021, 4, 10423.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, FFSG-2024-0008.

БЫСТРОАКТИВИРУЕМЫЕ РЕЗЕРВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА: РОЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УЛУЧШЕНИИ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

**Щеглов П.А.^а, Самсонов Д.А.^а, Павленков А.Б.^а,
Кулова Т.Л.^б, Скундин А.М.^б**

^аАО «Научно-производственное объединение «Прибор» им. С.С. Голембиовского»,
117587, Москва, Кировоградская ул., 1,
e-mail: d@samsonov-work.ru

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31 к. 4

Работа посвящена созданию миниатюрных резервных источников тока для автономной техники, функционирующих в экстремальных условиях¹. Применены два подхода к модификации системы Pb/HClO₄/PbO₂: 1) замена свинца на цинк в качестве анодного материала; 2) использование высокоактивных покрытий PbO₂ в качестве катодного материала.

Исследовано влияние физико-химических свойств электродных материалов (в том числе микроструктуры, фазового и химического состава, пористости) на функционирование электродов²⁻⁴. Использование нанопористых нанокристаллических покрытий PbO₂ позволяет достигнуть работоспособность источников тока при пониженных температурах (до –50 °С) с обеспечением короткого времени активации (менее 30 мс) (рис. 1). Результаты внедрены в промышленное производство источников тока.

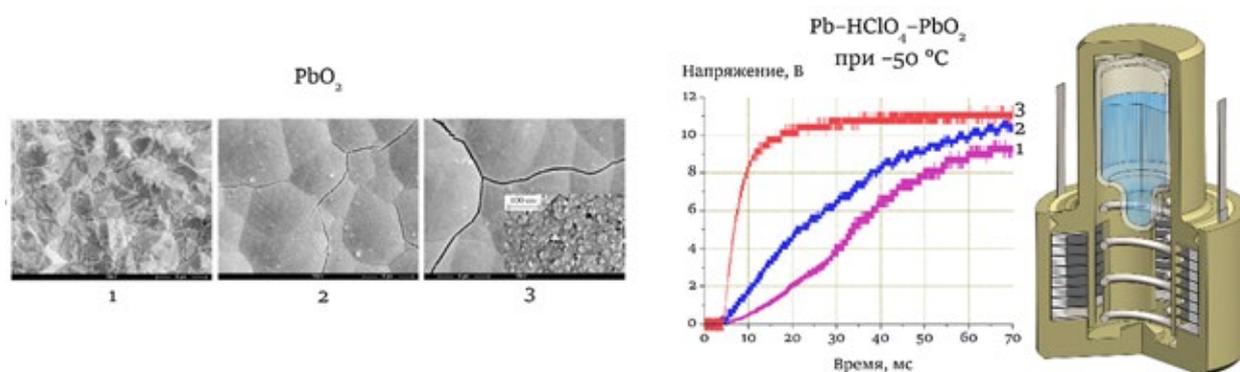


Рисунок 1. Микроструктура поверхности катодов, кривые разряда источников тока при –50 °С и конструктивная схема малогабаритных источников тока

Литература

1. Голембиовский В.С., Есиев Р.У., Колпащиков Ю.В. и др. Патент 2487313 РФ, 2012.
2. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. *Электрохимия*, 2023, **59**, 824. doi:10.31857/S0424857023120125
3. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. *Ж. физ. химии*, 2023, **97**, 1783. doi:10.31857/S0044453723120269
4. Shcheglov P.A., Samsonov D.A., Pavlenkov A.B., et al. *Chimica Techno Acta*, 2024, **11**, 202411103. doi:10.15826/chimtech.2024.11.1.03

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЛЬВАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАХЛОРАЛЮМИНАТА ЛИТИЯ С СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

**Юсупова А.Р., Голубятникова Л.Г., Гарипов Д.Р.,
Кузьмина Е.В., Колосницын В.С.**

*Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
69 Проспект Октября, 450054, Уфа, Россия,
e-mail: alfia_yusupova@mail.ru*

С целью создания пожаробезопасных электролитов для литий-ионных и литиевых аккумуляторов исследованы сольватные комплексы тетрахлоралюмината лития с сернистым ангидридом¹. Впервые экспериментальными и теоретическими методами изучены физико-химические свойства (электропроводность, вязкость, плотность, температуры плавления) и строение сольватного комплекса $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$.

Показано, что $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ обладает высокими значениями электропроводности $4.7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и динамической вязкости $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ с при $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Сольватный комплекс $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ устойчив при атмосферном давлении. Сернистый ангидрид связан с катионом лития и входит в его внутреннюю координационную сферу (рис. 1).

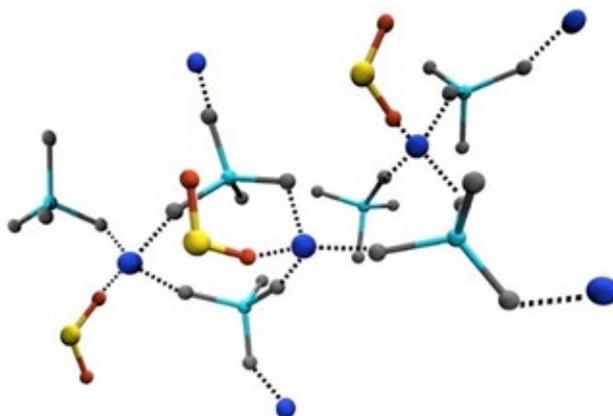


Рисунок 1. Строение сольватного комплекса $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$
(синий – Li, голубой – Al, серый – Cl, желтый – S, красный – O,
пунктирная линия показывает координацию катиона лития с AlCl_4^- и SO_2)

Установлено, что моносольват $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ обладает высокой пожаробезопасностью и может быть рекомендован в качестве неорганического электролита для высокомоощных литий-ионных аккумуляторов.

Литература

1. Gao T., Wang B., Wang L., Liu G., Wang F., Luo H., Wang D. *Electrochimica Acta*, 2018, **286**.

Работа выполнения в рамках государственного задания номер 124032600061-3

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
e-mail: sabina.adilova3@yandex.ru*

Высокоэнергетические композиты – композиты, имеющие высокую теплотворную способность. Наиболее простым и технологичным методом их получения является их формирование в виде композиционных электрохимических покрытий (КЭП) из электролитов никелирования. Метод позволяет получать легко регулируемые по толщине композиционные покрытия с высокой адгезией к основе. В ходе данного исследования разработаны составы электролитов для осаждения таких композитов, как Ni-Al, Ni-B, Ni-B₄C, Ni-Ti-2B, Ni-Mg. Максимальная энергия теплообразования в композитах достигается при определенном соотношении компонентов в покрытии. В случае композитов Ni-B и Ni-B₄C тепловая энергия образуется в результате взаимодействия Ni и B с образованием Ni₃B при соотношении компонентов 75 ат.% Ni и 25 ат.% B (идеальная стехиометрия), в случае КЭП Ni-Ti-2B необходимо получить 20 ат.% бора в покрытии, а КЭП Ni-Al – 50 ат.% Ni и 50 ат.% Al. Для осаждения композитов Ni-B, Ni-B₄C возможно использовать широко известные водные электролиты никелирования (сульфатный, сульфатный и т. д.). Однако электроосаждение композитов Ni-Al из электролитов на водной основе затруднено из-за высокой скорости окисления добавки порошка алюминия, в этой связи нами было предложено использовать электролиты никелирования на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). В данном случае преимуществом этих электролитов является невысокая концентрация воды, в состав ГЭР-электролитов входит фактически только кристаллизационная вода, содержащаяся в гидратах солей никеля. Перспективы применения электролитов на основе ГЭР для формирования КЭП очевидны и обусловлены радикальным снижением скорости окисления алюминиевой компоненты. По той же причине данные электролиты позволяют получать качественные композиты Ni-Ti-2B и Ni-Mg, при введении соответствующих порошков дисперсной фазы.

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ЭТАЛАЙНА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Адилова С.С., Глухов В.М., Молодкина Е.Б., Руднев А.В., Эренбург М.Р.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к. 4,
e-mail: mehrenburg@phycha.ac.ru*

Несмотря на значительное количество публикаций по электроосаждению металлов и сплавов из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), природа электросорбции и начальных стадий электроосаждения из ГЭР все еще требует детального изучения. Целью настоящей работы было исследование закономерностей дофазового и фазового осаждения металлов из ГЭР на примере электроосаждения серебра на модельные монокристаллы Pt с контролируемой структурой поверхности (рис. 1, а). Для этого был использован комплексный экспериментальный подход, включающий регистрацию формирования адсорбционных слоев и роста фазовых осадков в различных условиях при помощи вольтамперометрических методов и *in situ* и *ex situ* сканирующей зондовой микроскопии с контролем морфологии осадков.

Была предложена процедура подготовки монокристаллов Pt(hkl) для работы в неводных средах, исключающая окисление и разупорядочивание поверхности монокристаллов. Дополнительно разработана процедура активации монокристаллов, позволяющая удалить с их поверхности термооксиды, возникающие в процессе охлаждения монокристаллов. Были подробно изучены электросорбция и начальные стадии фазового осаждения Ag из эталайна на базисные монокристаллы Pt(hkl) в зависимости от структуры поверхности монокристаллов, процедуры подготовки и степени активации электродов (рис. 1, б, в).

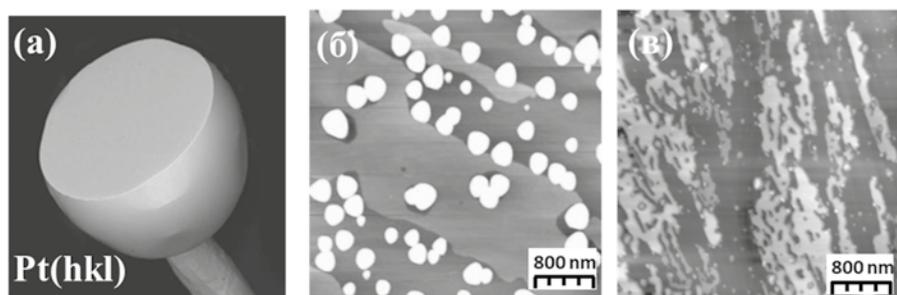


Рисунок 1. СЭМ-изображение электрода Pt(hkl):
(б, в) АСМ изображения Ag осадка на (б) неактивированной
и (в) активированной поверхности Pt(111)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00248, <https://rscf.ru/project/23-23-00248/>.

СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiF_4 В РАСПЛАВАХ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Антипов С.В., Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра Российской Академии Наук,
184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: s.antipov@ksc.ru*

Электрорафинирование в среде расплавленных солей – перспективный метод получения чистого титана для промышленных нужд. Для оптимизации этого процесса необходимы данные о строении и динамических свойствах комплексов титана в расплавах различного состава. Используя методы молекулярной динамики, мы исследовали структурные и динамические свойства TiF_4 в расплавах индивидуальных фторидов щелочных металлов, а также распространенной эвтектической смеси $FLiNaK$. Анализ молекулярно-динамических траекторий показал, что в расплавах с малым содержанием Ti преобладают комплексы вида $[TiF_6]^{2-}$ с искаженной октаэдрической конфигурацией (рис. 1). В дополнение, в расплавах с высокой концентрацией Ti наблюдается образование полифтортитанатных комплексов. Изучено влияние природы и состава второй координационной сферы комплексов титана на прочность связи $Ti-F$, степень образования полиатомных комплексов титана и коэффициенты диффузии.

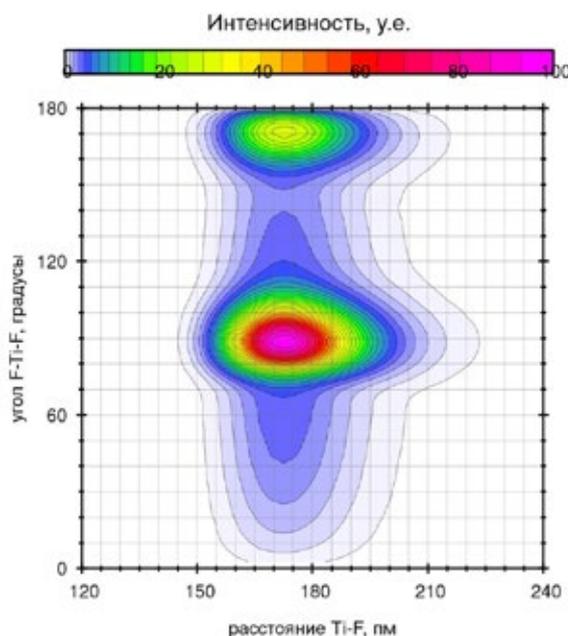


Рисунок 1. Двухканальная функция распределения для комплексов $[TiF_6]^{2-}$ в расплаве TiF_4-NaF при $T=1323$ К с мольной долей TiF_4 равной 0.05

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ МИКРОВОЛНОВОЙ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ОТХОДОВ ХЛОПКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Берестов В.В., Кречетов И.С., Лепкова Т.Л., Матвеев Е.В., Стаханова С.В.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Ленинский проспект, д. 4, Москва, 119049, Россия,
e-mail: vberestov@misis.ru*

Работа посвящена изучению электрохимических свойств электродов двойнослойных электрохимических суперконденсаторов (СК) из углеродных материалов (УМ), полученных микроволновой карбонизацией отходов текстильного производства – хлопкового пуха, и сравнению их с аналогичными материалами, полученными карбонизацией и активацией в лабораторной трубчатой печи. Микроволновую карбонизацию и активацию проводили в две стадии: на первой стадии нагрев происходил в токе CO_2 , N_2 или Ag, на второй проводили активацию в токе воздуха (общая длительность процесса около 5 мин). В лабораторной трубчатой печи последовательно проводили карбонизацию в инертной атмосфере при нагреве от комнатной температуры до $900\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и активацию в токе углекислого газа при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ (общая длительность процесса около 80 мин). Изготовленные из полученных УМ электроды исследовали в составе симметричных СК с электролитом на основе водного 1 М раствора KNO_3 методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда (ГЗР). При скоростях развёртки меньше 20 мВ/с все материалы, полученные микроволновой карбонизацией, демонстрируют меньшие значения удельной ёмкости (от 70 до 80 Ф/г при 1 мВ/с), чем материал, полученный в трубчатой печи (около 90 Ф/г), однако, при более высоких скоростях развёртки удельная ёмкость электродов из УМ, полученных микроволновым методом, выше почти в полтора раза по сравнению с полученным в трубчатой печи (48 и 29 Ф/г при 100 мВ/с соответственно). Аналогичные зависимости наблюдаются в результатах ГЗР. Кроме того, материалы, полученные микроволновым методом, демонстрируют более высокие значения выхода по току и энергии. Наилучшими характеристиками среди них обладает материал, полученный в атмосфере CO_2 (70 Ф/г при силе тока 1 А/г).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания FSME-2023-0007.

ПЛОТНОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ГИДРОХЛОРИДА ТРИЭТИЛАМИНА

Эльтерман В.А., Бороздин А.В.

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
 620066, Екатеринбург, Академическая 20,
 e-mail: a.borozdin@ihte.ru*

Пожаробезопасные и экологичные алюминий-ионные аккумуляторы (АИА), обладающие функцией сверхбыстрой зарядки, являются перспективной альтернативой существующим видам аккумуляторов. В качестве электролита для АИА может быть рассмотрена ионная жидкость (ИЖ) состава хлорид алюминия–гидрохлорид триэтиламина (Et_3NHCl). Однако анализ литературных источников показал отсутствие систематических исследований плотности данного электролита, которые необходимы не только для оптимизации удельных электрических характеристик аккумулятора, но и для расчета молярных концентраций ионов, присутствующих в электролите.

Синтез и измерения плотности ИЖ были проведены в атмосфере аргона внутри перчаточного бокса MBraun UniLab. Экспериментальные значения плотности электролита, измеренные dilatометрическим методом в диапазоне молярных отношений AlCl_3 к Et_3NHCl (N) от 0.7 до 1.95 при температурах от 0 до 100 °С, описываются уравнением $\rho = a + bt$, где t – температура, а a и b – константы. В табл. 1 представлены значения молярных отношений компонентов ИЖ, плотности при 25 °С, констант уравнения и минимальной температуры измерений, обусловленной кристаллизацией ИЖ. Таким образом в ходе работы были получены значения плотности хлоралюминатной ИЖ на основе Et_3NHCl в широком концентрационном и температурном диапазоне.

Таблица 1

N	$\rho^{t=25^\circ\text{C}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$a, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$-10^4\cdot b, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	$t_{\text{мин}}, ^\circ\text{C}$
0.7	1.150	1.167	6.912	23
0.8	–	1.187	6.854	32
0.9	–	1.206	7.291	43
1.0	–	1.222	7.092	66
1.3	–	1.257	6.927	34
1.5	1.262	1.281	7.465	0
1.7	1.289	1.310	8.516	0
1.95	1.315	1.337	8.615	0

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-23-20046, <https://rscf.ru/project/24-23-20046/>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Паньшин Е.В., Чарикова Д.С., Бурашникова М.М.

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского»,
ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012,
e-mail: burashnikova_mm@mail.ru*

Введение углеродных добавок в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора (СКА) существенно задерживает сульфатацию отрицательных пластин при эксплуатации аккумулятора в режиме постоянного недозаряда и высокоскоростного заряда.

Актуальным направлением для решения проблемы необратимой сульфатации отрицательной активной массы является поиск добавок в активную массу, в частности, добавок различных типов углерода. В этой связи целью данной работы было изучение механизма влияния добавок углерода с различной структурой на электрохимические свойства отрицательного электрода. В качестве углеродных материалов были выбраны следующие формы углерода: кристаллический графит, аморфный углеродный продукт, расширенный графит и его модификации путем обработки озоном и диметилформамидом, углеродные нанотрубки, графен.

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним исследуемым отрицательным и двумя положительными электродами. Испытания проводились в два этапа: первый этап включал в себя 10 циклов чередования заряда и разряда, второй – циклирование, который моделирует высокоскоростное частично заряженное состояние (HRPSoC) аккумуляторов. После циклирования ячейки разбирали и исследовали морфологию поверхности отрицательных электродов методом СЭМ и их пористую структуру методом контактной эталонной порометрии.

Испытания макетов аккумуляторов показали, что добавки углеродных нанотрубок и расширенного графита, обработанного диметилформамидом повышают емкость отрицательного электрода и снижают скорость деградации отрицательной активной массы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Веселов С.В., Кузнецов В.В.

Институт РХТУ им. Д.И. Менделеева РХТУ,
125047, г. Москва, пл. Миусская, д. 9,
e-mail: eselov.00@mail.ru

Альтернативные технологии получения технеция все еще находятся в процессе разработки и скоро ожидается, что они будут доступны в использовании.¹

Определение оптимальных условий электровосстановления технеция из растворов молибдена в различных средах.²

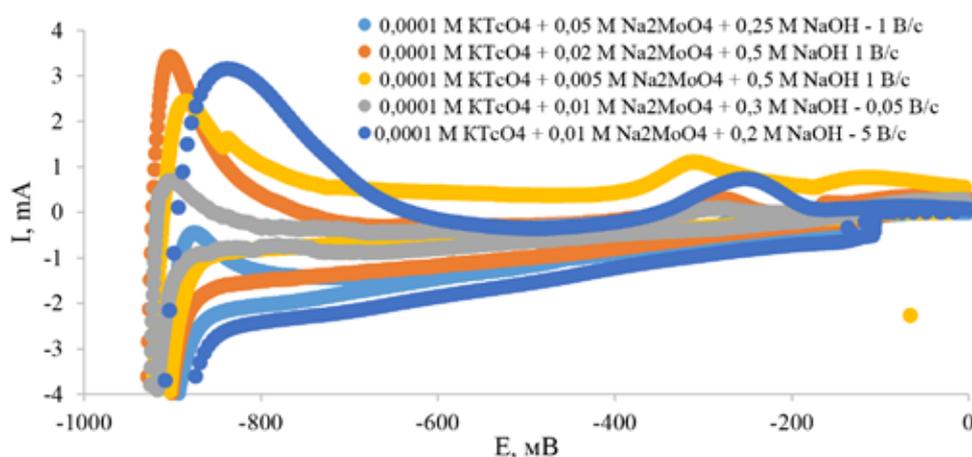


Рисунок 1. Кривые поляризации для восстановления ионов технеция для различной концентрации на платиновом электроде 1 – 0,0001М КТсО₄, 2 – 0,001 М КТсО₄, состав электролита: 0,5 М NaOH, режим E_v=0,1 В/с, pH – 13,0, T – 298 К

Таблица 1. Выхода продукта при различных скоростях развертывания и времени электролиза

Эксперименты с предполагаемыми концентрациями раствора и скоростью развертки	До электролиза Активность, Бк/мкг	После электролиза Активность, Бк/мкг	До электролиза С, ммоль/л	После электролиза С, ммоль/л	Процент извлечения, %
0,0001 М КТсО ₄ + 0,01 М Na ₂ МоО ₄ + 0,5 М NaOH – 1 В/с	2523	452	0,403	0,072	82
0,0001М КТсО ₄ + 0,01М Na ₂ МоО ₄ + 0,5 М NaOH – 0,1 В/с	817	76	0,131	0,012	91

Литература

- Кузнецов В.В. и др. Электровосстановление пертехнетат-ионов в концентрированных ацетатных растворах //Журнал электроаналитической химии. – 2020. – Т. 869. – С. 114090.
- Кузнецов В.В. и др. Электрохимия технеция на рубеже веков //Журнал электроаналитической химии. – 2021. – Т. 893. – С. 115284.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ORR УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Виноградов К.Ю., Давыдов В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет), 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34,
e-mail: winyur@yandex.ru*

В работе были синтезированы углеродные материалы (углеродные нанотрубки и мезопористый углерод CMK-3), модифицированные фталоцианинами кобальта, меди и никеля пиролитическим методом при температуре 1000 °С и исследованы их электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода (ORR). Каталитическая активность синтезированных образцов была испытана методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) на вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде. Полученные ЛВА приведены на рис. 1.

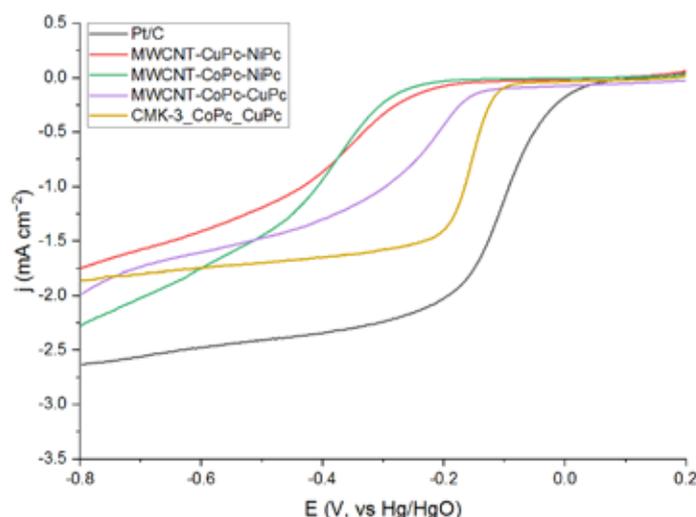


Рисунок 1. ЛВА для синтезированных электрокатализаторов ORR
в насыщенном кислороде 0,1 н KOH: 1000 об/мин, 5 мВ/с

При сравнении биметаллических систем фталоцианинов меди, никеля и кобальта на УНТ наибольшую активность проявляет образец на основе кобальта и меди. Смена носителя с УНТ на CMK-3 позволяет улучшить характеристики катализатора без применения металлов платиновой группы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЕ

**Витковский В.В.^а, Гордеева Е.О.^а, Филиппов Я.Ю.^б,
Росляков И.В.^а, Напольский К.С.^{а,в}**

^аФакультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
e-mail: vitalyvitkovsky2003@mail.ru

^бНИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

^вХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва

Пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА) обладают уникальной сотовидной структурой. Для ряда применений, например, при использовании их в качестве несущей основы для газовых сенсоров, катализаторов и твердооксидных топливных элементов, их механические характеристики очень важны. Фосфористая кислота является малоизученным перспективным электролитом для получения АОА. Основными её преимуществами являются высокая скорость формирования оксида и возможность достижения больших значений расстояния между порами (D_{int}) ~400 нм и диаметра пор (D_p) ≥ 150 нм.

Целью данной работы является исследование механических свойств пористых плёнок АОА, полученных в растворе фосфористой кислоты.

В ходе работы алюминиевую фольгу подвергали анодному окислению в 1 М растворе фосфористой кислоты (H_3PO_3). Показано: что наиболее упорядоченная пористая структура формируется при $U = 170$ В и $T = 0$ °С, её пористость составляет 14%. В экспериментах на растяжение полученная при данных условиях плёнка толщиной 200 мкм способна выдержать вес в 30 кг! Предел прочности и модуль Юнга составляют 93 ± 30 МПа и 15 ± 4 ГПа, соответственно. Увеличение пористости АОА путем химического травления стенок пор до пористости 66% приводит к уменьшению механических характеристик в ~2,5 раза.

Исходный АОА является рентгеноаморфным материалом. При термической обработке с максимальной температурой 950 °С происходит кристаллизация в смесь γ -, θ - и δ - Al_2O_3 . Отжиг с максимальной температурой 1310 °С приводит к образованию α - Al_2O_3 . При термической обработке по предложенной многоступенчатой программе пористая структура сохраняется, модуль Юнга практически не изменяется, а предел прочности уменьшается в ~2 раза.

Анодное окисление алюминия в 1 М H_3PO_3 позволяет формировать механически стабильные пористые структуры, пригодные для практического использования при высоких температурах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЧАСТИЧНО ИЗОЛИРОВАННЫМ КАТОДОМ

Волгин В.М.^{a,b}, Гнидина И.В.^a, Сидоров В.Н.^a, Кабанова Т.Б.^b, Давыдов А.Д.^b

^aТулский государственный университет,
пр. Ленина 92, Тула, 300012, Россия,
e-mail: volgin@tsu.tula.ru

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН,
Ленинский проспект 31, Москва, 119071, Россия

Электрохимическая обработка (ЭХО) используется для обработки внешних и внутренних поверхностей вращения деталей из труднообрабатываемых материалов¹⁻⁴. Данная работа посвящена теоретическому анализу ЭХО внешних цилиндрических поверхностей электродом-инструментом (ЭИ) с частично изолированной поверхностью (рис. 1).

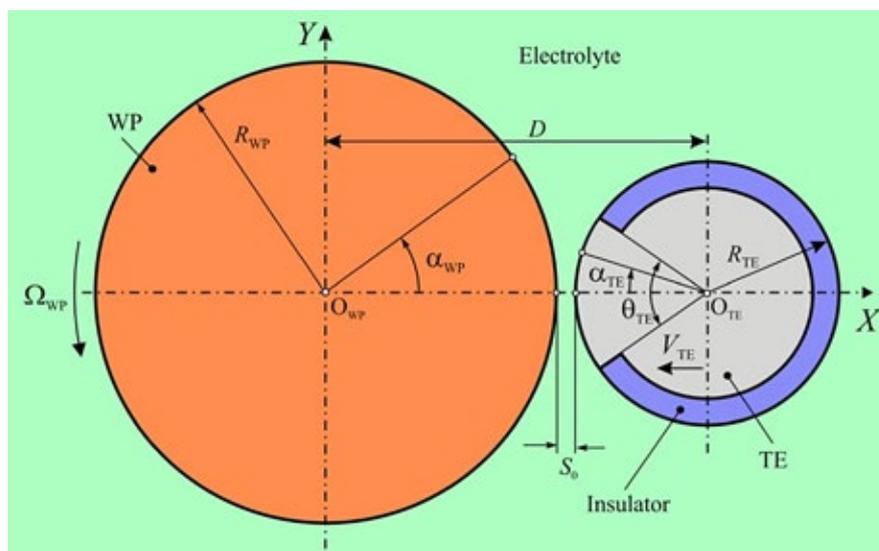


Рисунок 1. Схема ЭХО цилиндрической поверхности электродом-инструментом с частично изолированной поверхностью

В качестве математической модели было использовано уравнение Лапласа с граничными условиями первого рода на электродах. В результате численного решения методом граничных элементов были получены зависимости средней плотности тока от угла активной поверхности ЭИ, радиуса цилиндрической поверхности и минимального межэлектродного зазора.

Литература

1. Youssef H.A. Machining of stainless steels and super alloys: traditional and nontraditional techniques. Wiley, 2015.
2. Wang X., Ding W., Zhao B. *J. Adv. Manuf. Sci. Technol.* 2022, **2(3)**, 2022011.
3. Davydov A.D., Volgin V.M., Lyubimov V.V. *Russ. J. Electrochem.* 2004, **40**, 1230.
4. Volgin V.M., Gnidina I.V., Sidorov V.N., Kabanova T.B., Davydov A.D. *J. Solid State Electrochem.* 2023, DOI: 10.1007/s10008-023-05661-0.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОТВЕРСТИЙ ЧАСТИЧНО ИЗОЛИРОВАННЫМ ЭКСЦЕНТРИЧНЫМ КАТОДОМ

Волгин В.М.^{a,b}, Гнидина И.В.^a, Сидоров В.Н.^a, Кабанова Т.Б.^b, Давыдов А.Д.^b

^aТульский государственный университет, пр. Ленина 92, Тула, 300012, Россия,
e-mail: volgin@tsu.tula.ru

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН,
Ленинский проспект 31, Москва, 119071, Россия

Детали из труднообрабатываемых материалов с внутренними цилиндрическими поверхностями используются в различных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность, производство штампов, электротехнических или электронных приборов^{1,2}. Наряду с методами механической, химической и физической обработки, для изготовления внутренних цилиндрических поверхностей используются различные схемы электрохимической обработки (ЭХО)³. Ранее было проведено исследование закономерностей ЭХО цилиндрических отверстий эксцентричным неизолированным электродом-инструментом (ЭИ)⁴. Данная работа посвящена теоретическому анализу ЭХО отверстий эксцентричным электродом-инструментом с частично изолированной поверхностью (рис. 1).

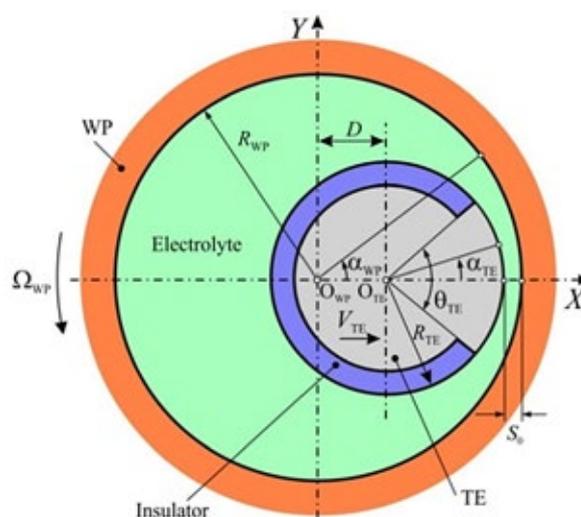


Рисунок 1. Схема ЭХО цилиндрическим ЭИ с частично изолированной поверхностью

В результате численного решения получены зависимости средней плотности тока от угла активной поверхности ЭИ, радиуса отверстия и минимального межэлектродного зазора.

Литература

1. Youssef H.A. Machining of stainless steels and super alloys: traditional and nontraditional techniques. Wiley, 2015.
2. Wang X., Ding W., Zhao B. *J. Adv. Manuf. Sci. Technol.* 2022, **2**(3), 2022011.
3. Davydov A.D., Volgin V.M., Lyubimov V.V. *Russ. J. Electrochem.* 2004, **40**, 1230.
4. Volgin V.M., Gnidina I.V., Sidorov V.N., Kabanova T.B., Davydov A.D. *J. Solid State Electrochem.* 2023, DOI: 10.1007/s10008-023-05661-0.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Воронин И.А.^{а,б}, Сотничук С.В.^б, Колесник И.В.^{а,б}, Напольский К.С.^{а,б}

^аМГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

^бМГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73,
e-mail: voroninia@my.msu.ru

Нанокристаллические материалы, содержащие свинец и висмут, перспективны для создания логических элементов сверхпроводниковой нанoeлектроники. Важной аналитической задачей является определение химического состава получаемых материалов для дальнейшей оптимизации параметров эксперимента и формирования соединений с необходимыми структурой и физическими свойствами.

В настоящей работе проведен анализ особенностей роста осадков Pb-Bi из трилонатного электролита состава 18.4 мМ Pb(NO₃)₂, 0.8 мМ Bi(NO₃)₃, 24.6 мМ ЭДТА-Na₂ и 625 мМ NaNO₃ и подобраны условия осаждения, позволяющие сформировать интерметаллид Pb₇Bi₃. Определены параметры регистрации инверсионных вольтамперограмм (ИВА) для анализа Pb и Bi при совместном присутствии в диапазоне концентраций 10⁻⁶–10⁻⁵ М: время очистки 100 с, частота 25 Гц, амплитуда 20 мВ, шаг 2.5 мВ, потенциал и время электроконцентрирования: -0.6 В и 150 с. При потенциале осаждения -1.0 В отн. Ag/AgCl происходит преимущественно осаждение фазы Pb₇Bi₃ в виде однородных крупных частиц размером ~10 мкм (рис. 1, а, б). Найденная корреляция состава электролита и состава осадка (рис. 1, в) может быть использована для направленного синтеза пленок и наноструктур в системе Pb-Bi с заданным соотношением компонентов.

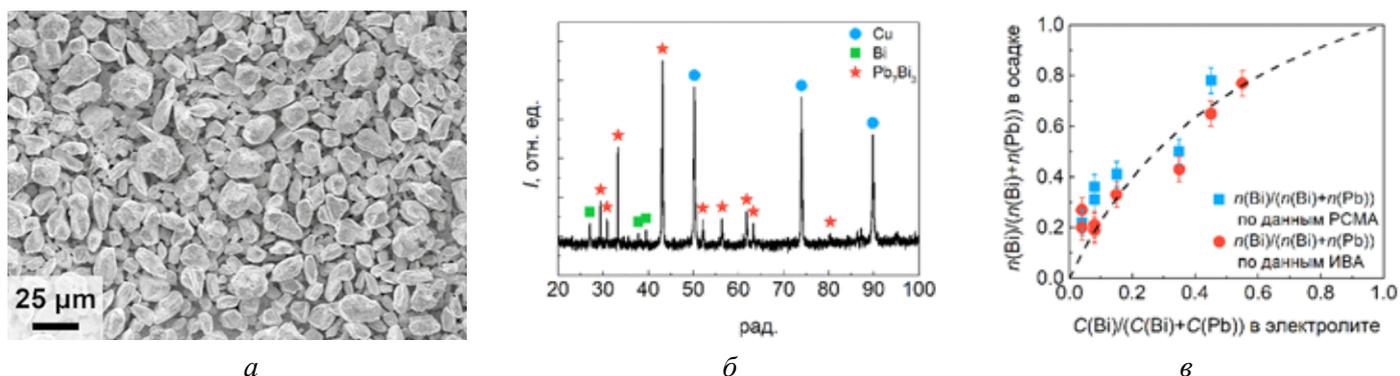


Рисунок 1. РЭМ-изображение поверхности осадка, содержащего 27 ат. % Bi (а) и его рентгенограмма (б). Мольная доля Bi в электролитическом осадке в зависимости от мольной доли Bi в суммарном содержании Pb и Bi в электролите, определенные методами PCMA и ИВА (в)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00450.

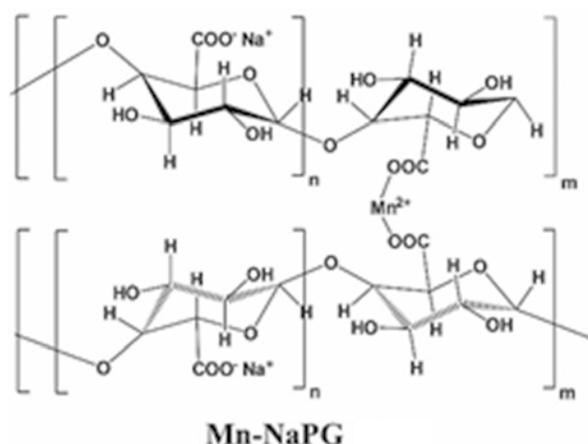
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ МАРГАНЦЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕКТАТА НАТРИЯ: СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Гайнуллин Р.Р.^а, Низамеева Г.Р.^{а,б}, Кадиров М.К.^{а,б}

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8,
e-mail: radis.g@mail.ru

Были изучены марганцевые комплексы пектата натрия в качестве электрокатализаторов реакции восстановления кислорода. Синтез комплексов Mn-NaPG был проведен по аналогии с известным методом¹.



В ряду катализаторов Mn(n%)-NaPG с различной степенью замещения Na марганцем (от 5% до 25%) исследована зависимость электрохимической активности, стабильности от морфологии и структуры. Морфологию пленочных структур, образуемых при нанесении указанных катализаторов из жидкой фазы на твердую поверхность исследовали методом атомно-силовой микроскопии. Структуру, размеры и распределение ионов металлов внутри полимерной матрицы пектата натрия изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Более разветвленная структура пленки и равномерное распределение частиц металлов соответствует Mn(25%)-NaPG, что проявляется в виде наилучших электрокаталитических свойств.

Литература

1. I. Nizameev, D. Kadirov, G. Nizameeva, A. Sabirova, K. Kholin, M. Morozov, L. Mironova, R. Zairov, S. Minzanova, O. Sinyashin, M. Kadirov. *IJMS*, 2022, **23**, 14247.

ЭЛЕКТРОПОРАЦИЯ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН: НОВЫЙ ВЗГЛЯД

Гифер П.К.^{а,б}, Кондрашов О.В.^а, Батищев О.В.^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31к4,
e-mail: gifer.pk@phystech.edu

^бМосковский физико-технический институт,
141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

В данной работе был исследован процесс электропорации бислойных липидных мембран различного состава. Результаты экспериментов¹ показали, что зависимость времени жизни мембраны от приложенной разности потенциалов для ряда липидных составов имеет область перегиба/разрыва, что не может быть описано в рамках классической теории электропорации². Подобные выводы согласуются с современными теоретическими моделями процесса образования пор в липидных мембранах, учитывающих структуру и упругие характеристики липидного бислоя, а также зависимость энергии поры от латерального натяжения мембраны и приложенного внешнего электрического поля³.

Кроме того, мы показали, что модельная функция, соответствующая теоретически предсказанному профилю энергии поры, может аппроксимировать наблюдаемые в эксперименте зависимости (рис. 1). Данные результаты подтверждают гипотезу о наличии двух энергетических барьеров на траектории формирования поры, что требует модификации классической теории электропорации.

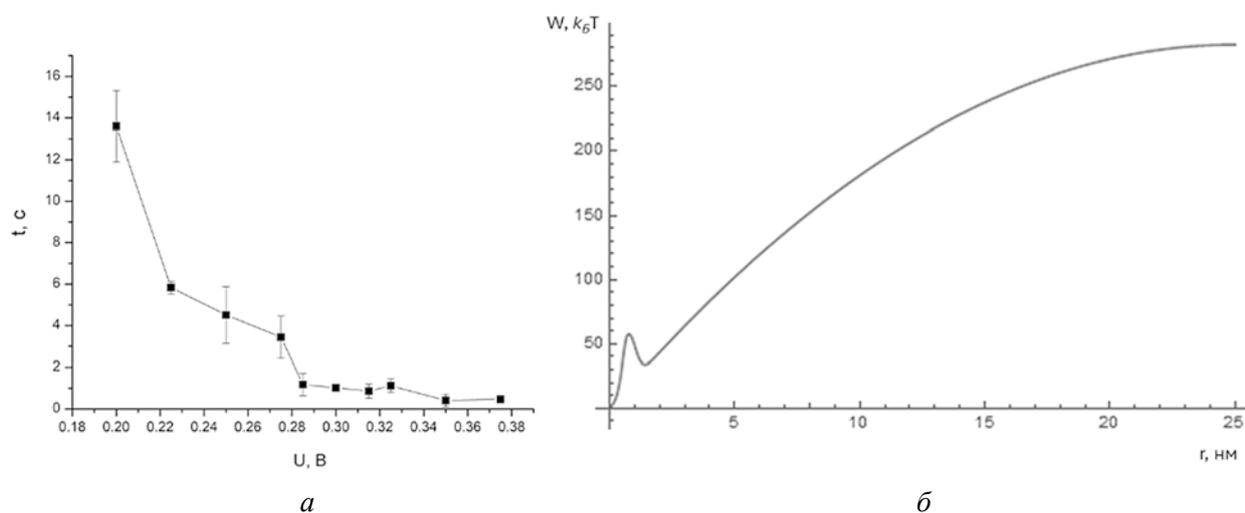


Рисунок 1. (а) Экспериментальная зависимость среднего времени жизни мембраны из диолеилфосфатидилхолина (ДОФХ) от приложенной разности потенциалов. (б) Возможный вид энергетического профиля образования поры для мембраны из ДОФХ в рамках модели двух энергетических барьеров

Литература

1. Гифер П.К., Батищев О.В. *Биологические мембраны*, 2023, **40**, 273–278.
2. Pastushenko V.F., Chizmadzhev Yu.A., Arakelyan V.B. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1979, **6**, 53–62.
3. Akimov S.A., Volynsky P.E., Galimzyanov T.R., Kuzmin P.I., Pavlov K.V., Batishchev O.V. *Sci. Rep.* 2017, **7**, 12509.

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $(La,Sr)(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Гордеев Е.В.^{а,б}, Антонова Е.П.^{а,б}, Осинкин Д.А.^{а,б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620066, Екатеринбург, Академическая 20,
e-mail: egorgordev1998@mail.ru

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира 19

Симметричная конструкция твёрдооксидных топливных элементов и электролизеров всё больше привлекает внимание исследователей. Идентичный химический и структурный состав электродных слоёв, а также отсутствие стадии восстановления анода позволяет значительно снизить экономические затраты как на производство электрохимических ячеек, так и на их эксплуатацию. Одним из путей дальнейшего развития сильных сторон симметричной конструкции является сближение химического состава электродов и электролита, что должно снизить нежелательные процессы диффузии катионов и химического взаимодействия материалов. В настоящей работе был получен ряд электродных составов на основе $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ с частичным замещением железа на катионы галлия, что сближает его состав с высокопроводящим электролитом $(La,Sr)(Ga,Fe,Mg)O_{3-\delta}$.

Все синтезированные образцы $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$, где $x=0.0; 0.1; 0.2$ и 0.3 (LSF; LSFG-0.1; LSFG-0.2 и LSFG-0.3, соответственно) имели однофазную структуру типа перовскита. Показано, что с увеличением уровня допирования подрешётки железа происходит снижение проводимости во всём диапазоне исследуемых температур как на воздухе, так и при $pO_2 = 10^{-20}$ атм. Исследование зависимости проводимости от pO_2 при температурах 700–800 °С показало, что у всех образцов наблюдается сильное уменьшение проводимости в области низких pO_2 .

Были выполнены исследования фазовой стабильности в атмосфере влажного водорода при 700 °С. Установлено, что введение галлия в подрешетку железа значительно повышает устойчивость оксидов к восстановлению. Электродный материал LSFG-0.1 показывает незначительное снижение электрохимических характеристик по сравнению с LSF, но при этом обладает повышенной стабильностью в восстановительной атмосфере и имеет высокий потенциал использования в симметричных топливных элементах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, <https://rscf.ru/project/24-19-00040/>.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ПРАЗЕОДИМА-БАРИЯ, ДОПИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ

Гордеева М.А.^{а,б}, Медведев Д.А.^{а,б}

^аИнститут Высокотемпературной Электрохимии, 620066, Екатеринбург, Академическая, 20

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,

e-mail: maryanaberseneva@mail.ru

Одним из актуальных направлений в области твердооксидных топливных устройств является исследование материалов пригодных для использования в качестве как кислородных, так и топливных электродов одновременно (т. н. квази-симметричные электроды). Для успешного применения материалов в качестве симметричных электродов необходимо, чтобы они демонстрировали высокие характеристики, такие как фазовая стабильности, электропроводность и электрохимическая активность как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. Данное исследование было посвящено оценке электрохимических характеристик электродов на основе феррита празеодима-бария, допированного никелем.

Порошки $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeNi}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0, 0.1$) получали стандартным цитрат-нитратным методом. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что все образцы однофазные. Далее готовили электродные чернила путем перемешивания порошка в среде изопропилового спирта вместе с органическим связующим. Чернила наносили на поверхность протонпроводящего электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY_{Yb}) и получившуюся симметричную ячейку спекали при температуре 1100 °С в течение 2 ч. Определено, что допирование никелем уменьшает значения поляризационных сопротивлений базового феррита практически в 3 раза (рис. 1, *а* и *б*) как в атмосфере воздуха (*а*), так и во влажном водороде (*б*).

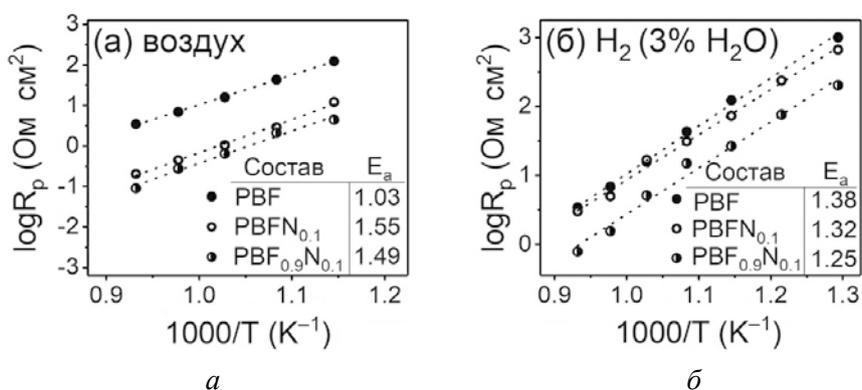


Рисунок 1. Зависимость поляризационных сопротивлений электродов от температуры на воздухе (*а*) и влажном водороде (*б*)

ОБРАЗОВАНИЕ И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА, НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) В РАСТВОРАХ ТАУРИНА

Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский проспект 7,
e-mail: sergei_gridchin@mail.ru*

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий слоями некоторых металлов (цинк, кадмий, олово). При этом введение в антикоррозионные покрытия металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы.

В настоящей работе методами циклической вольтамперометрии, потенциометрии и калориметрии исследованы протолитические и координационные равновесия таурина с ионами цинка, никеля(II) и кобальта(II). Определены термодинамические характеристики ($\lg K$, $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) соответствующих реакций при 298.15K в интервале значений ионной силы 0.3–1.5 моль/л¹⁻³.

Исследованы процессы электроосаждения цинка, никеля, кобальта и их сплавов на сталь 08КП. На основании результатов настоящего исследования и ранее выполненных исследований²⁻⁵ растворов некоторых карбоновых кислот, аминокислот, аминокислот и комплексонов нами разработаны составы комплексных электролитов для получения гальванических сплавов Zn–Ni–Co, Zn–Ni и Zn–Co. Осаждаемые покрытия обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

Литература

1. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Пырзу Д.Ф. *Журнал физической химии*, 2015, **89**, 351.
2. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф. *Журнал прикладной химии*, 2019, **92**, 1162.
3. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Балмасов А.В. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2020, **56**, 186.
4. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2017, **53**, 316.
5. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. *Журнал физической химии*, 2022, **96**, 811.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2023-0010).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДА Ag(I) ПО ДАННЫМ ИМПЕДАНСОМЕТРИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag-Pd

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

*Воронежский государственный университет,
394018, Воронеж, Университетская пл. 1,
e-mail: sg@chem.vsu.ru*

Оксиды серебра находят широкое применение в области микроэлектроники и фотоэлектрокатализа, в производстве солнечных батарей и различного рода сенсоров. Область применения определяется структурно-зависимыми свойствами оксидов. Как правило, анодное окисление металлов или сплавов позволяет получать оксидные пленки с набором свойств, зависящих от режима окисления, состава раствора и подложки.

Цель данной работы – импедансометрическое исследование электронных параметров оксида Ag(I), анодно сформированного в 0.1 М КОН на сплавах системы Ag-Pd с атомной долей палладия от 0.05 до 0.20.

Химический состав сплавов (табл. 1) определен по данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250. По результатам рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA*, Thermo Scientific; Швейцария), установлено, что структура всех исследуемых сплавов представлена альфа-фазой.

Импеданс границы раздела между электродом и раствором измерялся в ступенчатом режиме поляризации (шаг 5 мВ, время выдержки 5 с) при постоянной частоте сигнала переменного тока, равной 999 Гц.

Концентрация донорных дефектов N_D , рассчитанная по зависимостям обратного квадрата емкости от потенциала, повышается с ростом концентрации палладия. Потенциал плоских зон E_{fb} меняется в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 1. Состав сплавов, потенциал плоских зон E_{fb} и концентрация донорных дефектов N_D в оксидах Ag(I)

Атомные доли компонентов		Электронные параметры оксида Ag(I)	
X_{Pd} , ат. %	X_{Ag} , ат. %	E_{fb} , В	$N_D \cdot 10^{-18}$, см ⁻³
5.01 ± 0.01	94.99 ± 1.59	0.60 ± 0.03	4.9 ± 0.1
9.81 ± 0.03	90.19 ± 1.52	0.65 ± 0.03	5.1 ± 0.1
15.67 ± 0.05	84.33 ± 1.23	0.65 ± 0.02	11.7 ± 0.6
20.51 ± 0.08	79.50 ± 1.02	0.62 ± 0.02	30.0 ± 0.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

ТЕМПЛАТНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МАССИВОВ СВОБОДНОСТОЯЩИХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОНИКИ

**Давиденко Н.К.^а, Сотничук С.В.^а, Новиков В.Б.^б, Загравский А.К.^б,
Мурзина Т.В.^б, Напольский К.С.^{а,в}**

^аМГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73,
e-mail: nikolaykdvd763@gmail.com

^бМГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет,
119991, Москва, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

^вМГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Перспективы применения гиперболических метаматериалов (ГММ) в оптических и сенсорных устройствах всё больше привлекают внимание исследователей¹. Примером подобных систем являются массивы наностержней золота (Au-NWs) в диэлектрической матрице, которые можно получить при помощи темплатного электроосаждения (ТЭ) в пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). Этот метод достаточно прост в применении и позволяет получать образцы с высокой воспроизводимостью. Целью данной работы являлось формирование массивов свободностоящих Au-NWs и исследование их оптических свойств в различных средах. В ходе работы были получены пористые темплаты АОА толщиной 35 мкм, имеющие средний диаметр пор 35 нм и среднее расстояние между ними 100 нм. При помощи ТЭ были изготовлены массивы Au-NWs с различной длиной от 250 до 1260 нм. Затем АОА был частично растворен в 30 мМ растворе NaOH. Освободившееся пространство между Au-NWs заполняли водой, этанолом, глицерином или нематическими жидкими кристаллами 5СВ. При увеличении длины Au-NWs от 435 нм до 1260 нм спектральный минимум пропускания света, соответствующий возбуждению плазмонного резонанса в продольном направлении (ENZ), смещается в длинноволновую область на 15 нм. При увеличении показателя преломления среды, окружающей ГММ, положение ENZ также смещается в область более длинных волн со скоростью 86 нм/RIU, что делает такие структуры перспективными для создания материалов с управляемыми свойствами.

Литература

1. Wang P., Krasavin A.V., Liu L., Jiang Y., Li Z., Guo X., Tong L., Zayats A.V., *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 15031.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00055.

МЕМБРАННАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИПРОТЕИНА Gag ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА

Дениева З.Г., Кузьмин П.И., Батищев О.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31к4,
e-mail: zaret03@mail.ru*

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) – опасный патоген, вызывающий синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД). Основным структурным белком ВИЧ является полипротеин Gag, который ответственен за сборку и отпочковывание новых вирусных частиц с плазматической мембраны инфицированной клетки¹. Таким образом, белок-липидные взаимодействия играют одну из ключевых ролей в процессе репродукции вируса.

Принято считать, что Gag специфически связывается с анионными липидами на цитоплазматической стороне мембраны клетки². Однако, вопрос о вкладе электростатических и гидрофобных сил в эти взаимодействия остается открытым. Для ответа на него нами был изучен процесс адсорбции белка Gag ВИЧ на модельных бислойных липидных мембранах (БЛМ). Одним из способов регистрации электростатических эффектов, вызванных адсорбцией молекул на поверхности БЛМ, является измерение разности граничных потенциалов на БЛМ методом компенсации внутримембранного поля (КВП)³. С помощью метода КВП нами были получены изотермы адсорбции и определены термодинамические константы связывания Gag с мембранами различных липидных составов.

Этап отпочковывания вирусных частиц с поверхности инфицированной клетки сопряжен с формированием искривленных участков на мембране. С помощью модельной системы липидных нанотрубок⁴, вытянутых из БЛМ, нами был установлен не описанный ранее физико-химический механизм генерации кривизны мембраны данным вирусным белком за счет изменения латерального натяжения липидного бислоя.

Литература

1. Freed, E.O. *Nature Reviews Microbiology* 2015, **13**(8), 484-96.
2. Saad, J.S.; Miller, J.; Tai, J.; Kim, A.; Ghanam, R.H.; Summers, M.F. *PNAS* 2006, **103**(30), 11364–11369.
3. Sokolov, V.S.; Kuz'min, V.G. *Biofizika* 1980, **25**(1), 170–172.
4. Bashkurov, P.V.; Kuzmin, P.I.; Chekashkina, K.; et al. *Nature Protocols* 2020, **15**, 2443–2469.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-54-14006.

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОТВАРОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТЕНИЙ ПРОТИВ КОРРОЗИИ СТАЛИ СТЗ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

**Енова Ю.А., Терёшкина А.А., Плясовских А.Д., Федотова Д.Э.,
Жернакова А.О., Васильев П.А., Николайчук П.А.**

ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет»,
640002, Курган, Советская 63/4,
e-mail: julia_qwer19@mail.ru

В последнее время в литературе появляется множество работ, в которых показывается, что соединения, экстрагированные из растительного сырья, могут замедлять коррозию металла в водных средах. Использование природных соединений сокращает расходы на целенаправленный синтез ингибиторов коррозии, поэтому данная тема представляет интерес.

В работе приготовлены отвары наземных частей Melissa officinalis), плодов фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) и боба садового (*Vicia faba*), цветов сирени обыкновенной (*Syringa vulgaris*) и яблони лесной (*Malus sylvestris*), наземных частей горца птичьего (*Polygonum aviculare*) и мари белой (*Chenopodium album*), ягод рябины обыкновенной (*Sorbus aucuparia*), бузины красной (*Sambucus racemosa*), калины обыкновенной (*Viburnum opulus*), черёмухи обыкновенной (*Prunus padus*), аронии черноплодной (*Aronia melanocarpa*), барбариса обыкновенного (*Berberis vulgaris*), лоха серебристого (*Elaeagnus commutata*), боярышника обыкновенного (*Crataegus laevigata*), зёрен гречихи обыкновенной (*Fagopyrum esculentum*), листы берёзы повислой (*Betula pendula*), рябины обыкновенной (*Sorbus aucuparia*) и бука европейского пурпурного (*Fagus sylvatica purpurea*).

Полученные отвары испытаны в качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали СтЗ в растворах 0,5 М соляной, 0,5 М серной и 0,5 М азотной кислот с различными добавками ингибитора. Исследования включали в себя измерения потери массы образцов, измерения коррозионного потенциала, потенциодинамическую поляризацию с определением поляризационного сопротивления, коэффициентов в уравнении Тафеля, и коррозионной плотности тока, а также запись спектров электрохимического импеданса. Сорбция соединения на поверхности стали описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, а природа адсорбции физическая, и связана с электростатическими взаимодействиями.

ВРЕМЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА СЕРНОКИСЛОГО ХЛОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ХОДЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Задёр П.А.^а, Гончарова О.А.^{а,б}, Конев Д.В.^{а,б}, Воротынцев М.А.^а

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

^бФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, РФ,
e-mail: paul.zadyor@gmail.com

В этой работе был смоделирован процесс электровосстановления хлорат-аниона в кислой среде (H_2SO_4). Восстановление ClO_3^- происходило в специальной ячейке, которая позволяла одновременно проводить спектроскопические и хроноамперометрические измерения. Сходство экспериментальных кривых тока и концентрации диоксида хлора от времени позволяет предположить, что основной вклад в электрохимический процесс вносит ClO_2 . Для интерпретации результатов эксперимента предложен механизм восстановления хлорат-аниона через редокс-медиаторный цикл, включающий одну электрохимическую и две химические стадии (1)–(3).



Общая форма кривых концентрация диоксида хлора – время и ток – время воспроизводится достаточно корректно. Качественно верно воспроизводится как положение максимума обеих кривых, так и их форма около максимума. Однако при больших временах наблюдается небольшое расхождение между теоретическими и экспериментальными кривыми. Также, пик теоретических кривых немного смещен относительно экспериментальных данных.

Литература

1. M. Tian, Y.Y. Li, H.C. Sun, L.J. Yang, Z.L. Li, *Adv. Mater. Res.*, 2013, **781–784**, 342.
2. Gomez-Gonzalez Alejandro, G. I. Jorge, C. V. Ruben, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**, 7, E113.
3. G. Raspi, F. Pergola, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1969, **20**, 3, 419.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00428.

ВЛИЯНИЕ S-МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ДЕГРАДАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

**Засыпкина А.А.^а, Спасов Д.Д.^{а,б}, Меншарапов Р.М.^а, Гринева Д.Е.^{а,в},
Тишкин В.В.^а, Алексеева О.К.^а, Иванова Н.А.^а**

^аНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1,
e-mail: adelinazasyrkina@yandex.ru

^бНациональный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14
^вРХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) подвержены постепенной деградации за счет коррозии углеродного носителя¹. В целях улучшения свойств носителя применима модификация различными соединениями, в частности атомами серы².

В данной работе исследовалось влияние модифицирующей добавки в виде гетероатомов серы методом магнетронного распыления в сажу Vulcan XC-72 на основные характеристики катализатора на его основе, а также на рабочие характеристики мембранно-электродного блока (МЭБ). Были проведены ресурсные испытания в различных режимах и средах платинового катализатора на основе модифицированного носителя.

Показано, что для катализатора Pt²⁰/C_s значение электрохимически активной поверхности выше, чем для стандартного катализатора (рис. 1).

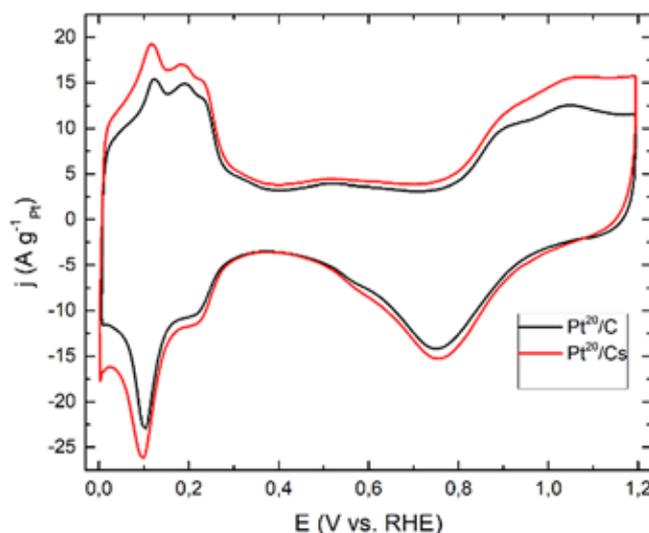


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы стандартного катализатора Pt²⁰/C и катализатора на основе сажи, модифицированной серой Pt²⁰/C_s

Литература

1. Kregar A., Kravos A., Katrašnik T. *Fuel Cells*, 2020, **20**, 487.
2. Tian Y., Mei R., Xue D.-Z., Zhang X., Peng W. *Electr. Acta.*, 2016, **219**, 781.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ХИРАЛЬНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ЦЕОЛИТА MFI ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

Зильберг Р.А., Сычева М.А., Булышева Е.О.

*Уфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, Заки Валиди 32,
e-mail: ZilbergRA@yandex.ru*

Известно, что организм человека представляет собой хиральную среду, благодаря которой разные энантиомеры биологически активных веществ, поступающие в организм, оказывают различное фармакологическое действие. В некоторых случаях один из энантиомеров может вызвать побочные эффекты или даже летальный исход. По этой причине создание энантиомерно чистых соединений становится все более важным, что повышает важность контроля качества этих соединений. Для контроля энантиомерной чистоты широко используются энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры¹⁻⁵, которые обладают высокой селективностью и чувствительностью, низкой стоимостью и возможностью быстрого обнаружения энантиомеров биологически активных молекул.

Для селективного распознавания и определения энантиомеров триптофана был разработан вольтамперометрический сенсор на основе пастового электрода из графитированной термической сажи CarboblackC и наноразмерного цеолита MFI. Сенсор обнаруживает энантиомеры триптофана в модельных растворах, смеси энантиомеров, биологических жидкостях и таблетированных формах биологически активных добавок. Установлено, что при определении энантиомеров триптофана линейная зависимость сохраняется в диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М. Пределы обнаружения L- и D-энантиомеров триптофана составляют $4,98 \cdot 10^{-7}$ М. и $3,20 \cdot 10^{-7}$ М соответственно. Сенсор более чувствителен к D-триптофану ($\Delta E_p = 20$ мВ, $i_pD/i_pL = 1,58$). Показано, что предложенный сенсор позволяет с высокой вероятностью определять соотношение L- и D-энантиомеров триптофана в смеси. К основным преимуществам разработанного сенсора относятся простота изготовления, низкая стоимость и стабильность при хранении.

Литература

1. Maistrenko V.N., Zilberg R.A. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, **75**, 1514
2. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. *Chirality*, 2022, **34**, 1472.
3. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. *Inorganics*, 2022, **10**, 117.
4. Vakulin I.V., Zilberg R.A., Galimov I.I., Sycheva M.A. *Chirality*, 2023, **36**, 23635.
5. Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Teres Yu.B., Vakulin I.V., Bulysheva E.O., Seluyanov A.A. *Journal of Analytical Chemistry*, 2023, **78**, 933.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00119.

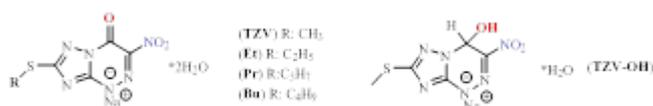
КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕРОЯТНЫХ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРЕВРАЩЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ТРИАЗАВИРИНА® - НИТРОТРИАЗОЛОТРИАЗИНОВ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

Можаровская П.Н.¹, Ивойлова А.В.¹, Балин И.А.¹, Цмокалюк А.Н.¹,
Дрокин Р.А.¹, Иванова А.В.¹, Русинов В.Л.¹, Батищев О.В.²,
Дениева З.Г.², Булавко Е.С.², Козицина А.Н.¹

¹ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
a.n.kozitsina@urfu.ru

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук olegbati@elchem.ac.ru

Создание оригинальных лекарственных средств на основе малых органических молекул в настоящее время остается актуально, как в связи с появлением новых, так и мутацией известных вирусов. В связи с тем, что процесс получения оригинального ЛС является финансовозатратным и длительным, то разработка подхода, включающего как инструментальные, (электрохимические методы исследования, ЭПР и МСВР – спектроскопию) так и расчетные методы (квантово-химические и молекулярный докинг), возможно, позволит не только предсказать потенциальную биологическую активность (БА) и приблизиться к пониманию превращений веществ, но и создать пути направленного их синтеза, а также быть основой при разработке методик количественного определения. На кафедре аналитической химии ХТИ УрФУ ведутся работы по разработке подобного подхода к комплексному изучению превращений оригинальных малых молекул – азолоазинов, в частности, противовирусного препарата Триазавирин® и его структурных аналогов: TZV-OH, Et, Pr, Bu.



Установлено, что электровосстановление лимитируется только диффузией - TZV-OH и Et, для TZV, Pr, Bu – диффузией, осложненной предшествующей химической реакцией. Количество образующихся радикальных частиц для TZV-OH и Et существеннее, чем для остальных. В ряду Et, TZV-OH, Pr, TZV показано возрастание актов слияния вируса гриппа А (H1N1) с мембраной в присутствии веществ. Разработаны методики вольтамперометрического определения для TZV-OH и Et в стандартных образцах на стеклоуглеродном и толстопленочном углеродсодержащих электродах. Кроме того, изучаемые азотистые гетероциклы успешно применялись в качестве функциональных элементов самостоятельного биомолекулярного распознавания в конструкции электрохимического сенсора для экспресс-определения инфекционных агентов в пробах с различной матрицей. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-13-00142-П, проект № 20-73-10077-П).

ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ ГРУПП КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА С АТОМОМ ЦИНКА НА ИХ АДСОРБЦИЮ И ИНИЦИАЦИЮ ПРОВОДИМОСТИ БЛМ

Зыкова Д.Д.^{а,б}, Константинова А.Н.^а, Соколов В.С.^а

^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к4,
e-mail: dasha_ddz1924@mail.ru*

^б*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9*

Эффективность фотосенсибилизаторов, используемых для борьбы с клетками опухолей и болезнетворных микроорганизмов, во многом определяется их способностью адсорбироваться на мембране, что можно исследовать *in vitro* на моделях, к которым относится бислойная липидная мембрана (БЛМ). В работе изучена адсорбция на БЛМ катионных комплексов фталоцианина (Pc) с атомом цинка 8bZnPc, 8aZnPc, 4aZnPc и 4bZnPc, различающихся положением и количеством заряженных боковых групп. Их связывание с БЛМ регистрировали двумя основными методами: компенсации внутреннего поля, измеряющим межфазные потенциалы, и по изменению проводимости мембраны.

Значения граничных потенциалов для 8aZnPc и 8bZnPc практически совпали, что свидетельствует о том, что положение заряженных боковых групп не влияет на их адсорбцию. Ранее было обнаружено, что встраивание 8bZnPc в БЛМ вызывает увеличение ее проводимости, которое с течением времени пропадало. Величина проводимости была пропорциональна квадрату концентрации 8bZnPc в растворе. Это объяснялось образованием липидных пор при встраивании в БЛМ агрегатов 8bZnPc из водного раствора с последующим их распадом на мономеры. Увеличение проводимости наблюдалось не только на БЛМ, сформированных из раствора липидов в декане, но и при его замене на сквалан, что уменьшило толщину мембраны до величины, близкой к толщине клеточных мембран. Исследование кинетики релаксации тока при скачке напряжения показало, что ток через липидные поры ограничивается диффузией ионов в водном растворе. Полученные результаты свидетельствуют, что 8bZnPc может вызывать увеличение проводимости в липидной части клеточной мембраны, отвечающей за ее барьерные свойства, и, следовательно, вызывать гибель клеток в темновых условиях. Этот эффект не наблюдался с другими фталоцианинами (8aZnPc, 4aZnPc и 4bZnPc).

Работа поддержана фондом РФФ (грант № 24-74-00079).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА

Изварина Д.Н., Храменкова А.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132,
e-mail: ariskina.daria@mail.ru*

Одним из важных продуктов переработки биомассы наряду с глюкозой, фурфуролом и 5-гидроксиметил-фурфуролом следует считать глицерин, который относится к трехатомным спиртам и является побочным продуктом при производстве биотоплива¹.

Среди методов окисления глицерина самым перспективным следует считать электрокаталитический метод, который является гибким в управлении, характеризуется одновременно высокой производительностью и низкой стоимостью. При этом наряду с золотосодержащими и неплатиновыми металлическими электрокатализаторами окисления глицерина все большее развитие получают гибридные органо-неорганические материалы².

Целью данной работы является синтез гибридных материалов на основе комплексов хитозана с кислородсодержащими соединениями кобальта и никеля и исследование их электрохимических свойств.

Каталитические свойства гибридных материалов исследовали в 0,1 М растворе NaOH + 0,1 М глицерина. Для этого использовали потенциостат-гальваностат SmartStat PS-50 и Autolab PGSTAT100N. В качестве электрода сравнения использовали ртуть-оксидный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновую пластину.

Исследование показало, что начало окисления совпадает по потенциалу с 60%Ni/KB600, при этом рост тока начинается с потенциала 1,1 В отн. ОБЭ, и для гибридного материала он имеет более резкий подъем, чем для коммерческого никелевого катализатора 60%Ni/KB600, что говорит о его достаточно высокой каталитической активности.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований младшему научному сотруднику Института катализа СО РАН Кузнецову А.Н.

Литература

1. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Эренбург М.Р. Доклады Академии наук, 2008, **419**, 210.
2. Шерстюк О.В., Кузнецов А.Н., Козлов Д.В. Журнал прикладной химии, 2023, **96**, 123.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОГЕЛЕЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

**Иноземцева А.И.^{а,б}, Николенко А.Д.^{а,б}, Назаров М.А.^б, Иткис Д.М.^а,
Кожунова Е.Ю.^{б,в}, Чертович А.В.^{а,б}, Хохлов А.Р.^{б,в}**

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Косыгина 4

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Ленинские горы 1

^вИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119334, Москва, ул. Вавилова 28с1,
e-mail: a.inozemtseva@chph.ras.ru

Проточные аккумуляторы являются одними из перспективных стационарных систем хранения энергии. Применение в них низкомолекулярных электроактивных реагентов сопряжено с использованием дорогостоящих ионообменных мембран для предотвращения кроссовера. Переход к полимерным реагентам с «пришитыми» редокс-активными группами позволяет существенно снизить требования к материалам мембран.¹

В данной работе было предложено использовать в качестве реагентов слабосшитые полимерные наногели основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА), модифицированные редокс-активными группами 4-(3-карбок-сипропанамидо)-ТЕМПО. Растворы наногелей имеют низкую вязкость, в отличие от растворов линейных полимеров, однако электрохимические свойства подобных объектов не были всесторонне изучены.

С помощью циклической вольтамперометрии на неподвижном и вращающемся электродах, а также импеданс-спектроскопии были определены такие параметры наногелей, как коэффициент диффузии и эффективная концентрация редокс-активных центров, а также скорость переноса электрона на редокс-активную группу. Полученные для наногелей результаты были сопоставлены со свойствами линейных полимеров аналогичного состава.

Литература

1. Sukegawa T., Masuko I., Oyaizu K. et al. Expanding the Dimensionality of Polymers Populated with Organic Robust Radicals toward Flow Cell Application: Synthesis of TEMPO-Crowded Bottlebrush Polymers Using Anionic Polymerization and ROMP. *Macromolecules* 2014, 47 (24), 8611–8617.
2. Kozhunova E. Yu., Inozemtseva A.I., Nazarov M.A. et al. Nanoarchitectonics and electrochemical properties of redox-active nanogels for redox flow battery electrolytes. *Electrochimica Acta* 475 (2024) 143534.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00115.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИПОРФИНА КОБАЛЬТА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ МАКРОЦЕПЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Истакова О.И.^{а,б}, Конев Д.В.^{а,б}, Воротынцев М.А.^б

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской Академии Наук, 142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4,
e-mail: oistakova@gmail.com

Электроактивные покрытия, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MN_4 . Недавно были получены гомополимеры незамещенного порфирина – порфина магния MgP с оригинальными свойствами¹. Замена центрального иона в полипорфиновых пленках открывает перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра MN_4 ($M=Fe, Co$).

В настоящей работе предложен способ введения ионов металлов в сформированную безметаллическую полипорфиновую пленку, заключающийся в электрохимической поляризации электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – кобальта). В рамках данной работы были получены пленки полипорфина магния $rMgP-I$, которые подвергались демеаллированию, а затем металлированию. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов². В данной работе был также исследован процесс окислительной трансформации пленок полипорфина кобальта, приводящий к получению материалов с конденсированной структурой. Путем применения комбинации электрохимических и спектроскопических методов изучены процессы зарядового и массового обмена, протекающие в процессе электроокисления полипорфина кобальта.

Литература

1. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Devillers C.H., Bezverkhyy I., Heintz O. *Electrochimica Acta*, 2010, **55** (22), 6703.
2. Istakova O.I., Konev D.V., Zyubin A.S., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, **20**, 3189.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 124013000692-4).

ЯЧЕЙКА ВОДОРОДНО-ХЛОРАТНОГО ГЕНЕРАТОРА ТОКА С СЕРНОКИСЛЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Истакова О.И.^{а,б}, Конев Д.В.^{а,б}, Воротынцев М.А.^б

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской Академии Наук, 142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4,
e-mail: oistakova@gmail.com

Водородно-хлоратный химический источник тока является одним из представителей перспективных химических источников электрической энергии гибридного типа (водородно-галогенатных), в котором на катоде используется 6-электронное восстановление хлорат-аниона в комбинации с водородной реакцией на аноде. Электровосстановление хлората – автокаталитический процесс. Ранее было показано, что в электролитах с высоким содержанием серной кислоты этот процесс реализуется через стадии, в которых ключевую роль играет диоксид хлора. Были получены высокие значения мощности разряда, однако использован режим вольтстатической нагрузки (при постоянном напряжении), при котором время выхода ячейки на режим генерации высокой мощности достаточно затянута по времени (от нескольких минут до часа)¹.

В настоящей работе исследован процесс функционирования единичной ячейки проточного водородно-галогенатного генератора тока, преобразующей энергию реакции окисления газообразного водорода сернокислым раствором хлората натрия в электроэнергию при помощи мембранно-электродного блока состава (–) H₂, PtC // PEM // NaClO₃, С (+). В работе использован более приближенный к реальному режим разряда (отбор постоянного тока), а также предусмотрен алгоритм нагрузки, сокращающий время выхода генератора на заданную производительность. Проведен анализ функционирования мембранно-электродного блока, включающий измерение падения напряжения на полуэлементах в ходе разряда, а также операндо-контроль состава католита вольтамперометрическим и спектрофотометрическим методами.

Литература

1. Konev D.V., Istakova O.I., Ruban E.A., Glazkov A.T., Vorotyntsev M.A. *Molecules*, 2022, **27** (17), 5638.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00428.

ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИТА ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ФУЛЛЕРЕНОЛОМ

Кабанова В.А., Саяров И.Р., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тамеев А.Р.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
e-mail: kabanovavar@gmail.com*

Поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) был электрохимически осажден в присутствии водорастворимого фуллерена, модифицированного ионами Na^+ и гидроксильными группами (фуллеренол), при различных концентрациях фуллеренола. В процессе электрополимеризации регистрировали электрохимические параметры и электронные спектры поглощения. Показано, что фуллеренол входит в состав полученных слоев ПЭДОТ независимо от концентрации фуллеренола в растворе синтеза. При этом он выступает как допирующий анион, компенсирующий положительные заряды на растущих цепях ПЭДОТ.

Слои полученного композита были исследованы методами электронной спектроскопии и спектроскопии электрохимии в УФ, видимой и ближней ИК-области, а также методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что при увеличении содержания фуллеренола в растворе синтеза формируются более длинные цепи ПЭДОТ, что видно по батохромному сдвигу максимума поглощения поляронов ($706 \text{ нм} \rightarrow 736 \text{ нм} \rightarrow 758 \text{ нм} \rightarrow 770 \text{ нм}$) (рис. 1).

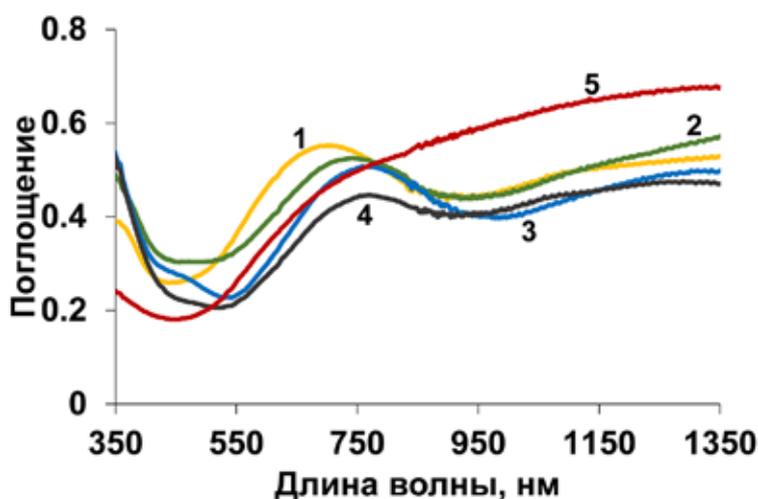


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения на воздухе композитных пленок ПЭДОТ, электроосажденных в водных растворах фуллеренола при концентрациях 0.00017 М (1), 0.00034 М (2), 0.00067 М (3), 0.0014 М (4) и в 0.1 М водном растворе NaClO_4 (5)

Впервые показана фотопроводимость композита ПЭДОТ-фуллеренол в ближней ИК-области спектра. Предложенный механизм фотопроводимости связан с повышением концентрации носителей заряда за счет переноса фотовозбужденного электрона с ПЭДОТ на акцепторную молекулу фуллеренола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00884.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, С ПОМОЩЬЮ МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Казаринов И.А., Мещерякова М.О.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского», 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83,
e-mail: kazarinovia@mail.ru

Сокращение зависимости от ископаемого топлива и снижение загрязнений окружающей среды – это основные тенденции, заставляющие человечество искать новые источники энергии. Обработка сточных вод – область, в которой две эти цели могут быть совмещены.

Проблема очистки сточных вод, начиная со второй половины 20-го века, является актуальной для всех стран мира. Поэтому промышленные сточные воды, например, от отраслей пищевой промышленности и пивоваренных заводов, сахарных производств, сточные воды целлюлозно-бумажных отраслей производства являются идеальным сырьём для биообработки, так как они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к экономической выгоде.

Известно несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод:

1. очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов;
2. метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах;
3. ферментативное производство водорода из сточных вод;
4. биологическое химическое производство.

Три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая – к ферментативному получению биохимикатов.

В докладе представлена сравнительная оценка эффективности микроорганизмов *Shewanella xiamenensis* и *Escherichia Coli*, используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных субстратов (лимонная кислота, глюкоза и сахароза) в нейтральных средах на безмедиаторном и медиаторном биоанодах.

Сравнительный кинетический анализ показал, что клетки *Shewanella xiamenensis* являются менее эффективным биологическим катализатором процесса окисления глюкозы по сравнению с микроорганизмом *Escherichia coli* на медиаторном аноде. Установлено, что порядок реакции окисления по глюкозе на биоаноде равен единице, величина константы скорости этой реакции составляет 0.0214 мин^{-1} , время полупревращения глюкозы – 33 мин.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОКСИЛ-СОДЕРЖАЩЕГО ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА

Кальнин А.Ю., Левин О.В.

*Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26,
e-mail: arseniykalinin@gmail.com*

В данной работе представляются электрокаталитические свойства полимера, образуемого при электрохимической полимеризации пиррола, модифицированного 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом.

ТЕМПО-группы, входящие в состав полимера, способны вступать в реакцию окисления со спиртами. ТЕМПО-группы при этом возможно регенерировать электрохимическим окислением. Такая система описана в литературе как для свободных нитроксильных молекул¹, так и для иммобилизованных на электроде².

Было обнаружено, что электрохимический отклик поли-ТЕМПО-пиррола существенно зависит от состава электролита (рис. 1). При снятии ЦВА на полимер-модифицированном электроде в электролите, содержащем глюкозу, анодный ток существенно зависит от концентрации глюкозы (рис. 1, а), но теряет эту зависимость в присутствии NaClO_4 (рис. 1, б).

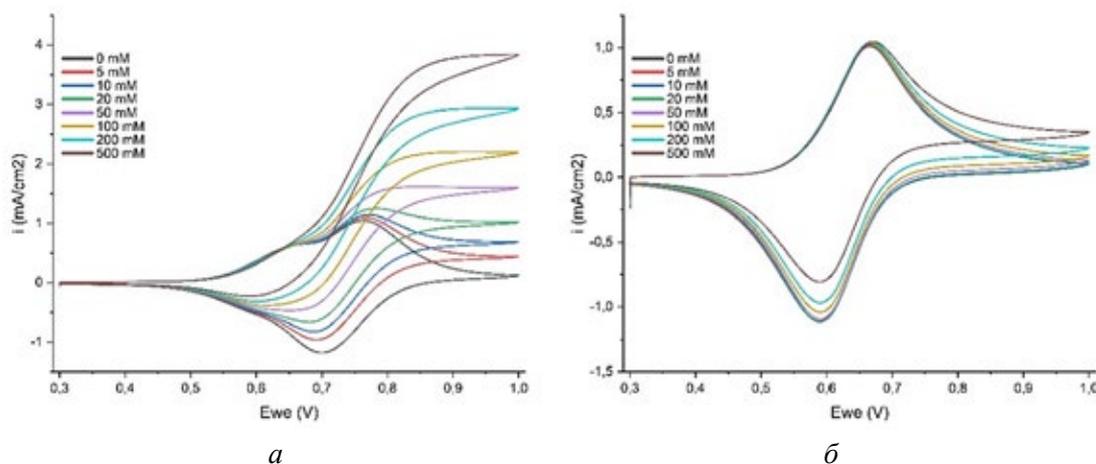


Рисунок 1. ЦВА поли-ТЕМПО-пиррола при разных концентрациях глюкозы в электролите состава: 200 мМ фосфатный буфер, pH=7.4 (а), 100мМ NaClO_4 , 100 мМ фосфатный буфер, pH=7.4 (б). Скорость развёртки 50 мВ/с

Литература

1. Rafiee, M., Karimi, B., Alizadeh, S. Mechanistic Study of the Electrocatalytic Oxidation of Alcohols by TEMPO and NHPI // CHEMELECTROCHEM. 2014. Vol. 1. P. 455–462
2. T. Ono, K. Sato, S. Shimizu, K. Yoshida, T. Dairaku, Y. Suzuki, Y. Kashiwagi. Electrocatalytic Oxidation of Carbohydrates Mediated by Nitroxyl Radical-modified Electrodes in Aqueous Solution // Electroanalysis. 2018. Vol. 30. P. 24

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-0441.

ВЛИЯНИЕ pH НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБЕССОЛИВАНИЯ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Козадеров О.А.^а, Козадерова О.А.^{а,б}

^аВоронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Университетская пл. 1,
e-mail: olga-kozaderova@mail.ru

^бВоронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, Воронеж, проспект Революции, д. 19

Внедрение электродиализной обработки сточных вод на химических предприятиях является перспективным вариантом совершенствования производства. Основным побочным компонентом технологии азотсодержащих минеральных удобрений является нитрат аммония. Аммоний-содержащие растворы характеризуются особым поведением при электродиализе, которое обусловлено реакциями протонирования/ депротонирования с участием аммиака при изменении величины pH раствора в ходе процесса.

Цель работы – экспериментальное и теоретическое изучение закономерностей переноса катиона аммония через катионообменные мембраны из растворов нитрата аммония с различным значением pH при электродиализе в допредельных токовых режимах.

Эксперимент проведен в семикамерном электродиализаторе (мембраны Ralex AM(H)-PP, Ralex CM(H)-PP, скорость растворов 0.46 см/с) для растворов NH_4NO_3 с концентрацией (моль/дм³): 0.015; 0.01; 0.001 в диапазоне pH 4.8–7.8 при относительной плотности тока $i/i_{\text{lim}} = 0.8$. Электромембранный ионный транспорт моделировали для системы, включающей мембрану и прилегающие к ней пограничные диффузионные слои с учетом гидролиза электролита в растворе и мембране. Нелинейные эффекты пространственного заряда учитывали совместным решением уравнений Нернста-Планка и Пуассона в сочетании с дополнительными соотношениями и граничными условиями, устанавливающими физико-химические свойства катионообменной мембраны и раствора. Решение системы соответствующих уравнений найдено численным методом конечных элементов (COMSOL Multiphysics). Установлено, что с ростом pH исходного раствора степень обессоливания падает, причем наиболее заметно это при электродиализе более разбавленных растворов. Данный эффект связан с увеличением в системе доли NH_3 , причем как в исходном растворе, так и внутри мембраны с ростом pH раствора, что ограничивает перенос аммония через катионообменную мембрану. Экспериментальные закономерности подтверждены численным моделированием переноса ионов аммония и среды через катионообменную мембрану.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВАНАДИЯ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ, КАК КАТОДА ВОДНЫХ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сальникова Ю.Д., Каменский М.А., Толстопятова Е.Г., Кондратьев В.В.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д. 7-9, Санкт-Петербург, 199034, Россия,
e-mail: vkondratiev@mail.ru*

Катодные материалы на основе оксидов ванадия V_2O_5 вызывают значительный интерес как материалы, способные обеспечить высокую емкость ($589 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для двухэлектронного процесса) и повышенные скорости интеркаляции ионов за счет слоистой структуры оксидов, в результате чего получаются материалы с высокой плотностью энергии. Тем не менее, одной из проблем, влияющих на характеристики катодных материалов на основе оксида ванадия, является их растворение, что приводит к неудовлетворительным циклическим характеристикам. Один из путей повышения стабильности оксидов ванадия является их предварительное допирование при синтезе ионами чужеродных металлов.

В данной работе гидротермальным методом синтезированы допированные Al^{3+} - оксиды ванадия ($Al_xV_2O_5$) с различным содержанием алюминия (в пределах 0,05–0,07 ат.%). Морфологию и структуру полученных соединений охарактеризовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что тонкие слои $Al_xV_2O_5$ агломерированы в виде «наночветов». Методами EDS и XPS подтверждено наличие Al^{3+} в слоистой структуре оксида ванадия $Al_xV_2O_5$ и проведены оценки соотношения элементов. Количественный анализ содержания Al в образцах проведены методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Электрохимические свойства полученных катодных материалов исследовали в трехэлектродных ячейках и в макетах цинк-ионных аккумуляторов с цинковым анодом в водных растворах 3 M $ZnSO_4$ методом циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда. Показано, что увеличение содержания ионов Al^{3+} приводит к уменьшению разрядной емкости ($196 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ по сравнению с $390 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для низких содержаний, при $0,05 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$), но повышенной стабильности с сохранением емкости 92,8% после 300 циклов.

Дополнительно проведены исследования этих материалов в магний содержащих растворах электролитов. Результаты исследований функциональных характеристик электродов в разных по составу электролитах будут обсуждены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-23-00224.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ Al_2O_3

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

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Новочеркасск, ул. Просвещения 132,
e-mail: kubanova_mc@mail.ru*

Нанодисперсные порошки оксидов металлов находят широкое применение в различных областях современной промышленности, в качестве сорбентов, катализаторов, носителей катализаторов¹, наполнителей полимеров и т. д. Электрохимический синтез – наиболее предпочтительный метод в создании дисперсных оксидов металлов.²

В настоящей работе было исследовано электрохимическое поведение алюминия под действием переменного импульсного тока в хлоридных электролитах различного катионного состава (перечислить Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+}) получены порошки дисперсного оксида алюминия. Установлено, что скорость процесса зависит от величины плотности переменного импульсного тока, от катионного состава и концентрации электролита. Так, с увеличением средней плотности переменного импульсного тока в интервале 0,5 до 3 А/см² скорость накопления продуктов диспергирования алюминия возрастала от 87 до 500 мг/см² ч. Наибольшая скорость накопления продуктов электрохимического диспергирования алюминия наблюдалась в электролите хлорида аммония. При этом с увеличением концентрации данного электролита скорость накопления возрастала на 100 мг/см² ч. Результатом электрохимического окисления алюминия переменным импульсным током является образование дисперсной фазы. Фазовый состав продуктов импульсного электролиза был установлен рентгенофазовым и дифференциально-термическим анализами, которые показали, что полученным образцам в зависимости от катионного состава электролита соответствовали фазы $Al(OH)_3$ или $AlOOH$. После отжига, свежеприготовленных $Al(OH)_3$ или $AlOOH$ при температуре 500 °С в течение 4 часов образуется нанодисперсная фаза активного $\gamma-Al_2O_3$.

Литература

1. Исупова Л.А., Коваленко О.Н., Андреева А.В., Ведерников О.С., Ламберов А.А., Пимерзин А.А., Резниченко И.Д., Тыщенко В.А., Клейменов А.В., Пармон В.Н. *Катализ в промышленности*, 2021, т. 21, № 6, с. 368–381.
2. Килимник А.Б., Острожкова Е.Ю. *Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов* – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 144 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10108.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР NO_2 , ОСНОВАННЫЙ НА АКТИВНОЙ СИСТЕМЕ СТЕКЛОУГЛЕРОД/НИО

Лебедева Э.М.^{а,б}, Низамеева Г.Р.^{а,б}, Низамеев И.Р.^{а,б}

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Ак. Арбузова 8,
e-mail: elgina.lebed@mail.ru

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

Ежегодно промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу большое количество вредных веществ, в состав которых входят оксиды азота NO_x , представляющие большую опасность для человека и окружающей среды. Среди окислов азота наиболее токсичным является диоксид азота NO_2 ,¹ который даже в небольших концентрациях может привести к серьезным последствиям. В связи с этим, своевременное обнаружение NO_2 является важной и обязательной задачей современности. В работе для обнаружения диоксида азота предлагается электрохимический сенсор, основанный на трехэлектродной ячейке с жидким электролитом. В качестве рабочего электрода используется стеклоуглеродный электрод, модифицированный оксидом никеля (СУ/НИО). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) для СУ/НИО, записанные в среде N_2 и 50 ppm NO_2 , показаны на рис. 1.

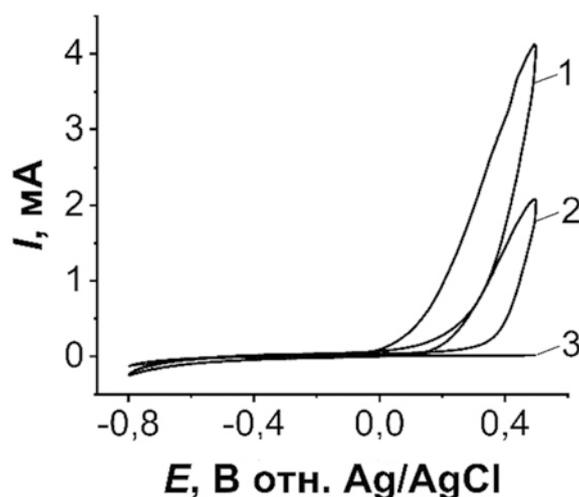


Рисунок 1. ЦВА-кривые для: СУ/НИО в N_2 (1); СУ/НИО в 50 ppm NO_2 (2); чистый СУ в 50 ppm NO_2 (3)

В присутствии NO_2 наблюдается значительное снижение анодного тока от 4 мА до 2 мА, что говорит о высокой чувствительности данного сенсора к целевому газу.

Литература

1. Khan M.A.H., Rao M.V., Li Q. *Sensors*, 2019, **19**, 905.

ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН С РАЗНОЙ ТОЛЩИНОЙ

Лоза Н.В., Кутенко Н.А., Фалина И.В.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
e-mail: nata_loza@mail.ru*

Одним из основных требований к полимерным материалам для топливных элементов с протонообменной мембраной является высокая протонная проводимость, которая зависит в том числе от толщины мембраны¹. На сегодняшний день лучшими свойствами для использования в качестве протонообменной мембраны обладают перфторированные полимерные системы, в состав которых входит ряд коммерческих полимеров: Nafion (DuPont, США), Flemion (Asahi Glass Co., Ltd., Япония), Aquivion (Solvay SA, Брюссель, Бельгия), 3М (3M India Ltd., Индия), Fumion/Fumapem (FUMATECH BWT GmbH, Германия) и МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия).

Целью данной работы является исследование вольт-амперной кривой перфторированных катионообменных мембран МФ-4СК различной толщины для оценки влияния их толщины на транспорт протонов через мембрану при ее поляризации постоянным током.

Установлено, что плотность предельного тока увеличивается почти на 50% при уменьшении толщины мембраны с 300 до 60 мкм за счет увеличения диффузионного потока. Влияние толщины мембраны на наклон омического участка не наблюдается, поскольку в омическое сопротивление системы основной вклад вносит сопротивление отдающего диффузионного слоя. Однако при токах выше предельного наблюдается уменьшение как длины плато предельного тока, так и его наклона. Уменьшение сопротивления тонкой мембраны при увеличении плотности тока обусловлено более высоким потоком ионов по сравнению с мембраной большей толщины².

В целом полученные результаты хорошо согласуются с представлением о том, что эффективность электро-мембранных процессов возрастает с уменьшением толщины мембраны.

Литература

1. Branco C.M., El-kharouf A., Du S. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, 2017, **2**, 378.
2. Loza N., Falina I., Kutenko N., Loza J., Kononenko N. *Membranes*, 2023, **13**, 829.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда, проект 2-19-20101), <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>

СЕЛЕКТИВНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЛОЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Лоза С.А., Ковальчук Н.О., Миненко А.А., Заблоцкий В.И.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, Россия,
e-mail: s_loza@mail.ru*

Электромембранные процессы широко применяются для обессоливания морских и солёных вод, концентрирования разбавленных растворов, получения кислот и щелочей из растворов соответствующих солей и др. Важной задачей является переработка сточных вод, а именно концентрирование растворов для извлечения ценных компонентов, таких как ионы металлов. Использование электродиализного концентрирования позволяет возвращать ценные компоненты обратно в производство, снижая затраты на приобретение новых реактивов, а также реализуя технологии замкнутого цикла и с нулевым сбросом жидкостей.

Актуальной задачей является разработка процессов селективного концентрирования электролитов из тернарных и многоионных растворов. В этих процессах концентрирование и разделение ионов протекает одновременно и требует для своего осуществления ионообменных мембран с высокой специфической селективностью. В работе был исследован процесс предельного электродиализного концентрирования эквинормальной смеси хлоридов натрия и кальция с использованием анизотропных бислойных мембран с тонким селективным слоем на поверхности промышленных мембран. В качестве селективного анионообменного слоя был выбран сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата. Нанесение на поверхность катионообменной мембраны тонкого гомогенного анионообменного слоя приводит к значительному снижению предельной плотности электрического тока, однако существенно увеличивается селективность мембраны к однозарядным ионам. Селективное концентрирование солей однозарядных ионов из смешанных растворов позволит уменьшить риск осадкообразования в камерах концентрирования.

На основе выполненных исследований будут разработаны процессы селективного электродиализного концентрирования электролитов из многоионных растворов с использованием новых бислойных и промышленных ионообменных мембран.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00439,
<https://rscf.ru/project/22-13-00439/>*

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ БИОАКТИВНОСТЬЮ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Макринский К.И.^а, Ключев А.Л.^а, Анисимова Н.Ю.^б, Киселевский М.В.^б

^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
e-mail: kirmak1999@gmail.com*

^б*ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России;
Россия 115478 Москва, Каширское шоссе, 24*

Металлы являются распространенным материалом для изготовления медицинских изделий. Титановые сплавы часто используют в стоматологии как основу зубных имплантов, в челюстно-лицевой хирургии для замещения костных дефектов и т. д.

Металлические сплавы для ряда медицинских задач предлагают необходимые механические характеристики и стабильность. Однако металлы обладают ограничениями в вариантах химической модификации поверхности для управления биоактивностью. Например, для внесения функциональных групп на поверхность титана требуется трудоемкая многостадийная химическая технология, использующая токсичные прекурсоры и растворители. Альтернативным способом модификации поверхности металлических изделий является электрохимическое осаждение гидрогелей. Использование данного метода позволяет одностадийно покрывать биополимерным слоем изделия сложных форм без токсичных реагентов.

В представленной работе приведен обзор методов электрохимического осаждения гидрогелей на основе полисахаридов. А также приведены результаты оригинальных исследований кинетики формирования биополимерного слоя и оценка биоактивности полученных покрытий.

НИЗКОПРОЦЕНТНЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Мальцева Н.В.^{а,б}, Николайчук П.А.^а, Лебедева М.В.,^{а,б}
Приданников М.Д.^{а,б}, Грибов Е.Н.^{а,б}, Чесноков В.В.^б, Козлов Д.В.^а**

^а Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

^б Институт Катализа СО РАН,
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева 5

Электрохимическое получение H_2O_2 путём $2-e^-$ восстановления кислорода (РВК) является одним из перспективных методов производства растворов H_2O_2 различной концентрации непосредственно на месте потенциального применения. В последнее время одноатомные катализаторы (ОАК) используют в различных каталитических процессах из-за их высокой каталитической активности в связи с содержанием большого количества активных центров. В качестве ОАК используют неблагородные металлы (Со и др.), что является экономически выгодным, однако отсутствует глубокое понимание механизма работы ОАК, особенно взаимосвязей между структурой и свойствами катализатора в целевой реакции.

В работе было проведено исследование ОАК с содержанием кобальта 0,5-3масс.% в РВК. Катализаторы были приготовлены методом пропитки из нитрата кобальта. В качестве носителей использовали N- и В-графен, полученные темплатным методом с последующей термической обработкой. Получены значения кинетического тока и электрохимически активной поверхности. Установлено, что на полученных катализаторах РВК идёт по $2-e^-$ пути. Фарадеевскую эффективность, выход и скорость накопления H_2O_2 определяли в Н-ячейке с газодиффузионным электродом в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. Комплексное исследование набором физико-химических методов (EXAFS, HAADF STEM, РФЭС и др.) позволило определить состав и структуру АЦ в катализаторе и связать влияние этих параметров с его активностью и селективностью в РВК.

Проведено исследование эффективности процесса электрохимического окисления этиленгликоля с использованием *in situ* синтезированного H_2O_2 на ОАК с добавками реактива Фентона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета, проект № FSUS-2022-0022.

ОБРАТНЫЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Маслова В.В., Эгембердиев М.Р., Равичев Л.В., Ильина С.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9*

Использование невозобновляемых источников энергии приводит к необходимости поиска альтернативных решений, одним из которых может стать технология обратного электродиализа, основанная на прокачивании пресных и соленых потоков через каналы, образуемые поочередно расположенными мембранами двух видов.¹ В качестве потоков могут выступать жидкости различной природы. Нами получены экспериментальные данные для установки обратного электродиализатора с потоками разной солености. Максимальная мощность во всех случаях наблюдается при отношении солесодержаний от 15 до 25 раз.²

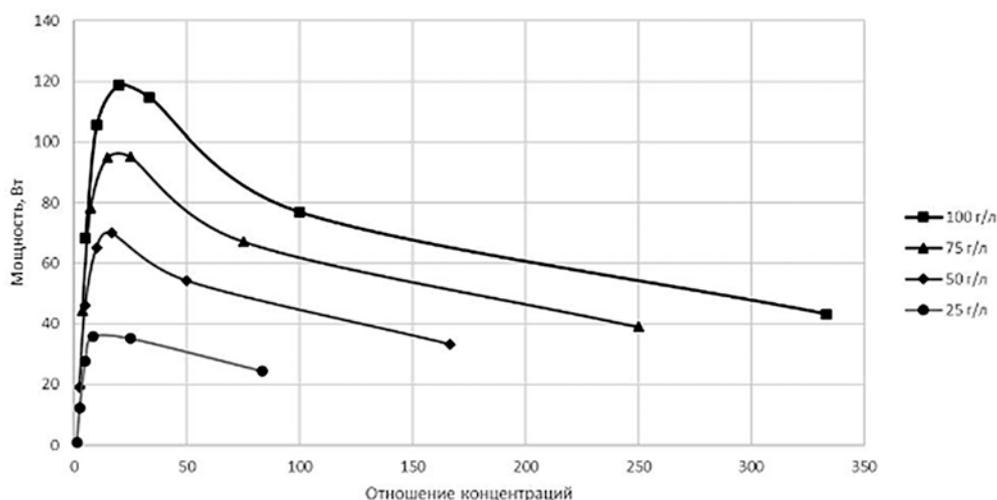


Рисунок 1. Зависимость получаемой мощности от отношения солесодержаний раствора при различных солесодержаниях более концентрированного раствора²

Устойчивость мембран в широком диапазоне рН позволяет использовать так же потоки кислоты и щелочи, тем самым допускает применение на различных химических производствах, в том числе металлургические комбинаты, нефтеперерабатывающие заводы, предприятия пищевой и косметической промышленности. Однако следует отметить, что сфера применения расширяется и предприятиями сельскохозяйственного производства, на которых вырабатывается большое количество потоков, удовлетворяющих требованиям процесса.

Литература

1. Nazemi. A. Quarterly Journal of Energy Policy and Planning Research, 2019, 5, 227.
2. Быков В.И., Ильина С.И., Равичев Л.В., Логинов В.Я., Титов А.А. Успехи в химии и химической технологии, 2022, 36, 259.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

**Низамеева Г.Р.^{а,б}, Лебедева Э.М.^{а,б}, Низамеев И.Р.^{а,б},
Князева И.Р.^а, Бурилов А.Р.^а, Кадиров М.К.^{а,б}**

^а*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Арбузова 8,
e-mail: guliya.riv@gmail.com*

^б*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68*

В настоящее время важным является поиск альтернативных источников энергии, в том числе электрохимических. Интересным направлением является выделение энергии водорода, а также энергии солнца. Важным конструкционным элементом таких устройств выделения энергии являются функциональные электроды, которые обладают высокой удельной активной поверхностью и поперечной электропроводностью. При создании таких электродов важно уделять внимание удельной каталитической поверхности верхнего слоя и способности эффективной передачи заряда в приповерхностном слое.¹ В работе рассматривается модификация электродов для ряда задач альтернативных электрохимических источников энергии электрохимическим осаждением из жидкой фазы. Модификация осуществляется электрохимическим осаждением ориентированных металлических сетей с высокоразвитой поверхностью и высокой электропроводностью, которая достигается за счет высокой анизотропии сети нанопроводов на поверхности электрода. Для получения высокой однородности нанесенного слоя сети используется осаждение из супрамолекулярных систем металл + каликсарен.

В работе изучен целый ряд комплексов Металл (Fe, Ni, Co) – каликсарен, для каждого определены электрохимические потенциалы восстановления и длительность осаждения. Например, для комплекса каликсарен + CoCl₂ установлено, что при потенциале –1.7 В (отн. AgAgCl) электрод модифицируется системой ориентированных сетей нановолокон с включениями отдельных частиц с размерами от 70 нм до 350 нм. Сети представлены волокнами с поперечным размером 70–90 нм и длиной порядка нескольких десятков микрометров. Высота волокон составляет 3–5 нм.

Литература

1. Hussain M., Nisar A., Qian L., Karim S., Khan M., Liu Y., Sun H., Ahmad M. *Nanotechnology*, 2021. **32**, 205501.

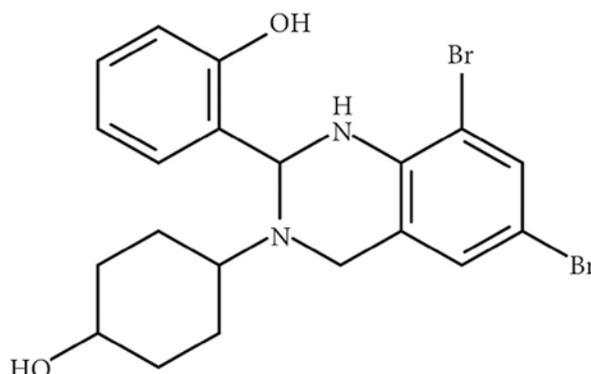
ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА 2-(6,8-ДИБРОМО-3-(4-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНАЗОЛИН-2-ИЛ)ФЕНОЛА ПРОТИВ КОРРОЗИИ СТАЛИ СТ3 В КИСЛЫХ СРЕДАХ

**Николайчук П.А.^а, Терёшкина А.А.^а, Шаров А.В.^а, Бирюков А.И.^б,
Бурмистров Л.О.^б, Амелина Н.С.^б**

^а ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет»,
640002, Курган, Советская 63/4,
e-mail: pra@csu.ru

^б ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
454001, Челябинск, Братьев Кашириных, 129

Синтезировано производное гидрохлорида амброксола и салицилового альдегида, а именно, 2-(6,8-дибро-мо-3-(4-гидроксициклогексил)-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-ил)фенол, его структура подтверждена методами спектроскопии УФ, ИК, КР и ¹H ЯМР.



Полученное соединение испытано в качестве ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах 0,5 М соляной и 0,5 М серной кислот с различными добавками ингибитора в пределах от 4 до 400 мг/л. Исследования включали в себя измерения потери массы образцов, измерения коррозионного потенциала, потенциодинамическую поляризацию с определением поляризационного сопротивления, коэффициентов в уравнении Тафеля, и коррозионной плотности тока, а также запись спектров электрохимического импеданса. Показано, что скорость коррозии уменьшается вплоть до 85%. Сорбция соединения на поверхности стали описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, а природа адсорбции физическая, и связана с электростатическими взаимодействиями. Также изучена хелатирующая активность соединения по отношению к ионам двух- и трёхвалентного железа.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, регистрационный номер проекта 1023041400091-5-3.2.10;2.4.2.

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ P2-ТИПА: ПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Новикова С.А., Ярославцев А.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей
и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский просп., 31,
e-mail: novikova@igic.ras.ru*

Литий-ионные аккумуляторы получили широкое распространение в качестве источников энергии для электронных устройств. Однако содержание лития в земной коре невелико и он относится к рассеянным элементам, что ограничивает возможность его применения для удовлетворения быстрорастущего спроса на устройства для хранения энергии. Использование соединений существенно более распространенного и дешевого натрия может способствовать решению этой проблемы. Перспективными катодными материалами для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) являются слоистые оксиды $\text{Na}_x\text{M}'\text{M}''\text{O}_2$, где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Cr}$ и др.

Катодный материал состава $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ был получен соосаждением карбонатов с последующей твердофазной реакцией. $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ кристаллизуется в слоистой гексагональной структуре P2 – типа (простр. гр. P63/mmc), состоит из сферических агломератов размером ~1–3 мкм, сформированных из первичных частиц пластинчатой формы. Показано, что частицы имеют наименьший размер в направлении кристаллографической оси «с». Значение ионной проводимости $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ составило $1.8 \cdot 10^{-4}$ и $1.3 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре при измерении перпендикулярно и параллельно оси прессования, соответственно, с энергией активации ~21 кДж/моль. Рассчитанные по уравнению Нернста-Эйнштейна коэффициенты диффузии катионов натрия (D_{Na^+}) составили величины порядка $\sim 10^{-9}$ см²/с. Разрядная емкость $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ в режиме работы катода натрий-ионного аккумулятора составила 160 мАч/г и 86 мАч/г в диапазоне потенциалов 1.5–4.0 В и 2.3–4.0 В, соответственно (20 мА/г). Показано, что $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ стабилен при циклировании в диапазоне потенциалов 2.3–4.0 В и может использоваться в качестве катода натрий-ионного аккумулятора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{POLY}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSALEN})]_n$ И АНАЛИЗ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Новоселова Ю.В., Лукьянов Д.А., Конев А.С., Левин О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, Россия,
e-mail: julivit.n@gmail.com*

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). В работе будут представлены разработка и оптимизация синтетических подходов и технологических процессов нанесения полимеров на проводящие подложки, с последующей проверкой электрохимических свойств полученных покрытий.

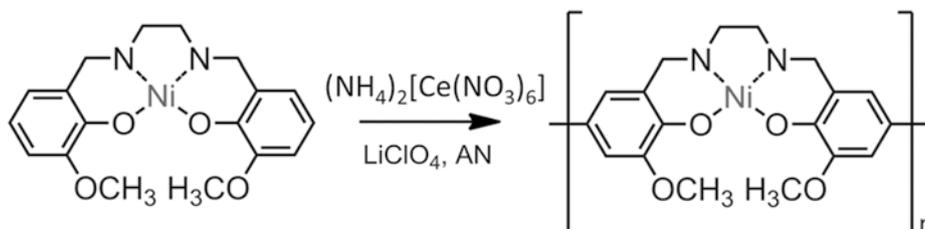


Рисунок 1. Синтез $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]_n$ методом химической полимеризации

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 РФФ, проект 22-43-04414.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Паньшин Е.В., Ковшутин А.С., Бурашникова М.М

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012,
e-mail: Akhzirtoayanvip@yandex.ru*

Гибридные суперконденсаторы, которые сочетают электрод двойнослойной емкости с электродом фарадеевского типа, могут объединить соответственно высокую удельную мощность с высокой плотностью энергии. Использование водных растворов в качестве электролита имеет ряд преимуществ по сравнению с суперконденсаторами с органическими электролитами. Недостатком водного электролита для традиционного двойнослойного (симметричного) суперконденсатора является низкое рабочее окно напряжений. Гибридное устройство позволяет расширить рабочее окно напряжений путем изменения перенапряжения разложения воды на фарадеевском электроде. Емкость гибридной ячейки ограничивается емкостью двойнослойного электрода из-за его низкой плотности энергии, поэтому необходим выбор материала двойнослойного электрода, обеспечивающего наилучшие электрохимические характеристики. В качестве двойнослойного электрода используются различные углеродные материалы, в частности углеродные нанотрубки (УНТ). Легирование поверхности УНТ гетероатомами является эффективным методом повышения их удельной емкости.

Цель данного исследования – разработка методики легирования азотом углеродных нанотрубок и исследование электрохимических свойств электродов на основе полученного материала в кислотном и щелочном электролитах.

Легированные азотом углеродные нанотрубки были получены путем карбонизации УНТ, покрытых полианилином, синтезированном путем полимеризации анилина на поверхности нанотрубок.

Для оценки электрохимических характеристик исследуемых электродных материалов использовались метод циклической вольтамперометрии, гальваностатический метод, метод импедансной спектроскопии.

Эксперименты по тестированию электродов с легированными углеродными нанотрубками показали увеличение емкости по сравнению с образцами без азота.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ ПРИ ВЫДЕРЖКЕ В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ

Полунина А.О., Полунин А.В.

Тольяттинский государственный университет,
445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14,
e-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – технология поверхностного модифицирования и антикоррозионной защиты магниевых сплавов. Применение в качестве модификаторов электролита нерастворимых наночастиц (НЧ) позволило повысить свойства формируемых керамических покрытий. Однако достигаемые эффекты, в основном, приводятся для покрытий в исходном состоянии и не отражают свойства материала при длительной эксплуатации.

Целью работы является изучение эволюции структуры оксидных слоев, сформированных ПЭО на сплаве МЛ10 в базовом электролите и в присутствии НЧ BN (4 г/л), при выдержке в 3,5 масс.% NaCl, методами импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации.

Установлено, что НЧ BN повышают сопротивление переноса заряда R_b через внутренний (барьерный) слой покрытия в исходном состоянии в ~1,6 раза, однако через трое суток выдержки в коррозионной среде падает в более чем 5 раз. Степень гетерогенности (n_b) барьерной зоны гибридного покрытия снижается с 0,9 до 0,73, что указывает на развитие коррозионных повреждений. Эффективная сквозная пористость базового слоя после 7 суток выдержки не меняется, а для покрытия с добавкой BN возрастает в ~4 раза. Таким образом, данный модификатор целесообразен для применения только для кратковременной защиты сплава МЛ10.

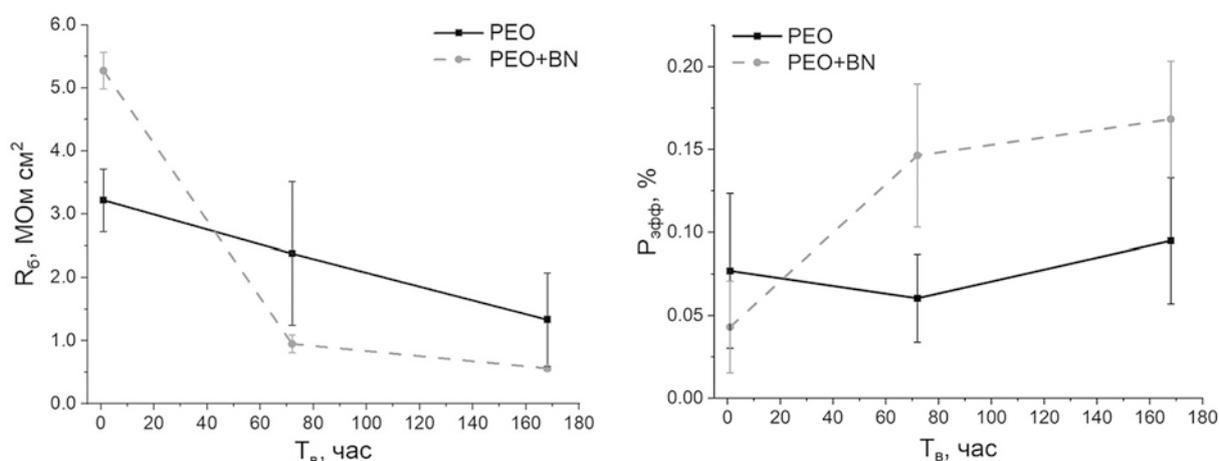


Рисунок 1. Сопротивление переноса заряда через барьерный слой и эффективная сквозная пористость базового слоя и гибридного покрытия с добавкой НЧ BN

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ, проект FEMR-2024-0002.

О ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА ПЕЙКЕРТА К ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЛИТИЙ-ИОННЫМ АККУМУЛЯТОРАМ

**Рудый А.С.^а, Скундин А.М.^а, Мироненко А.А.^а, Наумов В.В.^а,
Курбатов С.В.^а, Мазалецкий Л.А.^а, Смирнова М.А.^а**

^аЯрославский государственный университет имени Демидова, Россия,
150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14,
e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

^бИнститут физической химии и электрохимии имени Фрумкина

Приведены результаты измерения емкости тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) при различных токах заряда. Показано, что зависимость емкости от плотности тока $Q(j)$ подчиняется закону Пейккерта и характеризуется низким значением показателей Пейккерта в области малых токов и высоким значением показателей в области больших токов. Предложена модель ТТЛИА, основанная на балансе дрейфового, диффузионного и электронного токов. Модель хорошо аппроксимирует экспериментальные результаты, удовлетворяет закону Пейккерта и позволяет качественно интерпретировать изменение показателя Пейккерта с ростом плотности тока на основе эффекта насыщения тока заряда.

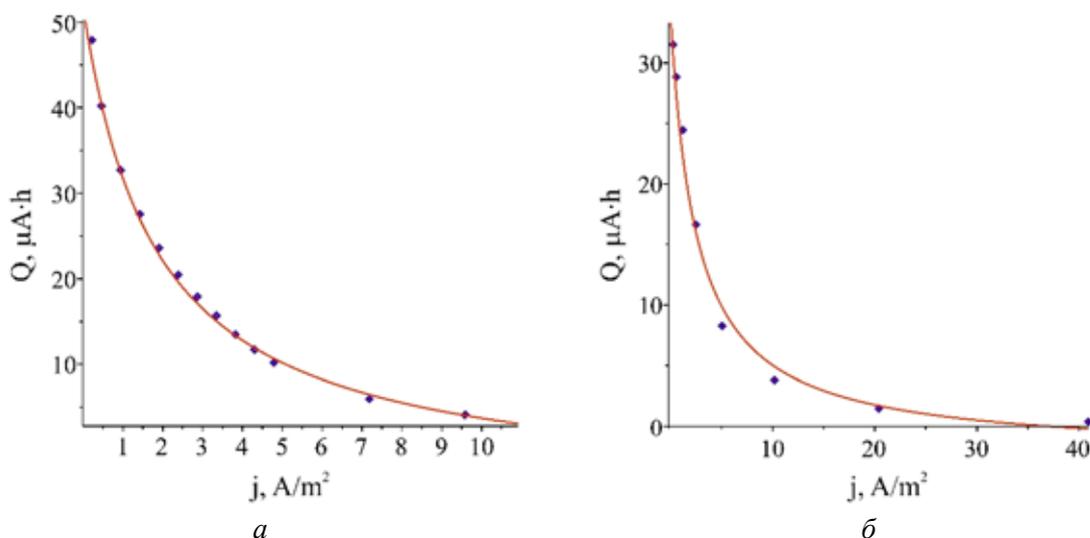


Рисунок 1. Теоретическая (линия) и экспериментальная (ромбы) зависимости $Q(j)$:
(а) $\text{Ti}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{LiPON}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$; (б) $\text{Ti}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{LiPON}|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{Ti}$

Литература

- Skundin, A.; Kulova, T.; Rudy, A.; Mironenko, A. All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics, CRC Press: ISBN 9780367086824.
- Rudy A.S., Skundin A.M., Mironenko A.A., Naumov V.V. Batteries 2023, 9, 370.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, FENZ-2024-0005.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА ГРАФЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Савин В.С.^{1,2}, Иноземцева А.И.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, 119991, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, 119991, Россия,
e-mail: s.v.s.alch@gmail.com

Графен – двумерный кристалл из sp^2 -гибридизованных атомов углерода – представляет большой интерес для различных электрохимических приложений, благодаря широкому окну электрохимической стабильности и рекордно малой толщине. Одним из важнейших электрохимических свойств графена является скорость переноса электрона на электроактивный реагент. В зависимости от кинетического режима, на нее может влиять как природа реагента, так и электронная структура графена и его подложки. Однако, вопрос о кинетическом режиме переноса электрона на графене и графите и влиянии на него различных условий на данный момент остается спорным.^{1,2}

В данной работе мы установили, какой кинетический режим переноса электрона реализуется на графене для некоторых внешнесферных электрохимических систем (ферроцен, декаметилферроцен, TEMPO, ферроин) в водной и апротонной средах. Для этого из данных циклической вольтамперометрии были определены стандартные гетерогенные константы скорости переноса электрона на образцах графена, стеклоуглерода и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) методом Николсона,³ и их сравнение между собой позволило сделать вывод о кинетическом режиме. Анализ полученных данных показал, что для ферроцена и TEMPO константа скорости переноса электрона на графене на порядок ниже, чем на стеклоуглероде и ВОПГ, т. е. реализуется неадиабатический режим переноса электрона. Для декаметилферроцена, напротив, константа скорости практически не зависит от материала электрода, что свидетельствует об адиабатическом режиме.

Литература

1. R. Nissim, C. Batchelor-McAuley, M.C. Henstridge, R.G. Compton, Electrode kinetics at carbon electrodes and the density of electronic states, Chem Commun. 48 (2012) 3294–3296.
2. N.B. Luque, W. Schmickler, Are the reactions of quinones on graphite adiabatic?, Electrochim Acta. 88 (2013) 892–894.
3. R.S. Nicholson, Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics., Anal. Chem. 37 (1965) 1351–1355.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА НИКЕЛЕВЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

**Соловьев Е.А.^{а,б}, Эндерс П.Я.^{а,б}, Султанов Т.П.^{а,б}, Кадиров М.К.^{а,б},
Минзанова С.Т.^{а,б}, Холин К.В.^{а,б}**

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8,
e-mail: evgeniy.solovlev.anatolevich@mail.ru

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68

В настоящее время существует несколько способов получения наночастиц никеля на поверхности, одни из самых эффективных это: литография, метод термовакуумного испарения, импульсное лазерное осаждение, электрохимическое осаждение¹. Однако среди всех этих методов стоит отметить электрохимическое осаждение, так как данный способ является более дешевым и простым в использовании.

В данной работе нами был использован комплекс никеля, образованный из соли пектата натрия, где 25% ионов Na было замещено ионами Ni. Комплекс был растворен в водном растворе $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$, после чего был проведен электролиз при потенциале -1.5 В отн. Ag/AgCl в течение 60 мин. Модифицированный электрод был промыт, высушен, после чего исследован на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1).

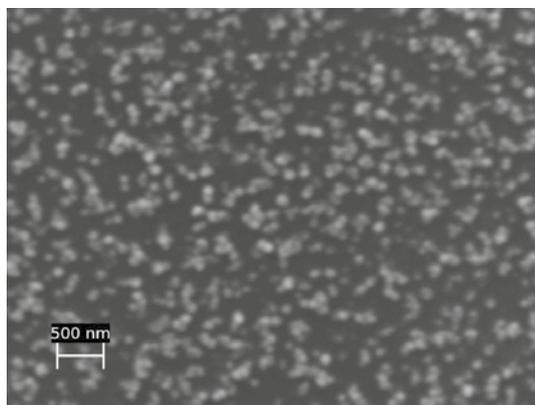


Рисунок 1. Изображение модифицированной поверхности стеклоуглерода

Исследование показало, что на поверхности образовались наночастицы размерами 20–100 нм, средний размер частиц 60 нм.

Литература

1. Kaniukov E.Y., Shumskaya A.E., Kutuzau M.D., Bundyukova V.D., Yakimchuk D.V., Borgekov D.B., Ibragimova M.A., Korolkov I.V., Giniyatova ShG., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **223**, 88–97.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ У ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА В РАСТВОРАХ ДИГИДРОЦИТРАТА И ГИДРОТАРТРАТА НАТРИЯ

Солонченко К.В., Юрченко О.А., Письменская Н.Д.

*Кубанский государственный университет,
350040, Россия, Краснодар, Ставропольская 149,
e-mail: olesia93rus@mail.ru*

Электроконвекция, ЕС, представляется явлением, которое часто упоминают, интерпретируя вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы или обсуждая закономерности переноса амфолитов (фосфатов, цитратов, тартратов) в интенсивных токовых режимах. Закономерности развития ЕС в системах с ионообменными мембранами достаточно подробно изучены применительно к растворам NaCl и других сильных электролитов. Однако влияние природы амфолита и его склонности к генерации H^+ / OH^- ионов в системах с ионообменными мембранами на развитие электроконвекции (ЕС) до сих пор не обсуждалась. Целью работы является изучение влияния развития электроконвекции у поверхности анионообменной мембраны в растворах амфолитов, которые вступают в реакции протонирования-депротонирования.

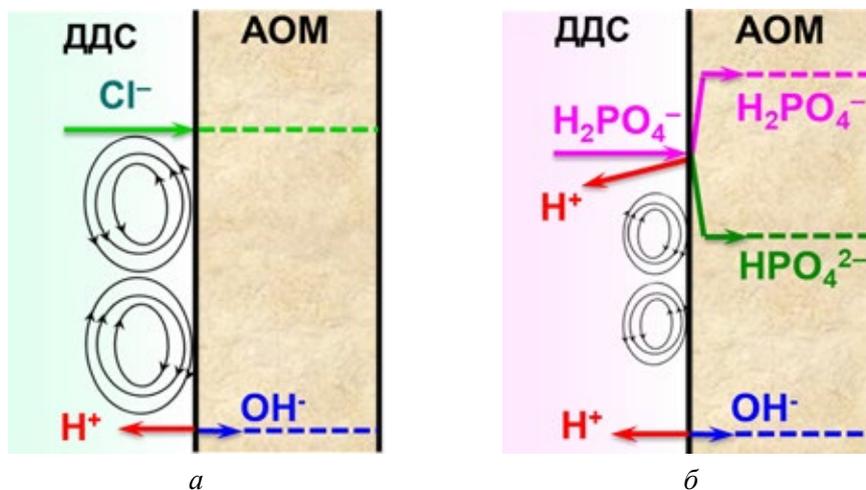


Рисунок 1. Схематичное изображение явлений, развивающихся на границе анионообменная мембрана/обедненный раствор в сверхпредельных токовых режимах для случаев раствора сильного электролита (а) и раствора амфолита (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и КНФ, проект 24-29-20097.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ВОДОРОДНО-БРОМАТНОЙ БАТАРЕИ

Спешилов И.О., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1,
e-mail: vanya-speshilov@ya.ru*

Водородно-броматный химический источник тока (ВБХИТ) обладает высокой теоретической плотностью хранимой энергии (1270 Вт/л) с возможностью получения высокой мощности (1 Вт/см²). Однако на практике существуют ограничения, связанные с растворимостью молекулярного брома, выступающего в качестве редокс-медиатора разрядного процесса. Кроме того, мощность батареи определяется сопротивлением ячейки – в большей мере мембраной и электролитом. Было установлено, что на промежуточных стадиях разряда количество протонов в католите уменьшается, приводя к снижению проводимости (см. рис. 1, а).

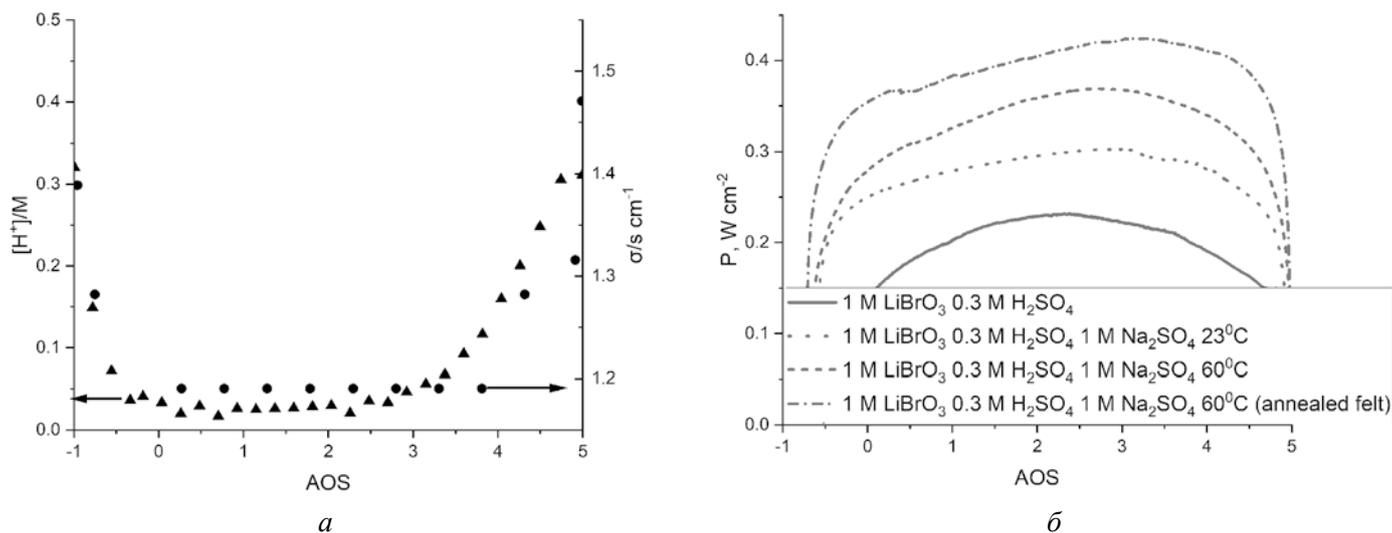


Рисунок 1. (а) Изменение концентрации протонов и проводимости раствора в процессе разряда батареи. (б) Разрядные кривые удельная мощность-AOS при потенциостатическом разряде напряжением $0.5 \cdot \text{НРЦ}$ для электролитов с различным содержанием электропроводных добавок

Для повышения проводимости без добавления кислоты в состав католита были введены электропроводные добавки (Na_2SO_4), которые позволяют достигнуть более высоких значений мощности (см. рис. 1, б). Кроме того, был апробирован подход с повышением температуры электролита и термической обработкой электрода – углеродного войлока.

Введение электропроводных добавок, термообработка электрода и нагрев электролита позволили увеличить мощность ВБХИТ, работающего в режиме непрерывной циркуляции католита, в два раза (до 0.43 Вт/см²).

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

ОБЪЕМНЫЙ И ЗЕРНОГРАНИЧНЫЙ ТРАНСПОРТ ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Старостин Г.Н.^{а,б}, Старостина И.А.^{а,б}, Акопян М.Т.^{а,б}, Медведев Д.А.^{а,б}

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Екатеринбург, ул. Академическая 20,
e-mail: gorgge23@mail.ru

Протонпроводящие керамические материалы широко изучаются в качестве альтернативы классическим кислородпроводящим электролитам для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Пониженные температуры работы таких устройств упрощают подбор термически-совместимых материалов и благоприятно сказываются на сроке службе ТОТЭ.

В данной работе исследован объемный и зернограничный транспорт перспективного протонного проводника на основе стannата бария состава $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSY), полученного твердофазным методом при 1500 °С в течение 5 ч с использованием 0,5 масс.% CuO в качестве спекающей добавки. Измерения электропроводности керамического образца проводили в специально сконструированной установке методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в широких диапазонах температур (400–550 °С), парциальных давлениях кислорода (10^{-22} –0,21 атм) и паров воды (10^{-5} –0,03 атм). Обработку результатов проводили с использованием анализа распределения времен релаксации (ДРТ)

На полученных спектрах импеданса симметричной ячейки Ag|BSY|Ag наблюдаются два классических процесса (объемный и зернограничный) наряду с дополнительным процессом, общий вклад которого не превышает 10% от общего сопротивления. Измерения, проведенные не только в окислительных, но и в более восстановительных условиях, позволили определить границы электролитической области для всех трех процессов. Согласно результатам анализа данных ЭИС и ДРТ, увеличение ионной проводимости при увлажнении наблюдается для двух процессов (объемного и дополнительного с энергиями активации $\approx 0,5$ эВ), в то время как проводимость дополнительного процесса не изменяется. Учитывая локализацию спекающих добавок, дополнительные процессы с очень низкими сопротивлениями могут быть отнесены к номинально чистым границам зерен керамики BSY, в то время как низкочастотный процесс с высоким сопротивлением может быть связан с границами зерен, покрытыми низкоплавкой фазой CuO.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ АНИОНОВ ПРИ АДСОРБЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ КУКУРБИТУРИЛОВ

Стенина Е.В., Свиридова Л.Н.

*Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, стр.3, Москва, 119991 Россия,
e-mail: estenina@yandex.ru*

Молекулярные контейнеры тыквообразной формы относительно нового семейства кукурбитурилов (CB_n) обладают уникальными свойствами благодаря способности одновременного комплексообразования с органическими частицами (включение в гидрофобную полость) и с неорганическими катионами (взаимодействие с карбонильными группами порталов). Практически единственный источник сведений об их адсорбционном поведении – цикл наших импедансметрических исследований (зависимости дифференциальной емкости C от потенциала E) для границы модельный Hg-электрод/водные растворы сульфатов ряда щелочных металлов, где установлено существование двух структур адсорбционного слоя, сформированных либо супрамолекулярными катионными комплексами ($q < 0$), либо этими комплексами и свободными молекулами кавитанда ($q > 0$). Задача настоящей работы состояла в выявлении роли адсорбции поверхностно-активных анионов (Cl^- , NO_3^-) в этих процессах. Установлено, что присутствие в системе этих анионов приводит к резкому сужению (~400 мВ) области адсорбции катионных комплексов и снижению эффектов влияния концентрации CB_n и времени на адсорбционные процессы. Существенным отличием от систем, не содержащих поверхностно-активные анионы, является также формирование в области небольших отрицательных потенциалов ($E = 0 \dots -0.3$ В отн. Ag/AgCl) некоторых устойчивых структур адсорбционного слоя, что выражается в появлении характерных участков с практически постоянным значением C , которое значительно превышает отвечающее адсорбции катионных комплексов при $q < 0$. Эти эффекты объяснены адсорбцией супрамолекулярных катионных комплексов на слое адсорбированных поверхностно-активных анионов. Близкие эффекты втягивания неорганических катионов в слой адсорбированных на электроде анионов Cl^- и NO_3^- описаны в литературе. При предельно положительных потенциалах ($E > 0$), где адсорбция катионных комплексов невозможна, наблюдается резкое изменение характера зависимостей $C-E$, что вероятно обусловлено адсорбцией свободных молекул кавитанда.

Работа выполнена в рамках Программы Развития МГУ имени М.В. Ломоносова № ААА-А21-121011590088-4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НЕОДИМА ИЗ СПЛАВА NdFeB В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Стулов Ю.В., Гладин Р.Н., Попова А.В., Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра Российской Академии Наук,
189209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: iu.stulov@ksc.ru*

Неодимовые магниты, изготовленные из сплава NdFeB, широко используются в самых разных областях современной техники. На данный момент отсутствуют технологии, направленные на переработку вышедших из эксплуатации электронных устройств, содержащих магниты на основе NdFeB. Технология, основанная на извлечении неодима из сплава NdFeB в расплавах хлоридов щелочных металлов, была бы перспективной для получения неодима из вторичных источников.

Для исследования процессов взаимодействия сплава NdFeB с солевыми расплавами использовались расплавы NaCl-KCl-CoCl₂ с содержанием хлорида кобальта 4.75, 7.75 и 10.50 мас.%. В качестве образцов сплава NdFeB использовались неодимовые магниты с составом 79 мас.% Fe, 29 мас.% Nd и 1 мас.% В. Для перевода неодима в расплав использовался подход, основанный на взаимодействии сплава NdFeB с солями более электроположительных металлов. Изучено взаимодействие расплавов, содержащих хлорид кобальта со сплавом NdFeB. Термодинамические расчеты показали, что процесс выгодно вести при более низких температурах для увеличения извлечения неодима в расплав. Показано, что процесс выщелачивания неодима из NdFeB протекает в два этапа, на первом CoCl₂ выщелачивает Nd, Fe и В в расплав, а на втором этапе, когда кобальт отсутствует в расплаве, выщелачивание протекает за счет железа. При этом расплав самопроизвольно очищается от железа (рис. 1).

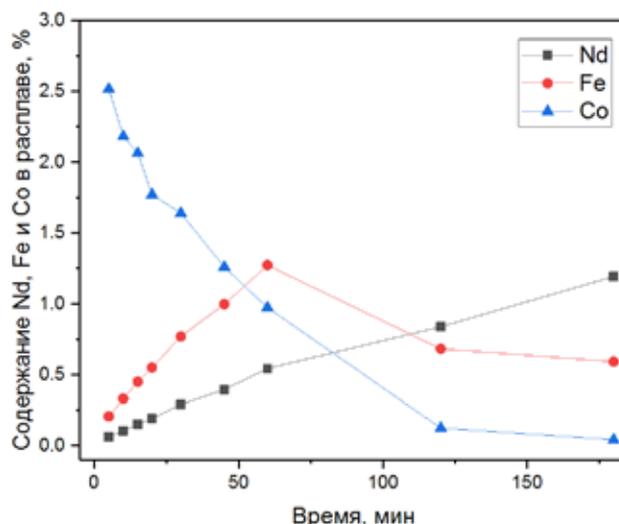


Рисунок 1. Изменение содержания Nd, Fe и Co в системе NaCl-KCl-CoCl₂-NdFeB от времени, начальное содержание Co в расплаве 7.70 мас.%

БЛОКИРОВАНИЕ НЕЖЕЛАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ КАК СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ ТОТЭ-Н⁺ НА ОСНОВЕ Pr₂NiO_{4+δ}

Тарутин А.П.^{а,б}, Тарутина Л.Р.^{а,б}, Медведев Д.А.^{а,б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,
620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20,
e-mail: artjomtarurin@yandex.ru

^бУральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы на основе Pr₂NiO_{4+δ} рассматриваются как перспективные электродные материалы для протонпроводящих электрохимических устройств. Однако наличие химического взаимодействия Pr₂NiO_{4+δ} с оксидами на основе Ba(Ce,Zr)O₃ при рабочих температурах ТОТЭ-Н⁺ препятствует их применению в качестве воздушных электродов. Одним из перспективных методов решения этой проблемы является снижение разницы в концентрации бария между этими фазами, благодаря предварительному замещению в никелитах части празеодима на барий.

Целью данной работы является улучшение функциональных свойств материалов на основе Ва-допированного Pr₂NiO_{4+δ} как воздушных электродов ТОТЭ-Н⁺. Порошки составов Pr_{2-x}Ba_xNiO_{4+δ} (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Для синтезированных материалов получены данные о таких свойствах, как кристаллическая структура (РФА и ВТ РФА) абсолютное содержание кислорода (термогравиметрия), ТКЛР (дилатометрия), общая проводимость (4-х зондовый метод), поляризационное сопротивление (электрохимическая импедансная спектроскопия), кислородная проводимость (метод натекания кислорода). Было исследовано химическое взаимодействие с оксидами на основе Ba(Ce,Zr)O₃. На основе оптимального состава изготовлена обратимая электрохимическая ячейка.

В ходе выполнения работы установлено, что благодаря акцепторному эффекту, допирование барием способствует увеличению общей проводимости материалов до 125 См/см при 700 °С для x=0.3. Помимо этого, наблюдалось небольшое снижение значений ТКЛР для образцов x=0.1 и 0.2 (12.7 и 12.6·10⁻⁶ К⁻¹ соответственно). Установлено, что допирование приводит к снижению нежелательного фазообразования при отжигах смеси электролит/электрод. Добавление бария приводит к снижению поляризационных сопротивлений симметричных ячеек, до ~0.17 Ом/см² для образцов x=0.2 и 0.3 при 700 °С. Была аттестована обратимая электрохимическая ячейка. Получены значения удельной мощности ~430 мВт см⁻² в режиме ТОТЭ и потока водорода ~5 мл мин⁻¹ см⁻² в режиме ТОЭ при 750 °С.

АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМЕШАННЫХ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ПРОТОННО- КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Тарутина Л.Р.^{а,б}, Тарутин А.П.^{а,б}, Старостина И.А.^{а,б},
Вдовин Г.К.^а, Медведев Д.А.^{а,б}**

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20,
e-mail: l.r.tarutina@ihite.ru

^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Современные проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды и глобальным потеплением, привлекают большое внимание к альтернативным источникам энергии. Одними из таких источников являются твердооксидные топливные элементы – эффективные устройства для преобразования химической энергии топлива в электрическую. Смешанные ионно-электронные проводники являются перспективными материалами для воздушных электродов протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ) или кислородпроницаемых мембран. В данной работе были изучены различные аспекты химической стабильности сложнооксидных материалов на основе $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) со смешанной ионно-электронной проводимостью, включая их взаимодействие с другими функциональными материалами (протонпроводящим электролитом на основе $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) и газовыми компонентами (H_2O , CO_2 и H_2).

Методом высокотемпературного рентгенофазового анализа было обнаружено отсутствие фазовых переходов у исследуемых материалов и увеличение объема их элементарной ячейки за счет реализации термического расширения. Исследования химической совместимости показали отсутствие химического взаимодействия между материалами электрода и электролита даже при температуре 1200 °С, что значительно выше рабочих температур (600–800 °С) для ПКТЭ. Выдержка $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в различных атмосферах при 1100 °С в течение 10 ч привела к образованию примесных фаз, однако их крайне малое количество свидетельствует о том, что они могут не образовываться в рабочих условиях ПКТЭ. Таким образом, можно предположить, что исследованные материалы могут быть хорошими кандидатами для различных электрохимических приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов № СП- 210.2022.1.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ВЫЗВАННЫЕ ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ ОТ ДОНОРА К АКЦЕПТОРУ

Ташкин В.Ю.^а, Зыкова Д.Д.^{а,б}, Поздеева Л.Е.^в, Соколов В.С.^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский Проспект 31 к. 4,
e-mail: vse_tash@mail.ru

^бМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9

^вМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

Согласно многочисленным исследованиям, протоны на поверхности мембраны отделены от объема раствора высоким потенциальным барьером, который можно изучать на БЛМ с адсорбированными на одной ее стороне фотоактивируемыми донорами H^+ (caged- H^+). При помощи электрических измерений методом компенсации внутримембранного поля изучали кинетику выделения протонов из caged- H^+ на поверхности мембраны и их уравнивания с водным раствором¹. Величина изменения потенциала определялась зависимостью поверхностного заряда липидов от pH, которая была заметной только при pH выше 7. Для увеличения чувствительности, в настоящей работе регистрировали изменения потенциала с датчиками протонов – стириловыми красителями RH-421 или di-4-ANEPPS, которые создают на БЛМ дипольный потенциал, зависящий от pH. Исследования проводили с 2 анионными caged- H^+ – 2-метокси-5-нитрофенилсульфатом (MNPS) или пиранином. При освещении БЛМ с адсорбированными на ней caged- H^+ и красителями потенциал, вызванный их адсорбцией, исчезал, а после выключения света – восстанавливался. Скорость исчезновения потенциала возрастала при увеличении интенсивности освещения и понижении pH. Исчезновение потенциала вызывается не окислением молекул красителей АФК, что показали контрольные опыты в бескислородной среде. Наиболее вероятной причиной изменения потенциала является перенос протонов на БЛМ от caged- H^+ к молекулам красителей, что вызывает их протонирование и десорбцию с БЛМ.

Литература

1. Sokolov, V.S., Tashkin, V.Yu., Zykova, D.D., Kharitonova, Yu.V., Galimzyanov, T.R., Batishchev, O.V. *Membranes*, 2023, **13**, 722.

Работа поддержана фондом РФФ, проект 23-24-00571.

ХИРАЛЬНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА Ni(II)

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

*Уфимский университет науки и технологий,
450076, Уфа, Заки Валиди 32,
e-mail: TeresUB@yandex.ru*

Главными критериями при создании энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭС) являются стабильность, доступность, экспрессность и надежность распознавания энантиомеров. Повышение этих характеристик обеспечивается различными хиральными селекторами¹⁻². Среди них можно выделить комплексные соединения переходных металлов с хиральными лигандами, позволяющие увеличить селективность и прочие характеристики ЭС при низкой себестоимости³.

Нами был предложен сенсор на основе пастового электрода CarboBlackC, модифицированный комплексным соединением никеля (II) (ПЭ/(S)-BPB-Gly-Ni(II)). С использованием метода квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ) было установлено, что сенсор проявляет селективность к энантиомерам атенолола (Атн) ($i_{p1}/i_{p2} = 1.60$ и $\Delta E_p = 20$ мВ). Разработанный сенсор способен определять концентрации энантиомеров Атн в линейном диапазоне 100–1000 мкМ с пределами обнаружения (LOD) 4.51 и 2.76 мкМ для S- и R-Атн соответственно. Сенсор ПЭ/(S)-BPB-Gly-Ni(II) проявляет большую чувствительность к S-Атн (11.72). Предложенный сенсор был успешно апробирован для определения энантиомеров Атн в тестовых растворах и в биологических жидкостях. Во всех случаях концентрации исследуемых растворов были определены с высокой точностью и хорошей воспроизводимостью – S_r не превышало 4.1%. Для оценки возможности использования предложенного сенсора в аналитических целях изучали мешающее влияние со стороны присутствующих в лекарственных формах в различных сочетаниях и концентрациях вспомогательных веществ (тальк, крахмал, лактоза, стеарат кальция, сахароза) на правильность определения S- и R-Атн. Во всех случаях значения «найдено» соответствует значениям «введено», при этом S_r колеблется в пределах 0.6–3.4% во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Литература

1. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. *Chirality*, 2022, **34**, 1472.
2. Maistrenko V.N., Zilberg R.A. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, **75**, 1514.
3. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. *Inorganics*, 2022, **10**, 117.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00340.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА CO(III) И CARBOBLACKS

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

*Уфимский университет науки и технологий,
450076, Уфа, Заки Валиди 32,
e-mail: TeresUB@yandex.ru*

Способность к энантиоселективному распознаванию в вольтамперометрических сенсорах обеспечивается различными хиральными материалами – селекторами¹⁻². Комплексы переходных металлов с хиральными лигандами имеют все необходимые характеристики хиральных селекторов (достоверность распознавания энантиомеров, воспроизводимость, устойчивость, доступность и простоту изготовления сенсоров), поэтому являются востребованными при разработке энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС)³.

В данном исследовании мы разработали ЭВС на основе пастового электрода CarboBlackC, модифицированного хиральным октаэдрическим комплексом кобальта(III) ($\Lambda(R,R)$ -Co-Cl@CBPE). Разработанный ЭВС, селективно распознаёт L- и D-триптофан (Trp), при этом достигается разность потенциалов окисления (ΔE_p) 35 мВ и коэффициент энантиоселективности (i_{p1}/i_{p2}) 1.36. Установили, что определяемые концентрации энантиомеров Trp сохраняют свою линейность в интервале 1–500 мкМ со значениями LOD и LOQ 3.30 и 11.03 мкМ для L-Trp и 2.42 и 8.06 мкМ для D-Trp. Установили значения коэффициентов чувствительности для L- и D-Trp – 9.84 и 13.46. Высокие значения ΔE_p и i_{p1}/i_{p2} позволяют проводить определение энантиомеров Trp в их рацемической смеси и смеси с преобладанием одного из энантиомеров. При этом потенциалы пиков линейно смещаются в сторону отрицательных значений, а токи пиков линейно увеличиваются с увеличением содержания D-Trp. Практическое применение разработанного ЭВС проверяли с использованием метода «введено-найдено» для определения энантиомеров Trp в биологических жидкостях и таблетированных формах БАДов. Относительное стандартное отклонение в моче не превысило 5.1%, в плазме 5.4%, а в таблетированных формах 4.2%.

Литература

1. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. *Chirality*, 2022, **34**, 1472.
2. Maistrenko V.N., Zilberg R.A. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, **75**, 1514.
3. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. *Inorganics*, 2022, **10**, 117.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00340.

ПРОГНОЗ УДЕЛЬНОЙ ЁМКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПУТЕЙ ДИФфуЗИИ ИОНОВ ПО ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Ушаков А.В., Рыбаков К.С., Хрыкина А.В., Гамаюнова И.М.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83,
e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Разработка электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов требует сочетания теоретических и экспериментальных методов.

Мы сравниваем результаты определения энергий активации диффузии ионов лития в материалах, полученные нами расчётами в рамках теории функционала плотности (DFT), с экспериментальными результатами электрохимических методов, такие как циклическая вольтамперометрия и гальваностатические и потенциостатические импульсы. В результате, например, для LiCoVO_4 мы предполагаем, что ограничение практически реализуемой ёмкости материала обусловлено его структурными ограничениями, которые приводят к невозможности вовлечения всех ионов лития в токообразующий процесс (иллюстрация на рис. 1)¹. Эта причина фиксируется результатами моделирования, но не выявляется результатами эксперимента.

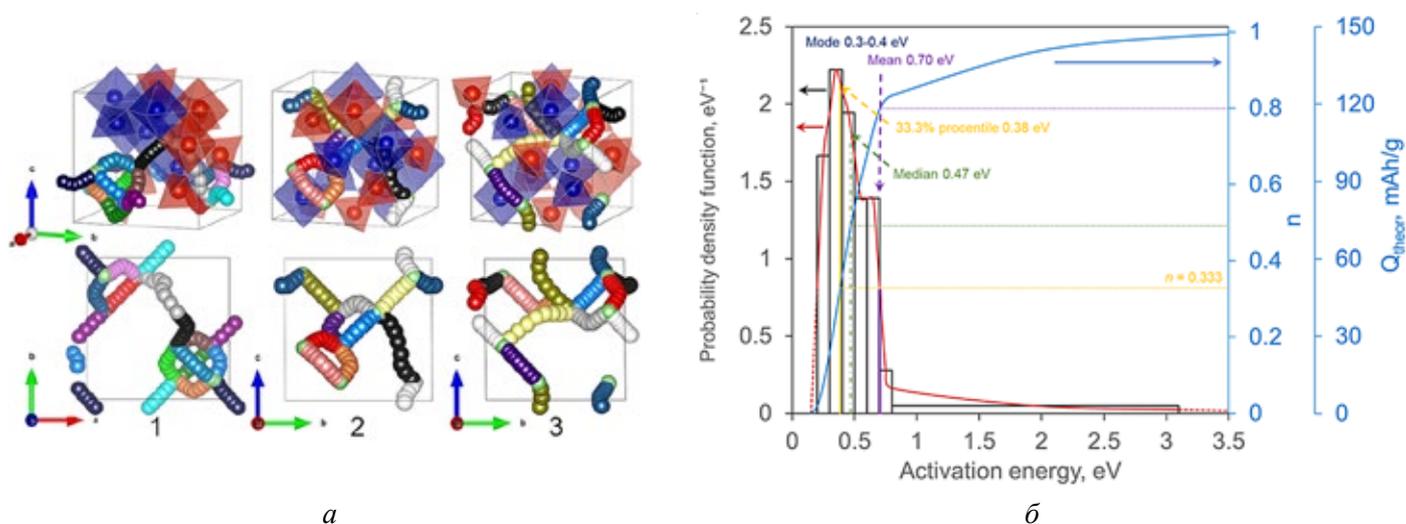


Рисунок 1. Иллюстрация возможных путей диффузии ионов лития в LiCoVO_4 (а) и их распределение по энергии активации с предсказанием удельной ёмкости на основе этого распределения (б)¹

Литература

1. Rybakov K.S, Ushakov A.V, Kabanov A.A. *Processes*, 2023; **11**(5), article no. 1427. <https://doi.org/10.3390/pr11051427>

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-10091.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ В ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Ляпишев К.М., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Иванченко А.В.

*Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
e-mail: k.m.lyapishev@gmail.com*

Для увеличения протонной проводимости и механической прочности перфторированных мембран их модифицируют гидрофильными частицами. Однако это может привести к увеличению нежелательного процесса кроссовера водорода при их работе в водородно-воздушном топливном элементе (ТЭ). Целью данной работы являлось изучение влияния модифицирования мембраны МФ-4СК кислым фосфатом циркония (КФЦ) и инертным фторполимером Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом) на мощностные характеристики водородно-воздушного ТЭ. Оценка газопроницаемости мембран проводилась на основании фиксирования тока кроссовера водорода методами циклической вольтамперометрии и ступенчатого изменения потенциала¹.

Установлено, что количество инертного полимера в Ф-26 мембране МФ-4СК не должно превышать 10%. Это приводит к снижению тока кроссовера водорода и позволяет получить прирост максимальной удельной мощности на 15%. При модифицировании мембраны КФЦ происходит увеличение ее газопроницаемости по сравнению с исходной мембраной такой же толщины. Однако при этом происходит увеличение производительности благодаря более высокой электропроводности мембраны при пониженной влажности, что преобладает над негативным фактором увеличения газопроницаемости мембраны². Оптимальное содержание КФЦ в мембране составляет 6%, при этом удельная мощность повышается почти на 30% по сравнению с мембраной без модификатора, а ток кроссовера водорода минимальный. Наибольший интерес представляют собой образцы, содержащие одновременно инертный фторполимер и КФЦ и сочетающие достоинства обоих модификаторов.

Литература

1. Li, S.; Wei, X.; Dai, H.; Yuan, H.; Ming, P. *iScience*, 2022, **25**, 103576-103595.
2. Ляпишев К.М., Останин Е.Г., Иванченко А.В., Кононенко Н.А. *Электрохимия-2023: всерос. конф. по электрохимии с международным участием*, 2023, Москва, 397.

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

ПРОВОДЯЩИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ МФ-4СК В ПРОЦЕССЕ ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

Фалина И.В., Лоза Ю.С., Лоза Н.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
e-mail: irina_falina@mail.ru

Для сохранения высоких значений протонной проводимости перфторированной мембраны при ее работе в качестве полимерного электролита в водородно-воздушном топливном элементе, в ее состав вводят неорганические гидрофильные или протон проводящие соединения. При модифицировании *in situ* полимер обрабатывают водно-органическими смесями для увеличения порового пространства для интеркаляции допанта.

Целью данной работы было исследование физико-химических и транспортных свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», С.-Петербург, Россия) в процессе ее модифицирования КФЦ.

Модифицирование КФЦ проводилось *in situ* методом насыщения мембраны раствором прокурора (цирконил хлорида) с последующим осаждением при обработке фосфорной кислотой. Перед модифицированием мембрана была обработана водно-спиртовой смесью при нагревании. Изучены диффузионная проницаемость и удельная электропроводность мембран после обработки в рабочих растворах и после осаждения допанта. Обработка рабочими растворами приводит к существенному увеличению транспортных свойств мембраны, значения которых после осаждения допанта уменьшается, однако имеет более высокие значения по сравнению с мембраной без обработки. Обнаруженный эффект обусловлен возрастанием доли внутреннего равновесного раствора в мембране после водно-спиртовой обработки, что также приводит к росту проводимости гелевой фазы из-за увеличения подвижности противоионов в ней. Данные эффекты подтверждаются увеличением толщины и влагосодержания мембран после выдерживания образцов в водно-спиртовой смеси, которые несколько уменьшаются после осаждения КФЦ. Вделан вывод о ключевом влиянии операции обработки рабочими растворами при нагревании при модифицировании перфторированной мембраны *in situ*, а не введение допанта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ В ЩЕЛОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Филиппов В.Л., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, к. 4,
e-mail: rudnev@phychе.ac.ru*

В последние годы возрос интерес к материалам на основе меди из-за ее каталитической активности в реакциях электровосстановления нитрат-анионов до аммиака и CO_2 до C_1 - C_3 углеводородов и спиртов.¹ Интенсивно исследуется влияние структуры Cu катализаторов на их активность при электровосстановлении CO_2 и на селективность процесса. Ранее Хори и соавторы, применив монокристаллические электроды Cu(hkl) с четко структурированными поверхностями, продемонстрировали структурную чувствительность реакции восстановления CO_2 .² Рациональный дизайн дисперсных Cu катализаторов может быть основан на вольтамперометрической характеристике электродов в щелочных растворах. В этих средах вольтамперометрический отклик определяется наличием на поверхности катализатора адсорбционных мест определенной геометрии и позволяет извлечь важную информацию о структуре катализатора. В работе сравниваются вольтамперометрические данные для модельных поверхностей Cu(hkl) и синтезированных нами дисперсных Cu катализаторов (рис. 1). Кроме того, приведены данные по оценке истинной поверхности дисперсных катализаторов на основе величин емкости и по зарядам электросорбции адатомов свинца.

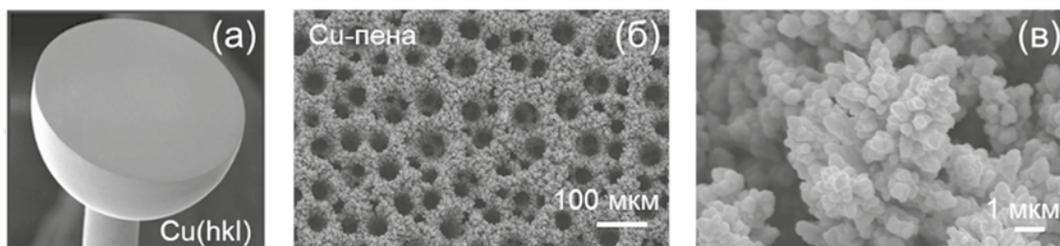


Рисунок 1. СЭМ-изображения (а) электрода Cu(hkl) и (б, в) медной пены

Литература

1. Stephens I.E.L. et al. *J. Phys. Energy*, 2022, 4, 042003.
2. Takahashi I. et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 533, 135–143.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-43-00142, <https://rscf.ru/project/24-43-00142/>.

ПОИСК НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РВК

Харисова К.А., Гладнев С.В., Алексеева Е.В., Левин О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7-9,
e-mail: ksenia.kharisova@mail.ru*

Традиционно используемые катализаторы реакции восстановления кислорода (РВК) на основе металлов платиновой группы, несмотря на высокую эффективность, ограничивают коммерциализацию низкотемпературных топливных элементов из-за своей высокой стоимости и низкой стабильности в щелочных электролитах. Альтернативными материалами для использования в качестве электрокатализаторов РВК являются безметалльные углеродные материалы. Одним из общепринятых подходов к созданию подобных материалов является пиролиз полимерных прекурсоров, содержащих в своей структуре гетероатомы¹.

Линейные гомополимер стирола и его сополимер с 2-винилпиридином получали методом эмульсионной полимеризации в инертной атмосфере, для этого мономеры растворяли в смеси толуола с водой, после чего добавляли в полученную додецилсульфат натрия и персульфат аммония. По окончании реакции полимеры сушили и подвергали пиролизу в атмосфере аргона при температуре 800 °С с получением углеродных материалов. Исследование каталитической активности полученных материалов проводили с помощью метода вращающегося дискового электрода с кольцом. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с платиновым кольцом получали в насыщенном кислороде растворе 0,1 М КОН при скорости развертки потенциала 10 мВ·с⁻¹.

Полученные результаты определения каталитической активности показывают, что наименьшее перенапряжение РВК характерно для катализатора, полученного пиролизом азотсодержащего полимера с винилпиридином – потенциал начала реакции на нем составляет 781 мВ, тогда как на катализаторе из линейного полимера потенциал начала реакции имеет значение 603 мВ относительного обратимого водородного электрода. При этом добавка пиридина повышает селективность катализатора к четырехэлектронному механизму – наблюдается существенное увеличение выделения перекиси в качестве интермедиата реакции.

Литература

1. Cruz-Martínez H. et al. Pt-free metal nanocatalysts for the oxygen reduction reaction combining experiment and theory: An overview // *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 6689.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00035.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ СМЕСИ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Хейн Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9,
e-mail: spiritlaly@yandex.ru

Среди множества технологий очистки необходимо отметить электрофлотацию. Данный метод с высокой эффективностью позволяет извлекать из сточных вод большую часть цветных и тяжелых металлов, ПАВов и нефтепродуктов.

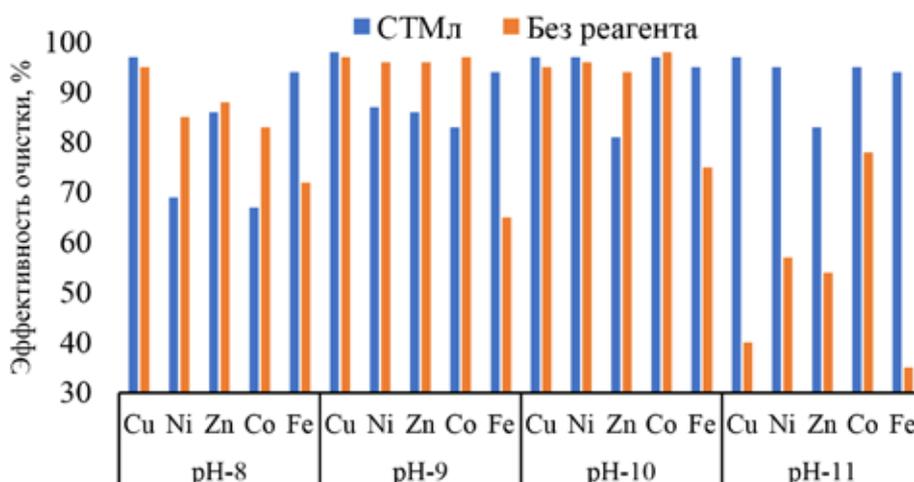


Рисунок 1. Влияние ПАВ СТМ_л на эффективность электрофлотационного извлечения металлов

Условия эксперимента: $\Sigma[\text{Fe}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}] = 100 \text{ мг/л}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ г/л}$, СТМ_л = 5 мг/л, $J_v = 0.4 \text{ А/л}$, pH-8-11.

Из данных диаграммы рис. 1 хорошо видно, что введение ПАВ СТМ_л в сточную воду с pH 8,0–10,0 приводит к снижению эффективности очистки. При дальнейшем увеличении pH до 11,0 добавка ПАВ позволяет сохранить эффективность очистки на уровне 99%, при этом проведения процесса электрофлотации без добавки было в среднем на 20–50% менее эффективным.

Литература

1. Хейн Т.А., Аунг Пьяе., Тхан З. Т., Колесников А.В. Электрофлотация и седиментация в очистке сточных вод от гидроксидов тяжёлых и цветных металлов // Химическая промышленности сегодня. – 2019. – № 8. – С. 30–37.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ДИСПРОЗИЯ И НИКЕЛЯ НА НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ KCl-NaCl-CsCl ПРИ 823 К

Хотов А.А.^а, Кушхов Х.Б.^а

*^аФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
360004, Нальчик, ул. Чернышевского 173,
e-mail: astemir.xotov@mail.ru*

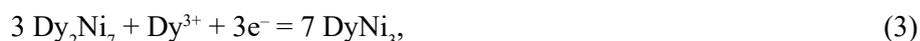
В работе электрохимическими методами (циклическая вольтамперметрия, квадратно-волновая вольтамперметрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи) исследован механизм совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля на активном никелевом электроде в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl, при 823 К.

При совместном содержании ионов Dy³⁺ и Ni²⁺ в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl на циклической и квадратно-волновой вольтамперограмме, хронопотенциограмме разомкнутой цепи на активном никелевом электроде помимо процессов электровосстановления ионов Dy³⁺ и Ni²⁺ до металла выявлены волны на которых происходит совместное электровосстановление ионов Dy³⁺ и Ni²⁺ с образованием интерметаллических фаз диспрозия и никеля.

При этом первым образуется фаза с большим содержанием никеля DyNi₅, так как свободная энергия Гиббса образования этой фазы имеет наименьшее значение среди интерметаллических фаз в системе Dy-Ni.



По мере увеличения потенциала электролиза в катодной области или плотности тока электролиза парциальный ток выделения металлического диспрозия увеличивается, и в катодном продукте появляются фазы интерметаллидов с большим содержанием металлического диспрозия.



Потенциостатическим электролизом расплава KCl-NaCl-CsCl содержащего различные концентрации DyCl₃ и NiCl₂ при потенциалах -1.7 В, -1.9 В, -2.1 В относительно стандартного электрода сравнения Ag/AgCl при 823 К получены покрытия интерметаллидов Dy_xNi_y различного состава на никелевом электроде. Анализы XRD и SEM-EDS катодных покрытий показывает образование фаз DyNi₅, DyNi₃, DyNi₂ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00360.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УМЕРЕННО ЛИПОФИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕЖДУ ВОДНОЙ ФАЗОЙ И ПОЛИМЕРНОЙ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ МЕМБРАНОЙ

Четверикова Д.А., Похвищева Н.В., Пешкова М.А.

*Институт химии СПбГУ,
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26,
e-mail: d4verikova@gmail.com*

Ионные коэффициенты распределения Эйзенмана являются функцией стандартной энергии Гиббса переноса иона из одной фазы в другую и служат характеристикой сродства ионов к одной из рассматриваемых фаз. Они активно используются для теоретического описания отклика ионоселективных электродов и оптодов, в частности, сенсоров с мембранами, содержащими умеренно липофильные электролиты. Добавление таких электролитов в составы оптодов¹ и электродов² позволяет стабилизировать межфазный потенциал, что открывает возможности для создания оптических сенсоров индивидуальной ионной активности и электродов сравнения без жидкостного соединения. Знание коэффициентов распределения позволяет управлять аналитическими характеристиками получаемых сенсоров. Однако данные о распределении электролитов между полимерной пластифицированной мембраной и водой в литературе практически не представлены.

Для определения стандартных энергий Гиббса переноса в литературе предложены методы, основанные на потенциометрических, вольтамперометрических измерениях, а также на спектрофотометрических данных о распределении вещества между фазами.

В данной работе при помощи спектрофотометрии в видимом и УФ диапазоне были определены равновесные умеренно липофильных органических электролитов в водной фазе и в поливинилхлоридной пластифицированной мембране. На основании полученных данных рассчитывались коэффициенты распределения некоторых практически значимых ионов. Например, было получено значение коэффициента распределения для аниона тетрафенилбората $\lg k = 4.98 \pm 0.14$, что близко к значению $\lg k = 5.37$, полученному ранее для схожей системы³.

Литература

1. Pokhvishcheva N. V. et al. *ACS Sensors*, 2023, **8(8)**, 3086.
2. Galiullin T.M. et al. *Electroanalysis*, 2019, **31(9)**, 1708.
3. Siamionau A. V., Egorov V. V. *Membranes (Basel)*, 2022, **12(10)**, 1019.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-73-10033П.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Sn/ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ

Чоба М.А., Сафонов В.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3,
e-mail: safon@elch.chem.msu.ru, machoba@mail.ru*

В настоящей работе представлены новые результаты, полученные в ходе измерений емкости ДЭС на обновляемом Sn-электроде в ПК растворах ТВАСЮ₄. Конкретный интерес к данной системе связан с тем фактом, что в литературе имеются сведения, указывающие на перспективность использования олова в качестве компонента тонкопленочных электродов литиевых источников тока. С другой стороны, мы полагаем, что проведенные в работе сопоставления наших и литературных данных, полученных на Sn-электроде в разных средах, позволят расширить представления об особенностях взаимодействия поверхности данного металла с молекулами изученных растворителей.

С использованием методов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии установлена область потенциалов, в которой Sn-электрод можно рассматривать как идеально поляризуемый в данных растворах. В этой области потенциалов на Sn-электроде в ТБА солях наблюдается характерный минимум емкости двойного слоя, углубляющийся с разбавлением электролита. Обработка экспериментальных C , E зависимостей в рамках классической модели двойного слоя показала, что положение наблюдаемого минимума емкости при потенциале $(-0,39 \pm 0,02$ В по нас.к.э.) отвечает максимальной диффузности двойного слоя при потенциале нулевого заряда ($E_{\sigma=0}$). Полученные и литературные данные проанализированы в рамках корреляционных соотношений между потенциалами нулевого заряда Hg- и Sn- электродов в ПК, а также водных и ацетонитрильных растворах поверхностно-неактивных электролитов, и величинами работы выхода электрона из этих металлов в вакуум (W_0). Сделан вывод о слабом специфическом взаимодействии Sn- электрода с молекулами указанных растворителей. С практической точки зрения этот результат может быть интересен и полезен для разработки Li-ионных и/или Na-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена в рамках Программы Развития МГУ имени М.В. Ломоносова № АААА-А21-121011590088-4.

СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ НА ОБНОВЛЯЕМОМ СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Чоба М.А., Сафонов В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3,
e-mail: safon@elch.chem.msu.ru, machoba@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты, полученные в ходе измерений емкости двойного электрического слоя ДЭС на механически обновляемом *in situ* Pb-электроде в растворах тетрабутиламмониевых солей с поверхностно неактивным анионом (ClO_4^-) в пропиленкарбонате (ПК). Наш интерес к этой системе во многом связан с тем, что в литературе имеются сведения, указывающие на большой потенциал использования Pb как компонента нанокмозитов различного состава для анодов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах в качестве альтернативы графиту и твердому углероду с перспективой получения более высокой емкости, потенциально более высокой плотности энергии и низкой стоимости. Свинец также рассматривается как легирующий компонент для катодов с хорошими эксплуатационными характеристиками.

С использованием методов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии установлена область потенциалов, в которой Pb-электрод можно рассматривать как идеально поляризуемый в данных растворах. В этой области потенциалов на Pb-электроде в ТБА солях наблюдается характерный минимум емкости двойного слоя, углубляющийся с разбавлением электролита. Обработка экспериментальных C , E зависимостей в рамках классической модели двойного слоя показала, что положение наблюдаемого минимума емкости отвечает максимальной диффузности двойного слоя при потенциале нулевого заряда ($E_{\sigma=0}$).

Полученные и литературные данные проанализированы в рамках корреляционных соотношений между потенциалами нулевого заряда Hg-, Pb-, Sn- и Ga- электродов в ПК, а также водных и ацетонитрильных растворах поверхностно-неактивных электролитов, и величинами работы выхода электрона из этих металлов в вакуум (W_0). Сделан вывод о слабом специфическом взаимодействии Pb электрода с молекулами указанных растворителей.

Работа выполнена в рамках Программы Развития МГУ имени М.В. Ломоносова № АААА-А21-121011590088-4.

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УВЕЛИЧЕННЫМ СРОКОМ СЛУЖБЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ОСАЖДЕНИЕМ ПОЛИАНИЛИНА В ПОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПОРИСТОЙ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ

Стаханова С.В., Кречетов И.С., Шафигуллина К.Э., Лепкова Т.Л., Берестов В.В.,
Статник Е.С., Зырянова З.Е., Новикова Е.А.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Ленинский проспект, д. 4, Москва, 119049, Россия,
e-mail: k.shafigullina@misis.ru*

В ходе работы были получены композитные материалы, состоящие из волокнистой углеродной ткани, модифицированной полианилином. По результатам анализа методом ИК-спектроскопии в композитах было показано, что образование полианилина происходило в виде протонированного эмеральдина. Полианилин сформировался в виде тонкого слоя в порах углеродной ткани, имеющей большую ($1271 \text{ м}^2/\text{г}$) удельную поверхность, поэтому электрохимические свойства композиционного материала представляли собой сочетание высокой удельной емкости полианилина и высокой электрохимической стабильности, которой обладает углеродная ткань. Наибольшее значение электроемкости, равное $4,54 \text{ Ф}/\text{см}^2$, было достигнуто при синтезе полианилина из раствора анилина с концентрацией $0,250 \text{ М}$ в 1 М соляной кислоте. После 2000 циклов заряда-разряда при плотности тока $10 \text{ А}/\text{см}^2$ потери электроемкости составили около 8% при отдаче по заряду от 97 до 98%, что свидетельствует о высокой ресурсной стабильности композитов. По результатам анализа методом Тразатти¹ было выявлено, что 27% удельной емкости композитов относится к псевдоемкости, в то время как 73% представляют собой двойнослойную емкость.

Литература

1. Ardizzone, S. *et al.*, “Inner” and “outer” active surface of RuO_2 electrodes. *Electrochimica Acta* **1990**, 35, (1), 263–267.
2. Wang, J. *et al.*, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO_2 (Anatase) Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (40), 14925–14931.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания FSME-2023-0007.

ТЕМПЛАТНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИНДИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ И ИЗМЕРЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Шашков А.В.^{а,б,г}, Ноян А.А.^в, Напольский К.С.^{а,б}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3,

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах,
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 73,

^вВысшая школа экономики, факультет физики, 105066, Москва, Старая Басманная 21/4, стр. 5,
^гe-mail: shashkovav@my.msu.ru

Растущее применение металлических нанонитей в сверхпроводящей квантовой микроэлектронике и нанофотонике обуславливает необходимость изучения особенностей физических свойств данных наноструктур.

Получение массивов индиевых нанонитей путем темплатного электроосаждения в матрицу анодного оксида алюминия является одной из наиболее эффективных методик синтеза, так как позволяет формировать упорядоченные массивы нанонитей цилиндрической формы с управляемыми геометрическими параметрами (диаметром и длиной).

В настоящей работе были получены массивы In нанонитей диаметрами 40 нм, 50 нм и 200 нм, и предложена методика измерения сопротивления единичных нанонитей без извлечения из темплата, основанная на измерении вольт-амперных характеристик. При развертке потенциала до 1 В, удается зарегистрировать дискретные скачки тока, соответствующие последовательному перегоранию нанонитей внутри темплата. Это явление позволяет рассчитать сопротивление единичной нанонити (рис. 1).

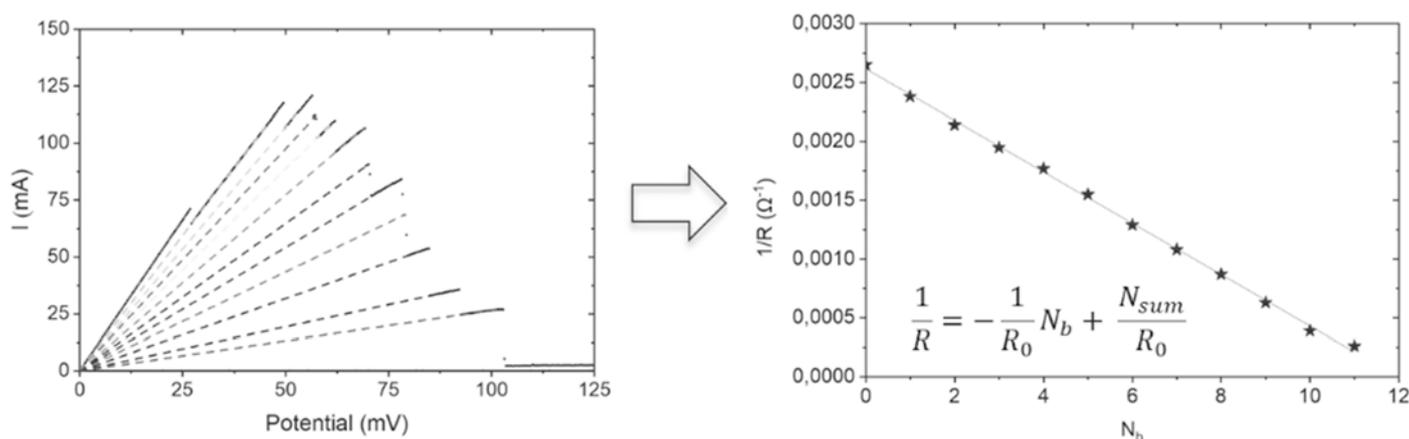


Рисунок 1. Определение сопротивления единичной нанонити

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются теоретической моделью Fuchs-Sondheimer¹. По аппроксимации была сделана оценка длины свободного пробега электрона в In – 57 ± 5 нм.

Литература

1. Sondheimer E.H. *Adv. Phys.*, 1952, 1, 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СОХРАНЯЕМОСТИ И УВЕЛИЧЕНИЯ МОЩНОСТИ ПЕРВИЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Шпрынов В.В., Корнилов Д.Ю., Корчун А.В., Рустамова Е.Г.

*АО «Авиационная электроника и коммуникационные системы»
111024, Российская Федерация, Москва, проезд Энтузиастов, д.15, стр. 8А,
e-mail: shprynt@gmail.com*

Существует проблема сохранности первичных щелочных источников тока, обусловленная коррозионной устойчивостью электродных материалов в щелочном электролите. Процесс растворения цинка в щелочном электролите является одной из основных причин снижения срока службы таких источников тока.

В рамках исследования была поставлена задача по определению возможности применения различных добавок в роли ингибитора коррозии цинка в щелочном первичном химическом источнике тока (ХИТ), с целью повышения эффективности и увеличения срока сохранности гальванических элементов: бензотриазол, глицин, адипиновая кислота.

В ходе эксперимента был изготовлен 7% спиртовой раствор бензотриазола, в котором замачивалась стружка металлического цинка в соотношении 1 г бензотриазола на 2,5 г порошка. Также были собраны образцы ХИТ типоразмера ААА без применения ингибитора коррозии для порошка металлического цинка (70–140 мкм) и с применением бензотриазола в роли ингибитора коррозии. Собранные элементы были поставлены в печь при 60 °С на 48 часов для искусственного старения. В последующем элементы разряжались при токах 100 мА, затем 20 мА.

	Емкость при разряде 100 мА, мАч	Емкость при разряде 20 мА, мАч	Итоговая емкость, мАч
ААА (без ингибитора)	93	295	388
ААА (Бензотриазол)	352	318	670

Полученные результаты указывают на потенциальную эффективность бензотриазола в качестве ингибитора коррозии цинка. В дальнейшем для полного понимания эффекта и для обеспечения оптимальной коррозионной защиты планируются дополнительные исследования, включающие сравнительный анализ с другими ингибиторами коррозии, такими как глицин и адипиновая кислота, и подбор оптимальной концентрации ингибиторов коррозии.

ФОРМИРОВАНИЕ КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

**Эндерс П.Я.,^{а,б} Соловьев Е.А.,^{а,б} Султанов Т.П.,^{а,б}
М.К. Кадиров,^{а,б} Минзанова С.Т.,^{а,б} Холин К.В.^{а,б}**

^а *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
ФИЦ РАН, Казань, Россия,
e-mail: enderspolina@mail.ru*

^б *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

Один из эффективных методов для электрохимической конверсии CO_2 заключается в использовании электродов, модифицированных нанокатализаторами.¹ Нами была исследована поверхность модифицированного Со-содержащими наноструктурами стеклоуглеродного электрода с помощью метода сканирующей электронной микроскопии.

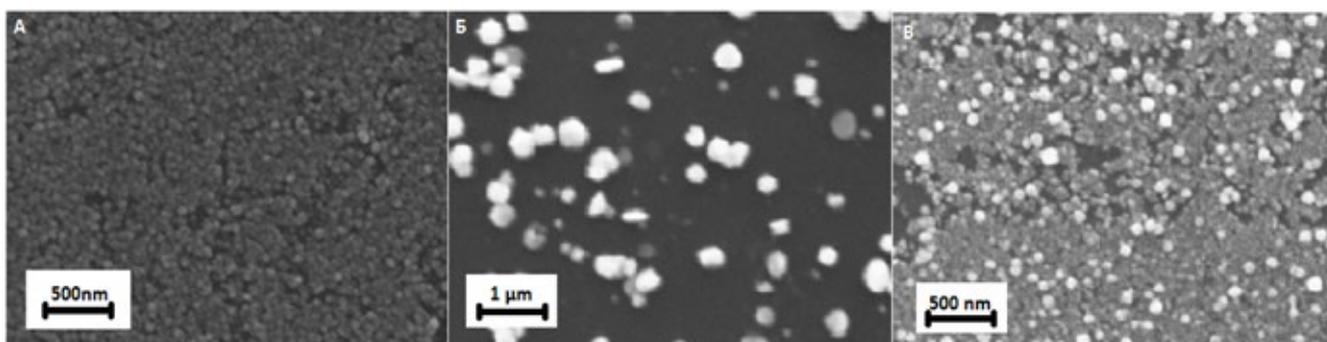


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхностей стеклоуглеродных электродов после электролиза в присутствии ПГ-NaCo 20% в течение а) 1 час, б) 2.5 часа, в) 4 часа.

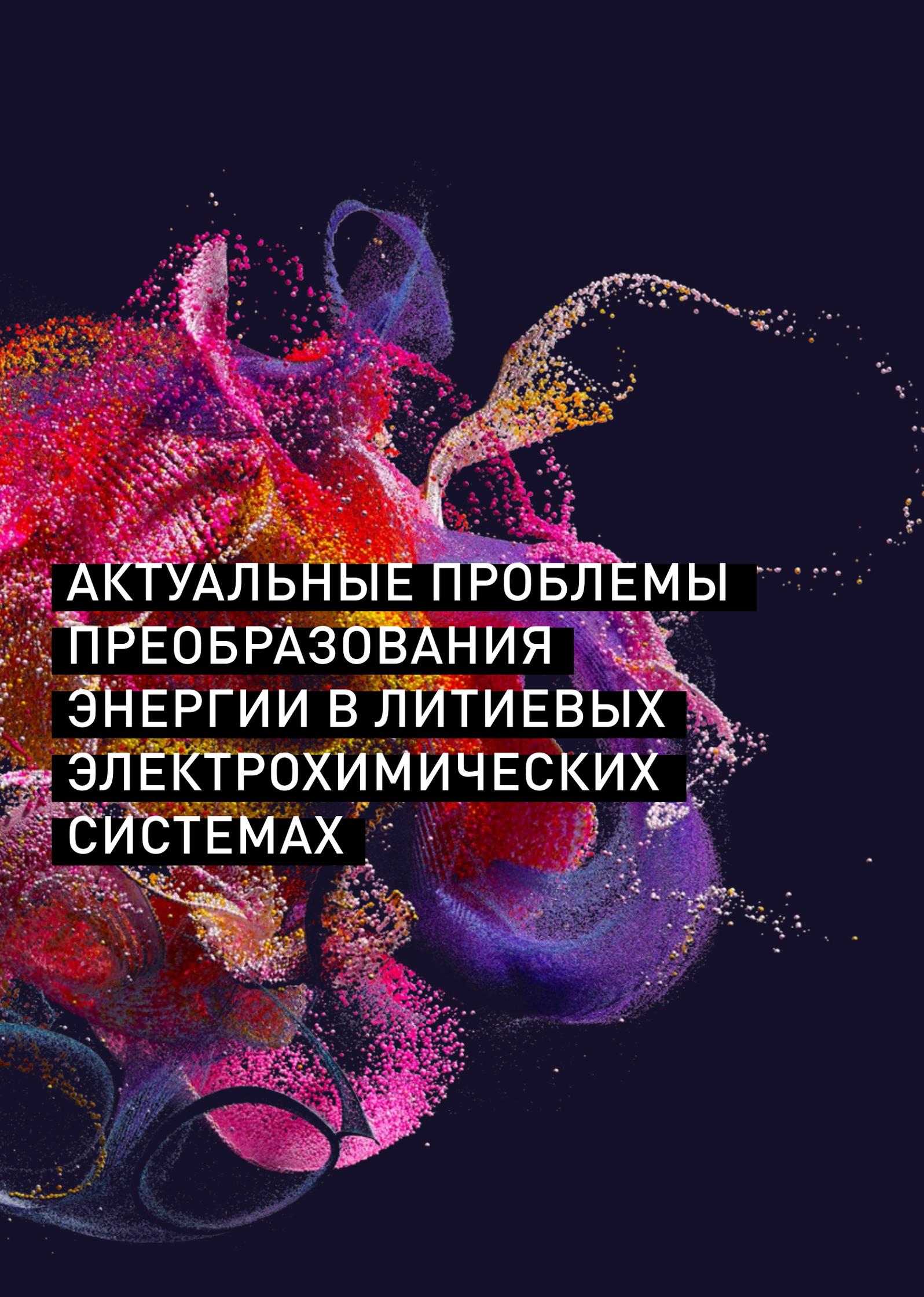
Наноструктурированные поверхности стеклоуглеродных электродов были получены методом электрохимического осаждения из раствора комплекса ПГ-NaCo 20% с контролируемым потенциалом -1.5В.

На основании представленных снимков СЭМ (рис.1), можно утверждать об успешном формировании Со-содержащих структур в форме наночастиц со средними размерами а) 50 нм, б) 200 нм и в) 250 нм.

Литература

1. Yin Z., Palmore G. T. R., Sun S. *Trends in Chemistry*, 2019, **1**, 739-750.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

An abstract, colorful particle structure composed of numerous small, glowing spheres in shades of pink, red, orange, yellow, and purple, arranged in a complex, interconnected pattern against a dark background. The structure resembles a molecular or crystalline lattice, with some parts appearing more dense and others more sparse. The overall effect is that of a dynamic, multi-colored network of particles.

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
ЭНЕРГИИ В ЛИТИЕВЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ**



СЛОИСТЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар 30 с.1,
e-mail: a.abakumov@skoltech.ru*

Развитие электротранспорта требует преодоления технологического барьера по удельной энергии литий-ионных аккумуляторов в 350 Втч/кг к 2030 году, что невозможно без таких катодных материалов, как Ni-обогащенные слоистые оксиды NMC811 или NMC9,0,5,0,5 (NMC_xyz обозначает LiNi_xMn_yCo_zO₂, где x+y+z=1), обеспечивающие электрохимическую емкость до ~220 мАч/г. Катодные материалы NMC являются предметом интенсивных исследований, направленных на увеличение массовой и объемной плотности энергии, срока службы и производительности при повышенных скоростях заряда/разряда. Для легирования NMC и создания защитных покрытий использовались практически все элементы Периодической таблицы Д.И.Менделеева [1]. Современные направления оптимизации катодных материалов NMC значительно более разнообразны и включают создание оптимальной концентрации точечных дефектов для одновременной реализации структурной стабильности, высокой емкости и транспорта катионов лития, модификацию границ зерен для повышения трещиностойкости, манипулирование формой и расположением первичных частиц в агломератах для релаксации механических напряжений, дизайн формы кристаллов для увеличения объемной плотности энергии. Эти направления будут проиллюстрированы на примерах поликристаллических катодных материалов NMC811 с границами зерен, модифицированными сульфатом и боратом лития [2,3], с преимущественной радиальной ориентацией частиц [4] и на примере монокристаллических материалов со «сферической» формой кристаллов [5]. Также будет обсуждаться химия точечных дефектов в NMC, ее зависимость от условий синтеза и методы анализа [6].

Литература

1. Savina, A.A.; Abakumov, A.M. *Heliyon* 2023, 9, e21881.
2. Savina, A.A. et al. *Nanomaterials* 2020, 10, 2381.
3. Skvortsova, I.A. et al. *J. Power Sources* 2023, 583, 233571.
4. Sitnikova, L.A. et al. *J. Power Sources* 2024, 602, 234302.
5. Moiseev, I.A. et al. *Energy Adv.* 2022, 1, 677.
6. Orlova, E.D. et al. *Symmetry* 2021, 13, 1628.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30003.

ФОСФАТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И МЕТОДЫ ИХ УЛУЧШЕНИЯ

Дрожжин О.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, мкр. Ленинские горы, д.1, стр.3,
e-mail: drozhzhin@hotmail.com*

Фосфатные катодные материалы являются основной альтернативой оксидным соединениям в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в первую очередь благодаря истории успеха фосфата лития-железа LiFePO_4 , часто называемого LFP. Главным отличием фосфатных материалов от оксидных является наличие фосфатных (PO_4) или пиррофосфатных (P_2O_7) групп, которые формируют надежный структурный каркас и «связывают» анионы кислорода. Благодаря этим факторам материалы на основе фосфатов демонстрируют стабильное циклирование на протяжении тысяч зарядо-разрядных циклов, возможность быстрого заряда или разряда, а также повышенную термическую стабильность, т.е. безопасность использования. В настоящее время LFP стал основой целого направления как в научно-исследовательской деятельности, так и в области индустрии ЛИА - активно развивающегося и чрезвычайно перспективного. Тем не менее, вопрос увеличения удельной емкости аккумуляторов с переходом от оксидных материалов к LFP встает очень остро, и на сегодняшний день существуют три основных способа его решения: 1) повышение емкости путем замещения части или всего Fe на Mn (с ростом среднего напряжения ячейки от 3.4 до 4.1 В отн. Li/Li^+), 2) улучшение плотности нанесения активных слоев и повышение доли активного материала в общей массе аккумулятора и 3) переход на твердый электролит и металлический литий (или т.н. «безанодные» - anodeless - системы) на аноде.

В докладе рассмотрены основные способы достижения указанных целей. В частности, применение сольвотермального метода синтеза фосфатов Li(Fe,Mn)PO_4 в комбинации с распылительной сушкой позволяет получать порошки катодных материалов с достаточно высокой ($\sim 1.5 \text{ г/см}^3$) насыпной плотностью, а использование связующих на водной основе и одностенных углеродных нанотрубок улучшает электрохимические свойства материалов даже при высокой (>95%) массовой доле фосфата в электродном композите и нагрузке более 3 мАч/см^2 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 24-13-00107).



БЕЗАНОДНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ И НАТРИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Кулова Т.Л.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 к.4,
e-mail: tkulova@mail.ru*

Термин «безанодные аккумуляторы» был введен для аккумуляторов, в которых в разряженном состоянии отрицательный электрод состоит только из токоотвода. Конструкция таких аккумуляторов включает токоотвод положительного электрода с нанесенным на него литированным (или натрированным) катодным материалом, сепаратор, токоотвод отрицательного электрода и электролит. Во время заряда ионы лития (натрия) экстрагируются из катодного материала и осаждаются на поверхности токоотвода отрицательного электрода в виде металлического осадка. Во время разряда образовавшийся слой металлического лития (натрия) растворяется и токоотвод отрицательного электрода полностью освобождается от металлического осадка.

В последнее время безанодные аккумуляторы привлекают все большее внимание из-за их более низкой стоимости и самой высокой удельной энергии. Однако проблемы дендритообразования лития и натрия и, как следствие этого, деградация при циклировании затрудняют коммерциализацию безанодных аккумуляторов. Для того чтобы безанодные аккумуляторы были коммерциализованы, необходимо поддерживать высокую среднюю кулоновскую эффективность (> 99,9%) процесса осаждения/растворения лития на токоотводе отрицательного токоотвода. Пути решения этой задачи включают: (1) различные составы электролитов; (2) конструкция токоотвода отрицательного электрода; (3) контроль химических и физических свойств межфазного слоя твердого электролита (SEI), образующегося на литии (натрии); (4) создание искусственного SEI с хорошими механическими свойствами и высокой ионной проводимостью; (5) оптимизация соотношения скоростей заряда и разряда аккумулятора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНТРОЛЬ ОКНА ПРОВОДИМОСТИ ПОТЕНЦИОРЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Конев А.С., Белецкий Е.В., Левин О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: o.levin@spbu.ru*

Материалы с обратной связью, меняющие свои свойства под действием внешнего стимула, лежат в основе многих сенсорных и исполнительных устройств. В области литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) особое значение имеют материалы с изменяемой электропроводностью, которые позволяют предотвратить развитие процессов, приводящих к перегреву и взрыву батареи при перезаряде или коротком замыкании. Перспективный подход к защите ЛИА с помощью сопряжённых проводящих полимеров, переходящих в непроводящее состояние при достижении опасного значения электродного потенциала, был недавно предложен авторами проекта. Ключевым свойством, определяющим защитные свойства рассматриваемых материалов, является колоколообразная зависимость их проводимости от приложенного потенциала. Для наблюдаемого эффекта авторы предлагают использовать термин «потенциорезистивность» по аналогии с «терморезистивностью». На данный момент применение потенциорезистивной защиты ограничено диапазоном проводимости известных проводящих полимеров. Вместе с тем, варьирование окна проводимости потенциорезистивных материалов фундаментально возможно, и может быть использовано для создания материалов, окно проводимости которых соответствует различным конфигурациям ЛИА.

В докладе обсуждается возможность создания потенциорезистивных материалов с заранее определенными параметрами окна проводимости на основе композитов проводящих полимеров с редокс-добавками, где состав композита будет определять параметры окна проводимости. Изменяя состав композита можно синтезировать материалы с контролируемым диапазоном потенциалов и амплитудой изменения электропроводности, что актуально для использования их в качестве защитных слоёв в батарейных системах и других устройствах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 24-13-00204



АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА И ИОННОГО ТРАНСПОРТА В МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Аксёнов Д.А.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, г. Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1,
email: d.aksenov@skoltech.ru*

Электрохимические характеристики металл-ионных аккумуляторов в значительной степени зависят от быстрого переноса ионов металла не только внутри твердых электродов, но и через границы раздела электролит/электрод. Точное экспериментальное измерение переноса ионов металлов затруднено из-за наноструктурного состава электродных материалов и взаимодействия с электролитом. Это подчеркивает важность использования вычислительных методов на атомном уровне для понимания механизмов ионного переноса. Анализ переноса ионов через интерфейсы представляет собой еще более сложную задачу. Атомистическое моделирование позволяет детально отследить процесс переноса, однако, прежде чем это может быть сделано, необходимо установить равновесную структуру границы раздела.

В этом докладе мы приведем примеры успешных расчетов барьеров миграции и объяснение механизма высокой ионной проводимости, наблюдаемой в полианионных катодных материалах, совпадающей с экспериментальными результатами.¹ Кроме того, мы покажем как определяется равновесная огранка кристаллов и наиболее стабильные поверхности с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности.² Также будет рассмотрено влияние химического состава, на примере поверхностной сегрегации.³ В заключении будет продемонстрирован пример построения границы раздела металл/электролит и расчета энергий активации для переноса заряда, что позволяет объяснить природу межфазного сопротивления в твердотельных аккумуляторах.⁴

Литература

1. Aksyonov, D. A., A. O. Boev, S. S. Fedotov, and A. M. Abakumov. "Computational insights into ionic conductivity of transition metal electrode materials for metal-ion batteries-A review." *Solid State Ionics* 393 (2023): 116170.
2. Boev, A. O., S. S. Fedotov, A. M. Abakumov, K. J. Stevenson, G. Henkelman, and D. A. Aksyonov. "The role of antisite defect pairs in surface reconstruction of layered AMO₂ oxides: A DFT+ U study." *Applied Surface Science* 537 (2021): 147750.
3. Boev, A. O., A. M. Abakumov, and D. A. Aksyonov "The origin of surface segregation in LiCoO₂: a DFT study, to be published
4. Burov, A S., A O. Boev, A M. Abakumov, and D A. Aksyonov. "Mechanism of Li⁺ charge transfer at Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂ interfaces: A density functional theory study." *Physical Review B* 109, no. 4 (2024): 045305.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-30003.



РОССИЙСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ SMARTSTAT

[Астафьев Е.А.](#)

*SmartStat, Московская обл., г.о. Черноголовка, ул. Солнечная, д. 6А, пом. 50.
e-mail: potentiostat@mail.ru*

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного научного оборудования для электрохимии.

Миссия компании, это обеспечение российских ученых высококачественными отечественными приборами уровня лучших европейских брендов с учетом локальных ценовых требований. Это стало возможным благодаря более чем 20-тилетнему опыту непрерывной работы специалистов компании SmartStat именно в этом направлении.

Основа нашей продукции, это высокоточные потенциостаты-гальваностаты, отличающиеся широчайшей функциональностью, высокой надежностью и безусловным качеством измерения. В нашем каталоге представлено оборудование в широком ценовом ассортименте, различающееся по функциональности. Поставка же дополнительных комплектующих, например электрохимических ячеек и электродов для них, позволяет оборудовать законченные рабочие места, как в малых, так и крупных лабораториях или на промышленных предприятиях.

Потенциостаты SmartStat разрабатываются и собираются в России со 100% локализацией корпусных и всех электромеханических узлов. В то же время, достижение высочайших характеристик и функциональных показателей такой продукции было бы невозможно сегодня, без использования лучших электронных компонентов западного производства. Стратегическая независимость SmartStat от международных ситуаций, обеспечиваются достаточным запасом на наших складах таких комплектующих. Тактическую же гибкость и высокую скорость поставок обеспечивает обязательное наличие готовой продукции на нашем складе в Московской области.

На сегодняшний день, потенциостаты нашего производства занимают более 90% рынка в России. Во многом это заслуга четкой и слаженной работы коллектива предприятия, ориентированного на максимально быстрые и комфортные для наших клиентов поставки. Наши же научные компетенции обеспечивают оптимальное решение Ваших задач в самых разных областях электрохимии.



ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Кошкина А.А., Резницких О.Г.

*Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620108, Екатеринбург, Первомайская 91,
e-mail: ovbushkova@rambler.ru*

Формирование интерфейсного слоя SEI (cathode electrolyte interphase) на поверхности активного материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора (ЛИА) обычно рассматривают по аналогии с процессами образования SEI (solid electrolyte interphase) на отрицательном углеродном электроде. Поэтому в первую очередь принимают во внимание электрохимическое окисление компонентов электролитного раствора на поверхности электрода с образованием плёнки из нерастворимых продуктов. Однако в отличие от углерода, активные материалы положительного электрода Li_xMO_y (где М – переходный металл) изначально содержат в своём составе большое количество ионов лития. Их химическая активность достаточно высока для того, чтобы вступать во взаимодействие с электролитным раствором, подобно металлическому литию. Для материалов положительного электрода вклад таких побочных химических процессов сильно недооценён и чаще всего маскируется суммарными деградационными процессами в ходе циклирования или старения электрода в условиях частичного заряда (разряда). Однако именно эти химические взаимодействия, протекающие в процессе изготовления ЛИА сразу после приведения в контакт электрода на основе Li_xMO_y и электролита (т.е. в бестоковых условиях) приводят к образованию первичного слоя SEI из продуктов химического взаимодействия. На этот первичный слой впоследствии наслаиваются продукты электрохимического окисления компонентов электролита и дальнейших побочных химических процессов. Протекание побочных химических реакций обусловлено взаимной термодинамической неустойчивостью Li_xMO_y и соли лития (обычно это LiPF_6). Кроме того, может иметь место каталитическая полимеризация молекул растворителя на поверхности частиц Li_xMO_y . Аналогичные процессы могут иметь место и в анодном полуэлементе, если в его состав входят не углеродные материалы. Первичный слой продуктов взаимодействия оказывает определяющее влияние на барьерные свойства итогового SEI, формирующегося в ходе длительной эксплуатации аккумулятора.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твёрдого тела УрО РАН (Рег. № НИОКТР 124020600047-4).

ДИАГНОСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕОДНОРОДНЫХ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ КАК ОСНОВА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Иванищев А.В., Иванищева И.А.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83
e-mail: ivanischevav@inbox.ru*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные автономные накопители электрической энергии. Катодные материалы – самая многочисленная и разнообразная группа материалов и компонентов ЛИА. Наиболее энергоемкими катодными материалами ЛИА являются смешанные оксиды лития и нескольких переходных металлов (Ni, Co, Mn) со слоистой структурой, которые часто обозначают в литературе аббревиатурой NCM. Многие исследователи отмечают, что морфология и состояние поверхности частиц катодного материала оказывают существенное влияние на его электрохимические характеристики¹. Сразу после синтеза поверхность NCM покрывается значительным количеством соединений лития: Li_2CO_3 , LiOH, которые представляют собой остатки непрореагировавших исходных веществ и продуктов их трансформации. С их присутствием на поверхности NCM многие исследователи связывают ускоренную деградацию свойств катодного материала, что может быть связано с затрудненным транспортом ионов лития через поверхностный слой внутрь частиц². Такой слой в литературе принято обозначать аббревиатурой SEI (Cathode Electrolyte Interphase). Решением упомянутой проблемы может быть замена нативного SEI на его искусственный аналог – достаточно химически инертный слой с высокими ионопроводящими характеристиками. Все это обуславливает исключительную важность исследования процессов массопереноса в таких морфологически сложных образованиях, как катодные материалы ЛИА. Подходы к исследованию таких характеристик подробно обсуждались в нашей недавно опубликованной работе³.

Литература

1. Tan X., Zhang M., Li J., Zhang D., Yan Y., Li Z. *Ceramics International*, 2020, **46**, 21888.
2. Sicklinger J., Metzger M., Beyer H., Pritzl D., Gasteiger H.A. *J. Electrochemical Society*, 2019, **166**, A2322.
3. Ivanishchev A.V., Lee S.-H., Kim J.-J., Ivanishcheva I.A., Nam S.-C., Song J.-H. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2023, **932**, 117242.

ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: СТУПЕНИ ЗАЩИТЫ

Корнилов Д. Ю.

*Акционерное общество «Авиационная электроника и коммуникационные системы»,
111024, Москва, пр. Энтузиастов, 15, стр. 8А
e-mail: d.kornilov@avecs.ru*

С каждым днем применение литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) становится все более повсеместным, от малогабаритных источников тока для портативных микроэлектронных устройств, до тяговых батарей для электротранспорта. Широкая область применения ЛИА определяется высокой энергоемкостью, длительным сроком службы, высокой надежностью и безопасностью при соблюдении требований эксплуатации. Однако, нарушение условий работы ЛИА может привести к аварийной ситуации, вплоть до возгорания и взрыва. В связи с чем, в литий-ионные аккумуляторы включают различные элементы защиты, предотвращающие развитие аварийной ситуации на определенном этапе, образуя таким образом ступени защиты. К ступеням защиты можно отнести:

1. Тип электрохимической системы позволяющей установить порог наступления теплового разгона;
2. Состав сепаратора, позволяющего установить диапазон температур, при которых произойдет оплавление пористой структуры полимера, приводящей к снижению ионной проводимости;
3. Оплавляемые токоотводы, представляющие собой металлизированную полимерную пленку, разрушающуюся при достижении определенной температуры, приводящей к снижению электронной проводимости или к разрыву цепи;
4. Мембраны, срабатывающие при определенном давлении и предотвращающие таким образом разрыв корпуса ЛИА;
5. Внешние покрытия ЛИА с направленным отводом тепла позволяющими предотвратить разогрев соседних аккумуляторов в батарее;
6. Внешние пожаротушащие покрытия ЛИА.

Таким образом, комплексный подход, а именно правильная расстановка температурных диапазонов, при которых должна сработать каждая из ступеней защиты в ЛИА, позволит минимизировать или полностью исключить развитие аварийной ситуации.

ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, 630090, ул. Кутателадзе, 18,
e-mail: kosova@solid.nsc.ru*

Почти все известные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой плотностью энергии имеют хорошо упорядоченную кристаллическую структуру, в которой ионы лития и d-металлов занимают собственные структурные позиции и разделяются на соответствующие подрешетки. Материалы с разупорядоченной структурой ранее не рассматривались как кандидаты для катодов ЛИА из-за отсутствия в них диффузионных каналов, а также из-за метастабильной природы многих разупорядоченных фаз. В последние годы повышенный интерес вызывают новые классы литий-избыточных катодных материалов – оксидов или оксифторидов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock-salt, DRX) составов $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+x}(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где $\text{M}_1 = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$, а $\text{M}_2 = \text{Mn}^{3+}$, в которых ионы Li^+ и переходных металлов (ТМ) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия ионов Li^+ происходит путем перехода от одного октаэдра к другому через промежуточный тетраэдр. Для поддержания макроскопической миграции ионов Li^+ диффузионные каналы О-М должны образовывать перколяционную сеть. Необходимым условием транспорта ионов Li^+ в DRX является превышение содержания Li над ТМ не менее чем на 10% (порог перколяции). Ионы ТМ, у которых электронная конфигурация валентного уровня может быть записана как d^0 , такие как $\text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ и Mo^{6+} , повышают структурную устойчивость DRX оксидов, в то время как остальные ионы ТМ являются электрохимически активными. Комбинирование ТМ с высокозарядными d^0 -ионами способствует обогащению DRX ионами Li^+ и повышению их удельной емкости. Преимуществом DRX перед классическими упорядоченными катодными материалами является их высокая обратимая емкость (более $300 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при повышенных температурах), которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием катионной $\text{TM}^{(n+1)+}/\text{TM}^{n+}$ ($\text{TM} = \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Mo}^{3+}$ и др.) и анионной O^{2-}/O^- редокс пар.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20064.



ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАЗРАБОТКЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ КОСМИЧЕСКОГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ПЛАНЫ РАБОТ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Лихоносов С.Д., Кулыга В.П., Пачуев А.В.

*АО «Сатурн», 350072, Краснодар, ул. Солнечная, 6
e-mail: lihonosov@saturn-kuban.ru*

Одной из основных проблем разработки систем электропитания современных КА является обеспечение их эффективными и надежными вторичными источниками тока – аккумуляторными батареями, работающими в автономном режиме до 15 лет.

В настоящее время наиболее перспективными аккумуляторными батареями космического применения считаются батареи с использованием литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

В докладе представлены результаты выполненных в АО «Сатурн» исследований по разработке методик ускоренных ресурсных испытаний для системы LCO/C, где LCO – кобальтат лития отечественного производства от ООО «Рэнера» (ранее НЗХК), входящего в структуру Госкорпорации «Росатом». Также представлен ряд разработанных аккумуляторов и их характеристик для АБ космического применения. Полученные результаты летных испытаний АБ с 2012 года подтверждают результаты наземных ресурсных испытаний.

Увеличение удельных энергетических характеристик аккумуляторов до последнего времени осуществлялось в основном за счет совершенствования конструкции аккумуляторов и технологии их изготовления. Достигнутые характеристики удельной энергии аккумуляторов системы LCO/C для режимов ГСО -180 Вт·ч/кг и для НОО -170 Вт·ч/кг являются предельными. Дальнейшее увеличение характеристик возможно за счет применения более совершенных активных материалов, в основном активных материалов положительного электрода.

В докладе представлены результаты испытаний (в том числе и ресурсных) макетов аккумуляторов с активным материалом NMC 622 от ООО «Рустор» в режимах ГСО и НОО в сравнении со штатными аккумуляторами АО «Сатурн». Выполнены оценки по увеличению энергоемкостных характеристик аккумуляторов космического назначения при замене LCO на NMC 622 и NMC 811. Показана перспективность использования активных материалов данного типа для увеличения энергоемкостных характеристик аккумуляторов космического назначения.

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФИНИКОВЫХ КОСТОЧЕК В ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Маканова Н.А.¹, Калимулдина Г.², Нурпейсова А.^{1,4}, Бакенов Ж.^{1,3,4}

¹Лаборатория систем накопления энергии, National Laboratory Astana, Астана, 010000, Казахстан
e-mail: nazym.makanova@nu.edu.kz

²Факультет машиностроения и аэрокосмической инженерии, Школа инженерии и цифровых наук,
Назарбаев университет, Астана 010000

³Факультет химии и материаловедения, Школа инженерии и цифровых наук,
Назарбаев Университет, Астана 010000, Казахстан

⁴Институт аккумуляторов, Астана, 010000, Казахстан

Семена фиников, которые часто считаются побочными продуктами переработки финиковых плодов, представляют собой значительный поток биологических отходов. Несмотря на их обилие, эти семена используются в недостаточной степени и обычно считаются сельскохозяйственными отходами. Богатые углеродом, финиковые семечки обладают врожденным потенциалом служить предшественниками углеродных электродов в суперконденсаторах.

Были изготовлены свободностоящие композитные электроды, демонстрирующие хорошие электрохимические характеристики. Процесс активации при соотношении КОН и биоугля 1:3 позволил получить удельную емкость 204 Ф/г для двухэлектродной симметричной системы при плотности тока 0.2А/г, также плотность энергии 6.5 Втч/кг и удельную мощность равную 47.70 Вт/кг, что подчеркивает эффективность этого подхода в повышении структурной целостности и электрохимические свойства.

Для оценки электрохимических характеристик угля, активированного КОН, были использованы БЭТ-анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и Рамановская спектроскопия. Анализ БЭТ выявил высокую площадь поверхности угля, активированного в соотношении 1:3 КОН, значение для которого составило 2423.4м²/г.

В то время как предыдущие исследования суперконденсаторов для семян фиников показали многообещающие результаты, достижение почти 100%-ной кулоновской эффективности оставалось сложной задачей. В этом исследовании внедрение свободностоящих электродов привело к высокому кулоновскому значению равному 99.97%, что в свою очередь позволяет получить высокую производительность суперконденсаторов. Этот подход подчеркивает эффективность нашей методологии в решении проблемы повышения кулоновской эффективности суперконденсаторов, полученных из финиковых косточек.



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

Недолужко А.И., Абрамова Е.Н., Пустовалова А.А., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30с1, Инновационный центр Сколково,
Москва, 121205*

e-mail: a.nedoluzhko@skoltech.ru

Анодные материалы литий-ионных аккумуляторов на основе кремния представляют интерес по причине своей высокой удельной ёмкости и, в перспективе, низкой стоимости. Современные коммерческие кремниевые анодные материалы можно разделить на две группы: нестехиометрические оксиды кремния SiO_x ($x \sim 1$) и кремний-углеродные композиты Si-C. Как показал анализ образцов, материалы SiO_x могут содержать, помимо наночастиц активного материала, значительные количества силикатов магния, в то время как материал Si-C представляет собой частицы аморфного кремния микрометрового размера, покрытые углеродной оболочкой. В полужайках против металлического Li образцы коммерческих кремниевых анодных материалов демонстрируют разрядные ёмкости до 1600 мАч/г (на скорости заряда-разряда 0.1С) при начальной кулоновской эффективности до 0.87. Заметной деградации ёмкости не наблюдается на протяжении, по крайней мере, десятков циклов. Следует отметить, что в электродах с удельной массой активного материала более 2 мг/см² наблюдаемая ёмкость быстро падает с увеличением скорости заряда-разряда.

Несмотря на большое число публикаций, посвящённых синтезу кремниевых анодных материалов восстановлением соединений кремния металлическим Mg, получить таким способом материалы, пригодные для практического применения, затруднительно из-за кристаллизации образующихся кремниевых частиц и образования примесей соединений магния. Материалы, синтезированные в нашей лаборатории этими методами, не обладали достаточной стабильностью при их циклировании в составе тестовых ячеек.

Для получения стабильных высокоёмких кремниевых анодных материалов, пригодных для практического применения в литий-ионных аккумуляторах, перспективно использовать осаждение Si и SiO_x из газовой фазы. Насколько мы знаем, именно такие методы применяются для синтеза коммерческих анодных материалов на основе кремния, исследованных в нашей лаборатории.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-73-30003.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сергеев В.Г., Кубарьков А.В., Ашарчук А.А., Семерухин Д.Ю., Бабкин А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 199991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: sergeyevvg@gmail.com*

Разработаны электроды для литий-ионных аккумуляторов на основе LiFePO_4 и различных водорастворимых полимерных связующих ПЭДОТ-ПСС, гидролизованый полиакрилонитрил (ГИПАН) и карбоксиметилцеллюлоза^{1,2}. Электроды получали с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), которые являются перспективным электропроводящим компонентом. Поскольку УНТ склонны к агрегации в водной среде, ключевой задачей являлось обеспечение равномерного распределения УНТ в составе электродов путём использования связующего в качестве стабилизатора дисперсии и загустителя.

В работе изучена способность водорастворимых связующих обеспечивать агрегативную устойчивость дисперсий УНТ в водной среде при различном рН. Установлено, что стабилизация дисперсии УНТ обеспечивает равномерное распределение УНТ в составе электродов и высокие емкостные характеристики.

Электрохимические характеристики электродов с водорастворимыми полимерными связующими превосходили характеристики электродов с классическим связующим поливинилиденфторидом. При этом использование электропроводящих полимерных связующих не приводило к улучшению характеристик электродов по сравнению с промышленно доступными аналогами (ГИПАН и карбоксиметилцеллюлозой). Разработанные электроды демонстрировали циклическую устойчивость в течении не менее 200 циклов заряда-разряда.

Литература

- [1] Kubarkov A. V., Asharchuk A. A., Drozhzhin O. A., Karpushkin E. A., Stevenson K. J., Antipov E. V., Sergeyev V. G. *ACS Applied Energy Materials*. 2021.vol. 4, n. 11, pp. 12310.
[2] Semerukhin D. Yu., Kubarkov A. V., Antipov E. V., Sergeyev V. G. *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 206

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 17-73-30006



ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Стенина И.А., Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: stenina@igic.ras.ru*

Стремление к повышению удельной емкости литий-ионных аккумуляторов приводит к необходимости не только совершенствования катодных материалов, но и использования металлического литиевого анода. Однако это повышает риски прораствания дендритов лития и ухудшения безопасности аккумулятора. Одним из путей решения этих проблем является создание полностью твердотельных аккумуляторов, ключевую роль в которых играет твердый электролит. В связи с этим в последние годы интенсивно ведутся поиски твердых электролитов, способных конкурировать с жидкими по величине ионной проводимости и в то же время обеспечивающих безопасность аккумулятора.

Твердые электролиты можно разделить на неорганические, например, сложные оксиды со структурой графита, сложные фосфаты со структурой NASICON, сульфидные материалы, и полимерные (твердые и гель-полимерные) электролиты. Последние пользуются наиболее высокой популярностью, поскольку характеризуются не только высокой механической стабильностью и пластичностью, но и в ряде случаев демонстрируют высокую ионную проводимость. Если в твердых полимерных электролитах используется инертный полимер с растворенной в нем солью лития, то гель-полимерные электролиты по сути представляют собой иммобилизованный в полимерной матрице жидкий электролит (более 50 масс.%), состоящий из ионных жидкостей или растворов солей лития в апротонных растворителях, что обеспечивает ионную проводимость $\sim 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре. Интересным классом полимерных электролитов являются материалы на основе катионообменных мембран, которые обычно также иммобилизуются растворителем. В то же время наиболее перспективными представляются исследования, посвященные разработке композиционных электролитов, содержащих полимерный электролит вместе с неорганическим наполнителем (имеющими или не имеющими собственную литиевую проводимость), что позволяет создавать материалы, сочетающие высокую проводимость и хорошие механические свойства.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/>.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Федотов С.С.

Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), Большой бульвар 30 с 1, Москва, 121205, Россия,
e-mail: s.fedotov@skoltech.ru

Для коммерциализации натрий-ионных аккумуляторов требуются новые материалы для положительных электродов с улучшенными электрохимическими характеристиками¹. Среди оксидных и полианионных материалов, последние выделяются исключительной стабильностью при длительном циклировании и высокой мощностью. Для полианионных материалов также характерно широкое разнообразие кристаллических структур, что открывает возможности для дизайна и создания уникальных материалов.

Наша исследовательская группа разработала новый класс материалов для положительных электродов, сочетающий химический состав NaVPO_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{O}$) и структурный каркас типа KTiOPO_4 (КТР) с высокими транспортными свойствами^{2,3}. Это стало возможным благодаря специально разработанному методу низкотемпературного ионообменного синтеза. В зависимости от X , материалы показывают обратимую емкость 120-135 мАч г^{-1} (80-90% от теоретических значений) при средних потенциалах разряда 3.7-4.0 В отн. Na^+/Na . В случае фторидфосфата де/интеркаляция происходит по механизму твердого раствора, тогда как для оксофосфата характерен каскад фазовых переходов. В целом, фосфаты NaVPO_4X типа КТР демонстрируют удельную энергию 480-540 Втч·кг⁻¹, устанавливая новый стандарт для положительных электродов натрий-ионных аккумуляторов.

В докладе будут рассмотрены различные аспекты и особенности синтеза и кристаллической структуры, характеристики материалов и их электрохимические свойства, с акцентом на соотношение состав-структура-свойства. Особое внимание будет уделено сравнению КТР- NaVPO_4X с их полиморфными модификациями и другими родственными катодными материалами.

Литература

1. A. M. Abakumov, S. S. Fedotov et al *Nat. Commun.* 2020, 11, 4976.
2. S. D. Shraer, N. D. Luchinin, et al *Nat. Commun.* 2022, 13, 4097
3. S. D. Shraer, A. D. Demitskiy et al. *Energy Storage Mater.* 2024, 68, 103358

Работа выполнена при поддержке РНФ 23-73-10125



НОВЫЕ ВЫСОКОЕМКИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Хасанова Н.Р.^а, Панин Р.В.^а, Черкащенко И.Р.^{а,б}
Зайцева В.А.^а, Антипов Е.В.^{а,б}**

^а Химический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1-3
e-mail: nelkh77@gmail.com

^б Сколковский институт науки и технологии, 143026, Москва

Успешное развитие натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые рассматриваются как альтернатива перезаряжаемым батареям для крупномасштабного применения, невозможно без совершенствования электродных материалов, определяющих энергоёмкость и мощность этих устройств. В этой связи поиск новых материалов, в которых реализуются многоэлектронные редокс-переходы, позволяет рассчитывать на существенное увеличение энергоёмкости НИА.

В настоящей работе мы представляем новые анодные материалы для НИА на основе фосфатов ниобия $\text{NaNbM}(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{V}, \text{Cr}$) со структурой NASICON^{1,2}. Полученные материалы демонстрируют обратимую электрохимическую интеркаляцию около 3 ионов Na^+ на формульную единицу, что обеспечивает удельную ёмкость не менее $160 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при скорости 1С. Электрохимические процессы, соответствующие многоэлектронным окислительно-восстановительным процессам $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ и $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$, протекают при среднем рабочем потенциале 1.5 В отн. Na^+/Na , исключая возможность выделения натрия на высоких скоростях циклирования, что обеспечивает преимущество перед углеродными анодами, используемыми в настоящее время в НИА. Кроме того, полученные материалы демонстрируют высокую термическую стабильность, которая превосходит таковую для углеродных анодов НИА. С учетом многочисленных преимуществ, таких как рабочий потенциал, высокая термическая и циклическая стабильность, относительная простота синтеза, полученные материалы с высокой ёмкостью можно рассматривать как перспективные для использования в НИА.

Литература

1. Khasanova N.R., Panin R.V., Cherkashchenko I.R., Zakharkin M.V., Novichkov D.A., Antipov E.V., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 30272.
2. Хасанова Н.Р., Панин Р.В., Черкащенко И.Р., Антипов Е.В. *Патент 2796475 РФ*, 2023.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00071.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ярмоленко О.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т акад. Семенова, 1
e-mail: oyarm@icp.ac.ru*

Литий-полимерные аккумуляторы вызывают интерес у разработчиков новых химических источников тока как безопасная альтернатива к существующим литий-ионным аккумуляторам.

В данном докладе будут представлены результаты работ по созданию двух новых составов полимерных гель-электролитов (ПГЭ) для литиевых аккумуляторов. По методу синтеза данные ПГЭ относятся к разным классам, а именно гель-электролиты с полимеризацией *in situ* и нанокompозиты с введением ионной жидкости, полученные путем радикальной реакции полимеризации олигомера.

Проведение модельных экспериментов показали перспективность использования гель-электролита, полученного непосредственно в прототипе аккумулятора при смешении двух жидких электролитов состава 1M LiTFSI в диоксолане/диметоксиэтаноле (2:1) и 1M LiPF₆ в этиленкарбонате / диметилкарбонате (1:1)¹.

Второй тип ПГЭ²⁻³ состоит из диакрилат полиэтиленгликоля, соли LiBF₄, ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат, этиленкарбоната и наночастиц SiO₂ или TiO₂. Показано, что полученные ПГЭ наряду с высокой термостабильностью до 350 °С обладают высокой проводимостью до 10 мСм/см и широким диапазоном рабочих температур от -40 до 100°С. Наночастицы SiO₂ и TiO₂ обеспечивают приоритетный ионный транспорт по катионам лития в среде ионной жидкости EMIBF₄, что делает их перспективными для литиевых аккумуляторов.

Литература

1. Baymuratova G.R., Komissarova E.A., Tulibaeva G.Z., Yarmolenko O.V., Kraevaya O.A., Troshin P.A. *Mendeleev Comm.*, 2023, **33**, 861.
1. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Khatmullina K.G., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Volkov V.I., Yarmolenko O.V. *Membranes*, 2023, **13**, 776.
2. Khatmullina K.G., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Berezin M.P., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. *Membranes*, 2023, **13**, 548.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).



СФЕРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ LiFePO₄/ОУНТ ДЛЯ ВЫСОКОМОЩНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Бабкин А.В.^а, Антипов Е.В.^{а,б}, Сергеев В.Г.^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3*

^б *Сколковский институт науки и технологий, Центр энергетических технологий,
121205 Москва, Большой бульвар, 30, стр. 1.*

Феррофосфат лития – LiFePO₄ (LFP) является одним из наиболее перспективных материалов для катодов литий-ионных аккумуляторов [1], так как демонстрирует сравнительно высокую теоретическую емкость разряда (170 мАч/г), высокую стабильность структуры при длительном циклировании. При этом железо, используемое в составе LFP, нетоксично, имеет низкую стоимость и достаточно широкое распространение, что делает аккумуляторы на основе LFP значительно более доступными и безопасными.

Ключевым недостатком LFP (наряду с низким коэффициентом диффузии ионов лития $\sim 10^{-15}$ см²/с), является и низкая электронная проводимость ($\sim 10^{-9}$ См/см). Известные пути решения проблемы низкой электронной проводимости состоят в формировании углеродного покрытия на поверхности частиц LFP, а также замены традиционно используемой в составе катодных материалов проводящей добавки – углеродной сажи на углеродные нанотрубки.

В настоящей работе предложена апробированная методика осаждения фосфата железа (FePO₄, прекурсора для синтеза LFP) в присутствии дисперсии одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). В результате реализации заявленного подхода ОУНТ оказываются инкапсулированы в структуру аморфного фосфата железа. В совокупности с углеродным покрытием на поверхности это позволяет обеспечить высокую электронную проводимость сферических частиц активного материала. Удельная емкость разряда катодного материала LFP/ОУНТ возрастает на 20-25% (при высоких плотностях тока – 10С и более) в сравнении с аналогичным материалом, не содержащим нанотрубок в составе.

Литература

1. A.V. Kubarkov, A.V. Babkin, O.A. Drozhzhin, K.J. Stevenson, E.V. Antipov, V.G. Sergeyev // *Nanomaterials*, 2023, Vol. 13, p. 1771. <https://doi.org/10.3390/nano13111771>

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00246, <https://rscf.ru/project/22-73-00246/>.

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В LiCoO_2

Боев А.О., Абакумов А.М., Аксенов Д.А.

*Сколковский институт науки и технологий, 1121205, Москва, Большой бульвар, д. 30 стр.1,
e-mail: a.boev@skoltech.ru*

Поверхностная сегрегация допантов в слоистых оксидах, используемых в качестве катодных материалов металл-ионных аккумуляторов, в последние годы привлекает все большее внимание¹. Увеличение поверхностной концентрации допантов коррелирует с ухудшением либо улучшением электрохимических характеристик, что связывают с их влиянием на стабильность электрохимически активной поверхности. Однако конкретные физико-химические причины сегрегации остаются малоизученными.

При помощи теории функционала плотности мы провели исследование сегрегации коммерчески важных допантов Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe и Ni на низкоэнергетической поверхности (104) LiCoO_2 (LCO). Согласно нашим результатам, все рассмотренные элементы, за исключением Al и Cr, склонны к сегрегации. Мы показали, что эффект сегрегации в первую очередь обусловлен разницей поверхностных энергий между решетками LCO и растворенного вещества, и объясняется в рамках теории кристаллического поля. Вторичный эффект связан с разницей упругих вкладов из-за несоответствия размеров ионов кобальта и ионов допанта.

На основе полученных результатов нами предлагается ряд дескрипторов для описания склонности допантов к поверхностной сегрегации, а также обсуждается влияние сегрегирующих элементов на электрохимические характеристики слоистых катодов.

Литература

1. Boev A. O. et al., *Applied Surface Science*, 2021, **537**, 147750.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30003.



ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДАМИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Евщик Е.Ю.,^а Ильина М.Г.,^б Шиховцева А.В.,^а
Хамитов Э.М.,^б Борисевич С.С.^а

^а ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, МО,
г. Черноголовка, проспект ак. Семенова, 1,
e-mail: monrel@mail.ru

^б ФГБНУ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, Уфа, пр. Октября, 71

Оценка окислительных и восстановительных потенциалов (ОВП) электролитов литий ионных аккумуляторов (ЛИА) совокупными методами вычислительной химии может существенно ускорить и упростить процесс создания высоковольтной батареи нового поколения. При этом алгоритм расчета ОВП должен быть не только точным, но и быстрым. В нашей работе предложены теоретические принципы оценки ОВП электролитов ЛИА путем рассмотрения растворов LiDFOB с различной концентрацией соли в смесях растворителей EC/DMC и SL/DMC. Преимущество нового алгоритма¹ по сравнению с предыдущими вариантами теоретического определения² ОВП заключается в тщательном анализе траекторий молекулярно-динамических симуляций исследуемых растворов с последующим определением статистически значимых комплексов, способных внести существенный вклад в стабильность электрохимической системы. Геометрические параметры комплексов были оптимизированы методами квантовой химии с последующей оценкой их восстановительной и окислительной стабильности. В завершении были оценены аддитивные величины ОВП в зависимости от состава электролита и концентрации соли.

Результаты теоретических расчетов находятся в согласии с экспериментальными данными. Предполагаемые в теоретических расчетах состав и строение комплексов согласуются с данными спектров ЯМР растворов электролитов той же концентрации. Рассчитанные значения ОВП удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми значениями. Они корректно отражают тенденцию изменения потенциалов с увеличением концентрации соли. По этой причине мы считаем, что предложенный алгоритм расчета может быть применен для оценки ОП других электрохимических систем.

Литература

1. Evshchik E.Y., Borisevich S.S. et al *Electrochem*, 2024, **5**(1), 107-123.
2. Dobrovolsky Y.A., Plyina M.G. et al *Batteries*, 2022, **8**(12), 292.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ № 124013000692-4.

ПОЛИАНИОННЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ Mn И Fe

**Захаркин М.В.,^а Алёшин С.А.,^а Ябланович А.Д.,^{а,б}
Попов С.П.,^а Дрожжин О.А.,^а Антипов Е.В.^{а,б}**

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: maxim@elch.chem.msu.ru*

^б *Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой Бульвар 30, стр.1*

Наряду с высокоёмкими слоистыми оксидами в качестве перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов рассматриваются фосфаты $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, демонстрирующие обратимую ёмкость более 100 мАч/г на высоких токах заряда и разряда в течение тысяч циклов с малой потерей ёмкости^{1,2}.

Замещение V на Mn в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ снижает стоимость материалов и повышает рабочий потенциал выше 3.4 В отн. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. При замещении V на Fe в каркасе NASICON окислительно-восстановительный процесс $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ происходит при потенциале ~ 2.5 В отн. Na/Na^+ . В присутствии пирофосфатной ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) группы в $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ потенциал перехода $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ повышается вплоть до ~ 3 В отн. Na/Na^+ , что делает данный материал привлекательным для практического применения.

Доклад будет посвящён связи химического состава и электрохимических свойств двух типов катодных материалов, содержащих широко распространённые элементы Na, Mn и Fe.

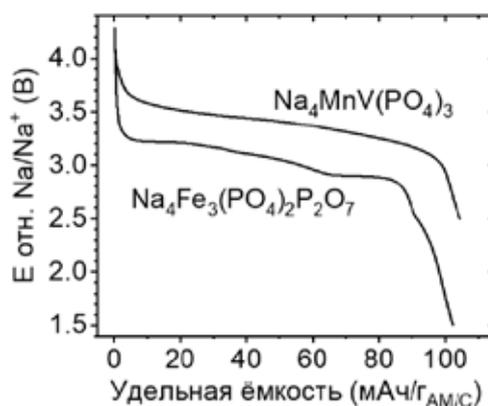


Рисунок 1. Гальваностатические кривые $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

Литература

1. Saravanan K., Mason C. W., Rudola A., Wong K. H., Balaya P. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**, 444.
2. Xu C., Zhou L., Gao T., Chen Z., Hou X., Zhang J., Bai Y., Yang L., Liu H., Yang C., Zhao J., Hu Y. *Journal of the American Chemical Society*, 2024.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00107.



ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕХОДА К ТОНКОПЛЁНОЧНЫМ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ильина Е.А.,^а Калинина Е.Г.^{б,в}

^а *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620066, Екатеринбург, улица Академическая 20,
e-mail: ilyina@ihte.ru*

^б *Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, улица Амундсена 106*

^в *Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета,
620002 Екатеринбург, улица Куйбышева 48
e-mail: jelen456@yandex.ru*

В настоящее время большой интерес во всем мире вызывает разработка полностью твердотельных литиевых источников тока. Переход к подобным конструкциям от традиционных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) позиционируется как возможный способ решения проблемы безопасности (особенно в экстремальных условиях эксплуатации – повышенные температуры, давление и агрессивные среды) и увеличения срока службы источника тока. Для того чтобы конкурировать с существующими ЛИА, использующими полимерные сепараторы толщиной около 20 мкм, необходимы твердые электролиты толщиной ~20 мкм и менее. Полностью твердотельные тонкопленочные литий/литий-ионные микробатареи, сочетающие в себе архитектуру твердотельных батарей и тонкопленочное производство, считаются идеальными встроенными источниками питания для микроэлектронных устройств. Однако связь энергоэффективности устройства и толщины электролита в настоящее время не является полностью определенной, несмотря на кажущуюся очевидность эффективности тонких пленок.

В литературе представлены и протестированы полностью твердотельные ячейки с Li анодом, традиционными для литий-ионных аккумуляторов катодными материалами (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiFePO_4) и литий-проводящими твердыми электролитами (сульфидные, либо оксидные соединения). Анализ современных работ показывает, что при более низких значениях проводимости тонкопленочного электролита по сравнению с объёмными образцами наблюдаются более высокие значения разрядной ёмкости и плотности энергии литиевых полностью твердотельных аккумуляторов, в том числе, для электролитов семейства $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Решение проблемы быстрой зарядки аккумуляторов взаимосвязано со снижением внутреннего сопротивления ячейки, что может быть достигнуто за счет применения тонкопленочных электролитов.

ПРИЧИНЫ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ И ГРАФИТА

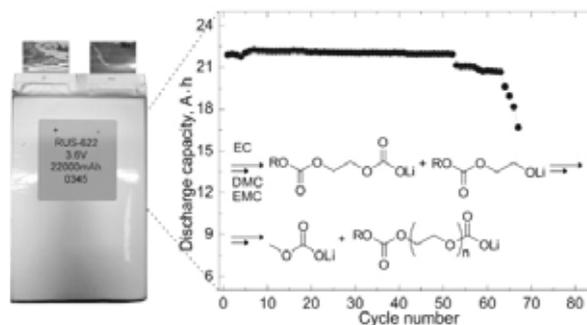
**Каторова Н.С.^а, Галушко А.С.^а, Бурыкина Ю.В.^а, Фахрутдинов А.Н.^а,
Клюев В.В.^б, Булюкина В.А.^б, Крамарев И.Ю.^б, Пажетнов Е.М.^б,
Абакумов А.М.^б, Анаников В.П.^а, Антипов Е.В.^{а-в}**

^а *Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47с1,*

^б *Сколковский институт науки и технологии, 121205, Москва, Большой бульвар 30с1*

^в *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1
e-mail: natalia.katorova@ioc.ac.ru*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на основе слоистого оксида лития с высоким содержанием никеля $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) и графита являются эффективной технологией электрохимического накопления энергии для электротранспорта. Тем не менее, ЛИА подвергаются деградации в процессе электрохимического циклирования. В работе изучено изменение состава электролита после ресурсных испытаний ячейки ЛИА с катодом на основе NMC622 и анодом на основе графита с номинальной емкостью 22 А·ч с целью установления причин резкого уменьшения разрядной емкости. Комбинация методов ЯМР-спектроскопии с внешним стандартом и масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МСВР) позволила установить непрерывное разложение линейных карбонатов диметилкарбоната и метилэтилкарбоната, связанное с нарушением образования защитных поверхностных слоев на графитовом электроде. Кроме того, наличие воды в следовых количествах приводит к образованию кислоты HF, которая растворяет компоненты поверхностной пленки с регенерацией H_2O , образуя «открытую» поверхность на графите, на которой впоследствии происходит электрохимическое разложение карбонатов.





КВАЗИ-ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

**Климов В.В.^а, Коляганова О.В.^а, Брюзгин Е.В.^а, Кубарьков А.В.^б,
Бабкин А.В.^б, Навроцкий А.В.^а, Сергеев В.Г.^б, Антипов Е.В.^б**

^а *Волгоградский государственный технический университет, пр. им. Ленина д. 28,
400005 Волгоград, Россия
e-mail: vicklimov@gmail.com*

^б *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1,
119991 Москва, Россия*

В настоящее время потребность в химических источниках тока увеличивается с каждым годом, при этом, одним из актуальных направлений является разработка твердотельных батарей на основе полимерных электролитов¹. Системы с использованием твердых полимерных электролитов (ТПЭ) характеризуются высокой безопасностью и возможностью использовать металлический литий в качестве анода². Основным недостатком ТПЭ является низкая ионная проводимость, например, ТПЭ на основе полиэтиленоксида характеризуются ионной проводимостью порядка 10^{-7} См/см. В связи с этим актуальным вопросом является создание полимерных композиционных систем, обеспечивающих высокую ионную проводимость.

В данной работе для решения данной проблемы получали квази-ТПЭ с небольшим количеством остаточного растворителя на основе смесевых полимерных композиций поливинилиденфторида и ряда полиметакрилатов с электроотрицательными группами, способных координировать ионы лития, с солями лития LiPF_6 , LiFSI и LiTFSI . Изучено влияние состава полимерной смеси на синергетические свойства, особенности формирования, микроструктуру и ионную проводимость квази-ТПЭ. Использование смесевой полимерной матрицы с небольшим содержанием растворителя (до 20 масс. %) обеспечивает достижение высоких значений ионной проводимости: до $3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 25°C и до $1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 80°C . Твердый электролит обеспечивает высокие электрохимические характеристики ячейки $\text{LiFePO}_4/\text{ТПЭ}/\text{Li}$ – удельную емкость 154 мАч/г при скорости циклирования $\text{C}/10$ и циклическую устойчивость в режиме продолжительного циклирования в течение не менее 500 циклов при скорости 1C .

Литература

1. Tarascon J.-M., Armand M. // Nature 2001, 414, 359–367.
2. Mindemark, J., Lacey, M. J., Bowden, T., Brandell, D. // Progress in Polymer Science 2018, 81, 114–143.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-73-30006-П.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ПОТЕРЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ В ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, НА ЭНЕРГОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Комайко А.И., Шраер С.Д., Назаров Е.Е., Тябликов О.А.,
Федотов С.С., Никитина В.А.**

*Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар 30, стр.1
e-mail: alena.komayko@skoltech.ru*

Металл-ионные аккумуляторы завоевали мировое признание благодаря высокой энергоемкости и стабильному функционированию при многократных циклах заряда-разряда. Однако их применение ограничено узким диапазоном рабочих температур, что становится критическим недостатком в условиях холодного зимнего климата, характерного для России, и затрудняет использование устройств с такими источниками питания в регионах с суровыми погодными условиями.

Падение энергоемкости металл-ионного аккумулятора при понижении температуры часто относят к проявлению ограничений, связанных с медленной твердотельной диффузией, ростом металлических дендритов, падением электропроводности электролита в пористых композитных электродах, а также с замедленной кинетикой переноса заряда.¹ Однако, для материалов, претерпевающих фазовые переходы, поляризация электродов при понижении температуры также может быть обусловлена медленной кинетикой стадии нуклеации новой фазы в объеме частицы исходного материала. В настоящей работе на примере модельных материалов LiFePO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ впервые показано, что вклад стадии нуклеации в общие поляризационные потери при низких температурах может определять величину гистерезиса кривых заряда/разряда. Также, на примере материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NaVPO_4F , для которых характерны двухфазный и твердорастворный механизмы, соответственно, установлено, что потери емкости при низких температурах могут быть обусловлены медленным движением фазовой границы при протекании фазового перехода.² Полученные результаты позволили впервые провести систематический анализ факторов, лимитирующих скорость обратимой интеркаляции ионов в электродные материалы, претерпевающие фазовые переходы в широкой области составов.

Литература

1. Qin, M.; Zeng, Z.; Cheng, S.; Xie, J. *Interdiscip. Mater.* 2023, **2**, 308.
2. Komayko A.I.; Shraer S.D.; Fedotov S.S.; Nikitina V.A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, **15**, 43767.



НАНОСТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М., Ли С.А., Ковтушенко Е.В., Кулова Т.Л.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 к.4,
e-mail: Yulia.kudryashova@mail.ru*

Ужесточение требований к энергоёмкости распространённым литий-ионным (ЛИИ) и развивающимся натрий-ионным аккумуляторам (НИИ), побуждает исследователей разрабатывать новые электродные материалы, обеспечивающие высокую ёмкость и рабочее напряжение аккумулятора, долгий срок эксплуатации и экономическую целесообразность их применения.

Активные покрытия на основе наноструктурированного германия, полученные в результате катодного восстановления из водных растворов GeO_2 , являются высокоёмким материалом для анодов ЛИИ и НИИ. Данный метод синтеза не требует применения высоких температур и сложного технологического оборудования, а также дорогостоящих и токсичных прекурсоров Ge, что является экономически выгодным. Испытания полученных материалов показали их способность интеркалировать/деинтеркалировать ионы лития, и натрия, хорошую стабильность при циклировании и низкий электродный потенциал, что делает данные структуры многообещающим анодным материалом для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Теоретическая ёмкость германия при внедрении лития и натрия составляет 1624 мАч/г и 1107 мАч/г соответственно. Для снижения потерь необратимой ёмкости на первых циклах и повышения ресурса электродов необходима добавка винилкарбоната (ВК) в электролиты [1]. Таким образом практическая ёмкость электродов на основе наноструктур Ge при обратимом взаимодействии с литием и натрием составила 1300 мАч/г и 600 мАч/г соответственно [2].

Литература

1. Lebedev, E.A., Gavrilin, I.M., Kudryashova, Y.O., Martynova, I.K., Volkov, R.L., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Borgardt, N.I. Gavrilov, S.A. Batteries 2022, 8, 109.
2. I.M. Gavrilin, Yu.O., Kudryashova, A.A. Kuz'mina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, V.V. Emets, R.L. Volkov, A.A. Dronov, N.I. Borgardt, S.A. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2021, 888.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-79-10312, <https://rscf.ru/en/project/20-79-10312/>

ФОРМИРОВАНИЕ SOLID ELECTROLYTE INTERPHASE В ЛИТИЙ-ИОННОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Лучкин С.Ю., Пажетнов Е.М.

*Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар д.30, стр.1, Москва 121205,
e-mail: s.luchkin@skoltech.ru*

Одним из важнейших компонентов, играющих значительную роль в работоспособности и безопасности литий-ионного аккумулятора, является твёрдый интерфейс между электродом и электролитом, называемый Solid Electrolyte Interphase (SEI). Несмотря на почти три десятилетия исследований, SEI остается одним из наименее изученных компонентов литий-ионного аккумулятора, в особенности начальный этап его формирования. В данной работе представлены микроскопические доказательства формирования переходного слоя SEI внутри графита, вызванного соинтеркаляцией и восстановлением сольватированных ионов Li^+ . Используя метод отслаивания скотчем, мы получили прямой доступ к интеркалированным компонентам и продуктам их окислительно-восстановительных реакций внутри графита на различных этапах цикла формовки, и проследили их эволюцию. Результаты показали, что сольватированный Li интеркалирует внутрь графита вблизи поверхности при потенциале выше ^1V относительно Li^+/Li . Восстановление интеркалированных компонентов происходит одновременно с формированием SEI на поверхности графита, что приводит к образованию блистеров и отслаиванию верхних слоёв графита. Продукты восстановления интеркалированных компонентов в основном неорганические и, предположительно, исчезают после окисления, что свидетельствует о переходном характере этого слоя.

Литература

1. Luchkin, S.Yu.; Pazhetnov, E.M. *J. Mater. Chem. A* 2023, **11**, 14878-14886

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00041.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КАЛИЙ-ИОННОГО ПРОВОДНИКА KScPO_4F СО СТРУКТУРОЙ KTiPO_4

Маршеня С.Н.,^а Антипов Е.В.,^{а,б} Федотов С.С.^а

^а Центр энергетических технологий, Сколтех, Большой бульвар, Москва, 30с1, 121205

^б Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991
e-mail: Sergey.Marshenya@skoltech.ru

Одним из направлений развития пост-литиевых источников тока является переход на твердотельные устройства, в которых электролит, содержащий органические растворители, заменён на неорганический ионный проводник. В случае калий-ионных аккумуляторов существует немного неорганических проводников, имеющих трёхмерную ионную проводимость выше 10^{-6} См/см.

Соединения со структурой калий-титанил фосфата (КТФ) имеют одномерную диффузию ионов калия в структуре, что обеспечивает их успешное применение в качестве электродов калий-ионных аккумуляторов. Замена *d*-металла на скандий позволяет не только избавиться от RedOx реакций, но и значительно увеличивает объём ячейки. Таким образом KScPO_4F имеет наибольший объём ячейки среди фосфатных и фторидофосфатных КТФ, что обеспечивает возможность трёхмерной диффузии калия в структуре. Значения калий-ионной проводимости составляют $2.2 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре. Рассчитанные методом BVEL значения энергии активации составляют 0.25 эВ вдоль оси *c* и 0.89 эВ вдоль осей *a* и *b*.

В докладе будут подробно рассмотрены синтез, уточнение структуры и электрохимические свойства калий-ионного проводника KScPO_4F , особенности создание мультимодальной смеси и термической стабильности.

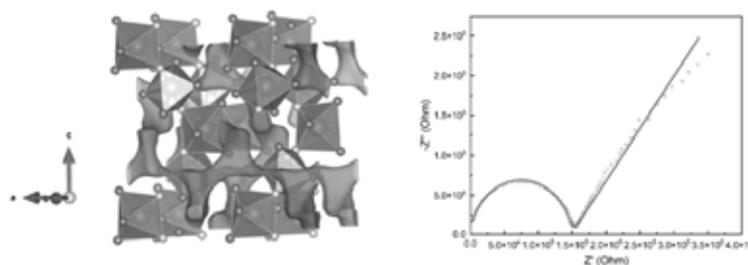


Рисунок 1. Структура KScPO_4F с каналами миграции ионов калия (слева) и годограф электрохимического импеданса для KScPO_4F при 25°C. (справа)

НОВЫЕ ФОСФАТЫ $\alpha\text{-Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{PO}_4$ КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Мацаев Б.А., Лучинин Н.Д., Федотов С.С.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар, 30стр1,
e-mail: bulat.matsaev@skoltech.ru*

Разработка новых доступных, дешевых и экологичных катодных материалов на основе железа с улучшенными энергетическими характеристиками является первоочередной задачей для экономической эффективной коммерциализации натрий-ионных аккумуляторов (НИА).

В данной работе представлен новый класс железосодержащих фосфатов, $\alpha\text{-Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{PO}_4$ ($x < 1$, $y \leq 0.25$), изотипных $\alpha\text{-CrPO}_4$, позиционируемых как перспективные катодные материалы для НИА. Разработан и оптимизирован двухстадийный метод синтеза, сочетающий получение специального прекурсора гидротермальным способом и последующий высокотемпературный отжиг. Проведено уточнение кристаллической структуры $\alpha\text{-Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{PO}_4$, химический состав подтвержден методами энергодисперсионной рентгеновской, Мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии, морфология частиц материала исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Показано, что электродные материалы на основе $\alpha\text{-Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{PO}_4/\text{C}$ обладают обратимой электрохимической активностью в 2.0–4.2 В отн. Na^+/Na . В частности, $\alpha\text{-Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$ демонстрирует средний потенциал 3.1 В и удельную разрядную емкость 108 мАч/г.

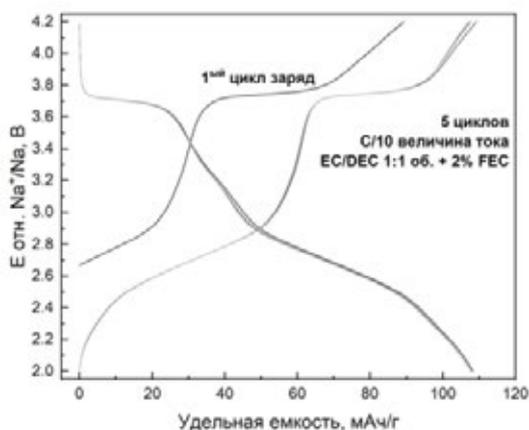


Рисунок 1. Гальваностатические кривые заряда/разряда композита $\alpha\text{-Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$ против металлического натрия.

В докладе будут подробно рассмотрены особенности синтеза, химического состава и кристаллической структуры $\alpha\text{-Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{PO}_4$, а также их взаимосвязь с электрохимическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10125.



ПОДАВЛЕНИЕ РОСТА МИКРОТРЕЩИН В Mg-ЗАМЕЩЕННЫХ Ni-ОБОГАЩЕННЫХ NMC ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Моисеев И.А., Голубничий А.А., Павлова А.Д., Савина А.А., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, Большой Бульвар 30 стр. 1, Москва, 121205, Россия,
e-mail: ivan.moiseev@skoltech.ru*

Слоистые оксиды переходных металлов (ПМ) $\text{LiNi}_{2/3-x}\text{Mn}_{4+y}\text{Co}_{3+z}\text{O}_2$ с высоким содержанием никеля ($x \geq 0,6$, так называемые Ni-обогащенный NMC) считаются перспективными катодными материалами для литий-ионных аккумуляторов нового поколения. Однако их практическое применение ограничено из-за быстрого снижения удельной емкости при длительном электрохимическом циклировании. Эта проблема является следствием накопления структурных напряжений в богатых никелем NMC во время электрохимического циклирования, что приводит к ухудшению механической целостности катода из-за растрескивания вторичных частиц, в то время как проникновение электролита в частицы через микротрещины ускоряет процесс деградации материала. Многообещающим подходом к подавлению необратимых структурных изменений является химическая модификация катионной подрешетки. Элементы, которые могут занимать оба положения Li и ТМ, выбираются для легирования в катионную подрешетку, однако большинство опубликованных данных о катионном замещении богатых Ni NMC носят чисто эмпирический характер, без уточнения роли легирующих добавок.

В рамках этой работы Mg-замещенный $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0,05, 0,1$) был синтезирован раствор-расплавным методом в виде монокристаллических частиц с целью подавления образования микротрещин, а также для выяснения механизма стабилизации и подавления процесса трещинообразования. Совместное уточнение рентгеновской и нейтронной дифракции показало, что катионы Mg^{2+} в слоистой оксидной структуре одновременно занимают октаэдрические положения Li (3a) и ПМ (3b). Используя метод EDX-STEM с высоким разрешением, было подтверждено распределение магния в пределах участков 3a и 3b. Гальваностатические испытания показали, что присутствие Mg улучшает стабильность материалов при длительном циклировании. В случае 5%-ной степени замещения магния образец демонстрирует сохранение емкости по сравнению с первоначальными 94% после 300 циклов зарядки/разряда по сравнению с 88% для незамещенного одного. В докладе будет показано, что Mg играет роль "стабилизатора" структуры и подавляет образование микротрещин, а также их распространение.

Исследование финансируется Российским научным фондом (РНФ) (Грант № 23-73-30003).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В СТРУКТУРАХ $\text{Na}_6\text{M}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Морхова Е.А.,^а Шиндров А.А.,^б Кабанов А.А.^а

^а Самарский Государственный технический университет,
443099, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: eliztimofeva@mail.ru

^б Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Поиск проводников среди полианионных соединений является актуальной задачей электрохимии. Особое внимание привлекают структуры, содержащие переходные металлы, благодаря возможности регулирования потенциала редокс-пары. Ранее мы теоретически и экспериментально исследовали проводимость в тихитах $\text{Na}_6\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ (пр. гр.: Fd-3) [1]. В настоящей работе мы расширили выборку, отобрав изоструктурные соединения, но имеющие в составе *d*-металлы.

При помощи геометрико-топологического анализа в программе ToposPro, мы обнаружили возможность 3D диффузии натрия во всех структурах. Далее для них была рассчитана энергия миграции Na^+ (E_m) в рамках метода валентных усилий связи (ВУС) в программе softBV (Табл. 1). Затем мы вычислили ионную проводимость, применив кинетическое Монте-Карло (КМС) моделирование. Рассчитанные при помощи теории функционала плотности (ТФП) энергии образования вакансий натрия составили величины менее 1.6 эВ.

Структура	ВУС: $E_m(\text{Na}^+)$, эВ			КМС: σ , См cm^{-1}	E_g , эВ*
	1D	2D	3D		
$\text{Na}_6\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$	0.37	0.37	0.37	2.6×10^{-7}	4.53
$\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$	0.38	0.38	0.38	7.2×10^{-8}	0.00
$\text{Na}_6\text{Ni}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$	0.44	0.44	0.44	2.9×10^{-8}	3.25
$\text{Na}_6\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$	0.46	0.46	0.46	1.3×10^{-8}	3.90
$\text{Na}_6\text{Co}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$	0.47	0.47	0.47	1.7×10^{-8}	2.72

Таблица 1. Энергия миграции (ВУС расчёты), ионная проводимость (КМС моделирование) и ширина запрещенной зоны E_g в тихитах.

Также в рамках ТФП моделирования изучены электродные потенциалы и степени изменения объёма структур, при (де)интеркаляции ионов натрия.

Литература

1. Shindrov A.A., Morkhova Ye.A. *Dalton Transactions*, 2024.

Теоретические исследования выполнены при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-73-01067, <https://rscf.ru/project/23-73-01067/>).



МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТРИФИЛИНА С ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЭНЕРГИИ

Назаров Е.Е.,^а Иванова Т.В.,^{а,б} Антипов Е.В.,^в Федотов С.С.^а

^а Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар 30, 1 Москва, 121205, Россия,
e-mail: eugene.nazarov@skoltech.ru

^б Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь 9, 125047 Москва

^в МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991 Москва

Несмотря на длительные исследования и успешную коммерциализацию катодного материала LiFePO_4 со структурой трифилина, процессы получения материала, а также его эксплуатационные характеристики нуждаются в модификации. Внимание исследователей сконцентрировано на увеличении основных характеристик материала, таких как рабочий потенциал, удельная емкость, а также плотность энергии. Среди всех существующих подходов улучшения функциональных характеристик материала следует выделить замещение Fe на переходные металлы 3-d ряда с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, а также модификацию микроструктуры с целью получения сферических агломератов. Описанные стратегии позволяют повысить как объемную, так и гравиметрическую плотности энергии катодного материала. Объектом исследования доклада является $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ (ЛФМП) - один из наиболее перспективных кандидатов для разработки катодов со структурой трифилина нового поколения.

В качестве прекурсора для получения ЛФМП со сферической морфологией был использован материал со структурой дитмарита ($\text{NH}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), полученный методом соосаждения. Синтезированный прекурсор обладает сферической морфологией, средним размером вторичных агрегатов 30 мкм и насыпной плотностью 1.5 г·см⁻³. Разработанная технология позволяет существенно снизить расходы лития для производства катодного материала, а также минимизировать влияние антисайт дефектов на электрохимические характеристики материала¹.

В настоящем докладе будет детально освещен синтез ЛФМП со сферической морфологией, а также описаны изменения микроструктуры во время трансформации дитмарит-трифилин. Полученный материал обладает высоким уровнем эксплуатационных характеристик: разрядная емкость на скорости циклирования C/10 и 5C составляет 140 и 90 мАч/г соответственно. Сохранение емкости после 250 циклов на плотности тока 1C и 5C составило 85 и 86%.

Литература

1. Koeva, V.; Boyadzhieva, T.; Stoyanova, R. *Crystal Growth & Design* 2019, **19**, 3744.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-33-90291.

ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИЕ Ni-ОБОГАЩЕННЫЕ СЛОИСТЫЕ ОКСИДЫ С УЛУЧШЕННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

Савина А.А., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар д.30, стр.1, Москва 121205, Россия,
e-mail: a.savina@skoltech.ru*

Ni-обогащенные слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, $x \geq 0.6$), так называемые Ni-обогащенные NMCXYZ, стали одними из перспективных катодных материалов для современных литий-ионных аккумуляторов благодаря их высокой обратимой электрохимической емкости (180-200 мАч/г), плотности энергии (640-720 Втч/кг) и относительно низкой стоимости. Однако высокий спрос на увеличение запаса хода электромобилей требует применения современных катодных материалов с еще более высокой плотностью энергии (>800 Втч/кг)¹. Одной из перспективных стратегий удовлетворения этого требования является увеличение доли Ni в NMC, что приводит к созданию слоистых оксидов с содержанием Ni >0.85 , демонстрирующих разрядную емкость до 230 мАч/г². Тем не менее, повышение концентрации Ni не только увеличивает плотность энергии, но и вызывает резкие структурные изменения, приводящие к возникновению микротрещин на уровне агломератов и первичные частицы³, что является одной из основных причин быстрой деградации Ni-обогащенных NMC. Эти проблемы в основном связаны с коммерциализированными NMC в виде сферических агломератов микрометрового размера, состоящих из случайно ориентированных первичных наночастиц. Напротив, радиально ориентированные первичные частицы позволяют катодному агломерату сжиматься и равномерно расширяться, заметно подавляя образование микротрещин и тем самым улучшая циклическую стабильность.

В данном докладе будут освещены и проанализированы основные аспекты подходов к синтезу для получения Ni-обогащенных NMC со стабилизированной микроструктурой, а также влияние различных синтетических параметров на электрохимические свойства разрабатываемых катодных материалов.

References

1. W. Li; E.M. Erickson; A. Manthiram, *Nat Energy*, 2020, 5, 26.
2. C. Wang; L. Tan; H. Yi; Z. Zhao; X. Yi; Y. Zhou; J. Zheng; J. Wang; L. Li, *Nano Res*, 2022, 15, 9038.
3. W. Liu; P. Oh; X. Liu; M.-J. Lee; W. Cho; S. Chae; Y. Kim; J. Cho, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54, 4440.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-30003, <https://rscf.ru/project/23-73-30003/>



ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ АНОДАХ LI-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Алпатов С.С., Семенихин О.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru*

При зарядке Li-ионного аккумулятора с металлическим алюминиевым анодом на аноде протекает реакция сплавообразования алюминия с литием с образованием сначала твёрдого раствора α -LiAl, а затем с образованием интерметаллического соединения β -LiAl. Твёрдый раствор имеет ту же кристаллическую структуру что и алюминий, а β -LiAl - объёмно-центрированную решётку типа фазы Цинтля¹. Соответственно переход из α фазы в β фазу характеризуется значительной структурной перестройкой. При этом вначале образуется α -LiAl, а затем из твёрдого раствора образуется β -LiAl.

В данной работе были проведены измерения спектров электрохимического импеданса в процессе литирования металлических алюминиевых анодов и получены значения концентрации ионов лития и константы скорости образования β фазы из твёрдого раствора α -LiAl в различных условиях. Были предложены пути повышения зарядных-разрядных токов и удельной емкости металлических алюминиевых анодов без ухудшения их характеристик, в частности, циклируемости и кулоновской эффективности.

Литература

1. Liu, D.X., Co, A.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 231.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Московского Государственного университета имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21- 121011590088-4.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИМОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т акад. Семенова, 1
e-mail: slesarenkoa@icp.ac.ru*

В настоящее время стоит вопрос о поиске электролитных систем, которые могли бы обеспечить работу литиевого источника тока при низких температурах. Растворителями для таких электролитов могут выступать эфирные олигомеры с этиленоксидными звеньями – $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, так называемые глимы.

В работе получены новые электролиты на основе глимов и соли бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) (Табл. 1). Измерена проводимость электролитов в диапазоне температур от -30 до 20°C с шагом в 10 градусов методом кондуктометрии. Границу электролит/ Li изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса в ячейках CR2032 с Li -электродами. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Состав электролита	σ , мСм/см		$E_a^{\text{эф}}$, кДж/ моль
	20°C	-20°C	
1 М LiTFSI в 1,3-диоксолане/диглиме (ДОЛ/ G_2 (1:2))	8.6	3.7	3.1
1 М LiTFSI в диметоксиэтаноле/тетраглиме (ДМЭ/ G_4 (2:1))	7.3	3.0	3.4
1 М LiTFSI в ДОЛ/ G_2 /ДМЭ/ G_4 (1:2:2:1)	7.2	2.9	3.3

Таблица 1. Составы электролитов и значения проводимости

Более высокие значения проводимости и минимальная эффективная энергия активации достигаются при использовании первого состава (1 М LiTFSI в ДОЛ/ G_2 (1:2)).

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии сольватации комплексов $\text{Li}^+(\text{ДОЛ})_2(\text{G}_2)_4$, $\text{Li}^+(\text{ДМЭ})_2(\text{G}_4)$, $\text{Li}^+(\text{ДОЛ})(\text{G}_2)$ ($\text{ДМЭ})(\text{G}_4)$, которые составляют 148.1, 130.9, 126.8 ккал/моль, соответственно. Они показывают, что при низких температурах процесс десольватации Li^+ на границе с Li -анодом в данном ряду протекает легче.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер гос. задания 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).



МЕХАНИЗМ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ВВЕДЕНИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ПО ДАННЫМ ЯМР

**Слесаренко Н.А.,^а Черняк А.В.,^{а,б} Волков В.И.,^{а,б} Слесаренко А.А.,^а
Баймуратова Г.Р.,^а Хатмуллина К.Г.,^{а,в} Ярмоленко О.В.^а**

^а *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка, пр.акад. Семенова, 1,
e-mail: n.slesarenko@icp.ac.ru*

^б *Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,
142432, Черноголовка, улица Академика Осипьяна, 2,*

^в *Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»,
111250, Москва, улица Красноказарменная 14*

Разработка высокопроводящих электролитных систем для безопасных и высокоэффективных накопителей энергии требует детального изучения ионного и молекулярного транспорта в различных пространственных масштабах, что позволяет сделать метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП)^{1,2}.

В данной работе методом ЯМР изучены особенности ионного и молекулярного транспорта в 5-ти компонентных электролитных системах на основе полимера (диакрилата полиэтиленгликоля), растворителя - этиленкарбоната, соли LiBF₄, ионной жидкости (1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат) и наночастиц TiO₂ (d~21 нм). Методом ЯМР с ИГМП было обнаружено, что в электролите в присутствии TiO₂ существует два типа транспорта ионов и молекул (быстрый и медленный), с заселенностью фаз 0.7 и 0.3, соответственно. При увеличении доли растворителя – этиленкарбоната удалось получить высокоподвижные катионы лития, что позволило создать электролиты с преобладающей литиевой проводимостью, конкурирующей с катионами имидазолиевой ионной жидкости и успешно испытать их в прототипе литиевого аккумулятора с LiFePO₄-катодом.

Литература

1. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Khatmullina K.G., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Volkov V.I., Yarmolenko O.V. *Membranes*, 2023, **13**, 776.
2. Khatmullina K.G., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Berezin M.P., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. *Membranes*, 2023, **13**, 548.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ПИРОХЛОРОВ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ташланов М.Ю.,^а Маршеня С.Н.,^а Антипов Е.В.,^{а,б} Федотов С.С.^а

^а Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: mikhail.tashlanov@skoltech.ru

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Кислород-дефицитные пирохлоры состава $KM_xW_{2-x}O_6$ ($M - Ta, Nb, Ti, Cr, Al$) (Рис. 1а) были впервые изучены с точки зрения электрохимических свойств в применении к калий-ионным аккумуляторам. Для всех соединений была показана обратимая окислительно-восстановительная активность в анодной области с формальными потенциалами $\sim 1.08 - 1.40$ В. Состав $KNbWO_6$ продемонстрировал высокую стабильность в длительном гальваностатическом циклировании (Рис. 1б). Механизм де/интеркаляции калия в структуру $KNbWO_6$ был изучен *operando* рентгеновской дифракцией и подтверждён электрохимическими методами.

Дополнительно, составы $KA_{10.33}W_{1.67}O_6$, $KTi_{0.5}W_{1.5}O_6$ и $KNbWO_6$ были исследованы в качестве потенциальных твердых электролитов для КИА. Ионная проводимость соединения $KA_{10.33}W_{1.67}O_6$ составила 5.6 мСм/см при 25 °С, что является одним из наиболее высоких значений среди известных в литературе неорганических калий-ионных проводников¹.

В докладе будут подробно рассмотрены синтез, структурные и электрохимические особенности рассматриваемых соединений как материалов для КИА.

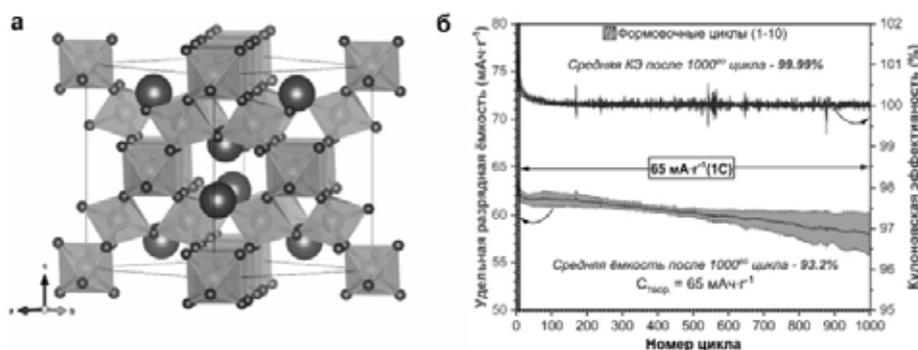


Рисунок 1. (а) Кристаллическая структура пирохлоров $KM_xW_{2-x}O_6$: октаэдры (M/W)O₆ и атомы К.
(б) Длительное гальваностатическое циклирование полуячеек K || KNbWO₆.

Литература

1. Haffner et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**, 13641-13646.



НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ И ОТКАЗОУСТОЙЧИВОСТИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

Ганзбург М.Ф., Груздев А.И., Корнилов Д.Ю., Хечинашвили А.Р.

*Акционерное общество «Авиационная электроника и коммуникационные системы»,
111024, Россия, г. Москва, проезд Энтузиастов, д. 15 стр.8А,
e-mail: Alex@avecs.ru*

Высокая безопасность и отказоустойчивость аккумуляторных батарей (АБ) на основе литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) обеспечиваются только при комплексном подходе к их проектированию и использованию:

- оптимальных системных построений АБ (выбор электрохимической системы ЛИА и структуры АБ, использование обеспечивающих систем: систем контроля и управления¹, терморегулирования, пожаротушения и др.);
- устойчивых к отказам ЛИА и элементов токовых цепей схемотехнических и конструктивных построений АБ²;
- новых материалов и технических решений для защиты ЛИА от возникновения и последствий внутренних коротких замыканий (КЗ).

Наиболее опасные последствия имеет и сложно парируется тепловой разгон (ТР) ЛИА. Расчеты и результаты натурального эксперимента на модельных модулях показали, что разработанная конструкция АБ при КЗ единичного ЛИА с тепловыделением, соответствующим его ТР (200 Вт, 3 минуты, 10 Вт·ч), исключает распространение ТР даже в АБ на базе высокоэнергетических ЛИА с оксидными катодами: температура соседних с короткозамкнутым ЛИА лишь кратковременно повышается до 70 °С.

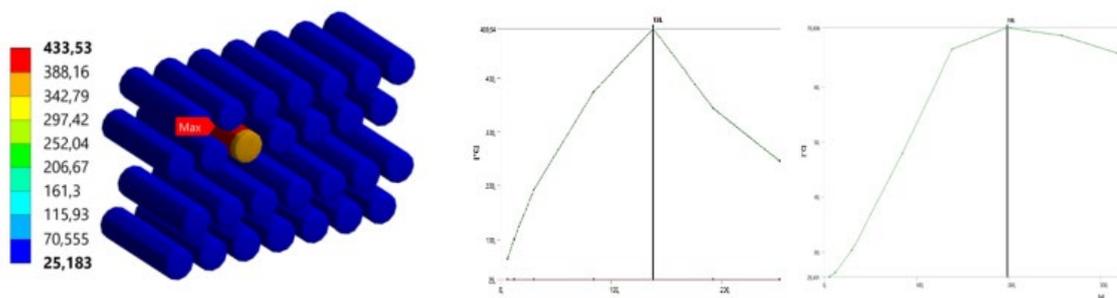


Рисунок 1. Изменение температуры короткозамкнутого (200 Вт) и соседних с ним ЛИА

Литература

1. Ганзбург М.Ф., Груздев А.И., Трофименко В.И. Вопросы электромеханики. *Труды НПП ВНИИЭМ*. 2011, **123**, №4, 29-34.
2. Макриденко Л.А., Жемчугов Г.А., Груздев А.И. *Патент №2667905 РФ*, 2018.

СМЕШАННЫЕ ФОСФАТЫ НИОБИЯ-ВАНАДИЯ КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

**Черкащенко И.Р.,^{а,б} Панин Р.В.,^б Дембицкий А.Д.,^а Аксёнов Д.А.,^а
Хасанова Н.Р.,^б Антипов Е.В.^{а,б}**

^а Сколковский институт науки и технологии, 121205, Москва, Большой бульвар, 30
e-mail: ilia.cherkashchenko@skoltech.ru

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1

Ниобий-содержащие соединения активно исследуются в качестве анодных материалов для металл-ионных батарей из-за их высокой энергоёмкости, которую обеспечивают многоэлектронные редокс процессы¹. Согласно расчётам, в фосфатах окислительно-восстановительный потенциал пары V^{3+}/V^{2+} находится между таковым для пар Nb^{5+}/Nb^{4+} и Nb^{4+}/Nb^{3+} ², что позволяет реализовать трёхэлектронный процесс. Цель данной работы – исследование многоэлектронных реакций в смешанных фосфатах ниобия-ванадия с NASICON-подобными структурами.

С помощью золь-гель метода был синтезирован $LiNbV(PO_4)_3$ со структурой Anti-NASICON, параметры элементарной ячейки которого согласуются с литературными данными³. $LiNbV(PO_4)_3$ демонстрирует обратимую электрохимическую активность: при C/10 в Li-полуячейке разрядная емкость составила ~ 180 мАч/г, в Na-полуячейке ~ 150 мАч/г, что соответствует обратимому внедрению более 2,5 ионов щелочного металла. Величины диффузионных барьеров, рассчитанные с помощью DFT-NEB для ионов Na^+ , сопоставимы с таковыми для других изоструктурных соединений⁴. Таким образом $LiNbV(PO_4)_3$ является первым примером фосфата со структурой Anti-NASICON, для которого наблюдается обратимая электрохимическая активность в Na-полуячейке и реализуются переходы Nb^{5+}/Nb^{4+} и Nb^{4+}/Nb^{3+} .

Литература

1. Y. Yang, J. Zhao. /*Advanced Science*, 2021, **8**, 2004855.
2. A. Padhi, K. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. Goodenough. /*Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, 2581.
3. K. Rangan, J. Gopalakrishnan. /*Journal of Inorganic Chemistry*, 1995, **34**, 1969-1972.
4. J.W. Neo, J. Nyoung, S.T. Hong. / *Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 11901-11908.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00071.



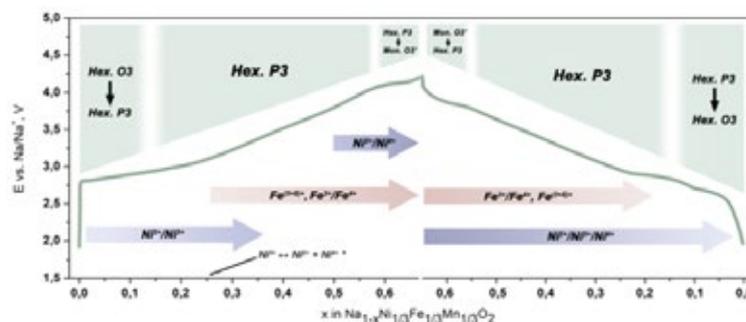
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NI/FE/MN НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $O3\text{-NaNi}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.25 \leq X, Y \leq 0.75$) ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Шевченко В.А.,^а Дрожжин О.А.,^а Антипов Е.В.^{а,б}

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Россия,
e-mail: Shev110195@rambler.ru*

^б *Сколковский институт науки и технологии, центр электрохимических систем хранения энергии,
143026, Москва, Россия*

Натрий-ионные аккумуляторы рассматриваются как будущая альтернатива литий-ионным из-за широкой распространенности натрия. В свою очередь, катодные материалы $O3\text{-NaNi}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ являются отличной альтернативой литийсодержащим слоистым оксидам¹. Возможность использования окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ в катодных материалах для НИА является одним из основных преимуществ, но особенности кристаллохимии катионов железа создают определенные проблемы в процессе (де)интеркаляции натрия.



Operando и ex situ измерения с использованием рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии в сочетании с Мессбауэровской спектроскопией ^{57}Fe позволили нам детально изучить последовательность окислительно-восстановительных переходов, происходящих при заряде и разряде $O3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ². Кроме того, мы проанализировали влияние соотношения Mn, Fe и Ni на электрохимические свойства, термическую стабильность и кинетику (де)интеркаляции Na^+ в оксидах $O3\text{-Na}(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_2$ ³.

Литература

1. Yabuuchi N. et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, **160**, A3131–A3137.
2. Shevchenko V.A. et al. *Chemistry of Materials*, 2023, **35**, 4015–4025.
3. Shevchenko V.A. et al. *Journal of Power Sources*, 2024, **596**, 234092

ФТОРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОР

**Шматова О.И., Хизбуллин А.А., Петровичев А.В.,
Кутовая И.В., Федотов С.С.**

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва,
территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, 30 стр. 1,
e-mail: o.shmatova@skoltech.ru*

Связь С–F является самой прочной одинарной связью в органической химии. Как следствие, фторированные соединения негорючи и имеют высокую устойчивость к химическим превращениям, в том числе к окислению¹.

Благодаря этим свойствам фторированные органические растворители нашли широкое применение в качестве компонентов электролитов для высоковольтных и энергоёмких литий-ионных аккумуляторов²⁻³.

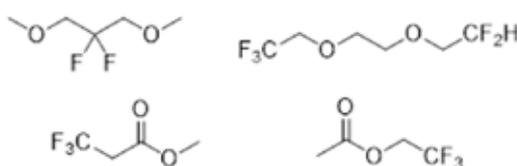


Рисунок 1. Структуры молекул фторированных растворителей.

Нами были разработаны новые электролитные системы на основе фторированных простых и сложных эфиров (Рис. 1), которые способны поддерживать работу литий-ионных и литий-металлических аккумуляторов в течение сотен циклов при потенциалах до 4,5 В. Стоит отметить, что конвенциональные карбонатные электролиты устойчивы до 4,3 В.

Протестированы аккумуляторы в мягком корпусе («пауч-селл») графит||NMC811 на основе двух разработанных электролитных систем. За счет увеличения верхней границы рабочего потенциала удельная емкость и плотность энергии катодного материала увеличивается на 10-15% по обоим параметрам без ущерба для срока службы и стабильности работы аккумулятора.

Литература

1. O'Hagan D. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 308.
2. Fan X., Wang Ch. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 10486.
3. von Aspern N., Röschenhaler G.-V., Winter M., Cekic-Laskovic I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 15978.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00343.



ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМА (ДЕ)ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ Na^+ ОТ АНИОННОГО СОСТАВА В $\text{KTP-NaVPO}_4\text{F}_{1-x}\text{O}_x$

Шраер С.Д.,^a Антипов Е.В.,^{a,б} Федотов С.С.^a

^a Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), 121205, Москва, Россия,
e-mail: Semyon.Shraer@skoltech.ru

^б Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Россия.

Оксоанионные соединения на основе ванадия зарекомендовали себя как перспективное поле для создания высокоэнергоемких и высокомошных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Группа соединений с общей химической формулой $\text{NaVPO}_4\text{F}_{1-x}\text{O}_x$ выглядит наиболее привлекательной благодаря высокой теоретической удельной емкости (145 мАч/г) и возможности стабилизации в структурном типе KTiOPO_4 (КТР), сочетающим необходимые предпосылки для реализации повышенных удельных характеристик. Особое внимание следует уделять механизму (де)интеркаляции ионов Na^+ при протекании электрохимической реакции, напрямую влияющему на мощностные характеристики катодного материала и косвенно на его плотность энергии¹.

Цель данной работы – исследование зависимости механизма (де)интеркаляции ионов натрия от анионного состава в семействе соединений $\text{KTP-NaVPO}_4\text{F}_{1-x}\text{O}_x$.

Ряд новых соединений с общей формулой $\text{KTP-NaVPO}_4\text{F}_{1-x}\text{O}_x$ был получен путем ионного обмена из гидротермально синтезированных аммонийсодержащих прекурсоров²⁻³. Согласно результатам исследований, NaVPO_4F демонстрирует обратимую (де)интеркаляцию ионов натрия по механизму, близкому к твердорастворному, в то время как в случае NaVOPO_4 наблюдается стабилизация ряда промежуточных фаз с разной степенью выраженности. В свою очередь смешанно-анионные соединения $\text{NaVPO}_4\text{F}_{1-x}\text{O}_x$ отличаются полностью наклонным профилем гальваностатических кривых, являясь наиболее предпочтительными материалами с точки зрения удельной энергии и мощности. В докладе будет проведен сравнительный анализ данных гальваностатического циклирования и результатов *operando* синхротронной рентгеновской дифракции для серии полученных материалов.

Литература

1. Komayko A.I. et al., *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2023, **15**(37), 43767-43777
2. Shraer S.D. et al., *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 4097
3. Shraer S.D. et al., *Energy Stor. Mater.*, 2024, **68**, 103358

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10125.

ЛИТИЙ-СЕРНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ АККУМУЛЯТОР: РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ

Ахмедов М.А.,^{а,б} Рабаданов К.Ш.,^а Гафуров М.М.,^а Атаев М.Б.^а

^а *Общество с ограниченной ответственностью "ДАГЛИТИЙ",
367010, Махачкала, ул. Генерала Омарова, 23,
e-mail: ama.mag@mail.ru*

^б *Институт Физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
367025, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45,*

В настоящее время проточные редокс-батареи считаются перспективными системами для безопасного и надежного хранения энергии высокой емкости¹. В данной работе был разработан и исследован прототип литий-серного проточного аккумулятора (ЛСПА), где заряд энергии, произведенный в литий-серных ячейках, сохраняется в перезаряжаемом ионопроводящем неводном электролите, который хранится и подается из отдельного резервуара (резервуаров).

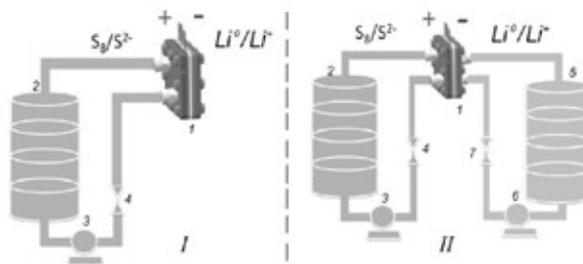


Рисунок 1. Литий-серный проточный аккумулятор с одно (I) и с двух проточной (II) схемой, где: 1 –электродная ячейка, 2, 5 – резервуар для электролита, 3,6 - насосы; 4, 7 —задвижка.

Установлено, что использование проточной системы движения электролита решает проблему: подавления полисульфидного челнока и миграции серы к аноду, характерную для обычных литий-серных батарей с неподвижным слоем электролита; увеличить удельную мощность 250–680 Вт·ч/кг, количество выдерживаемых циклов заряда/ разряда – 8000, энергоэффективность 80 %. Предлагаемый лабораторный прототип ЛСПА являются недорогим, легко масштабируемым и может быть использован в системах накопления энергии, полученной от солнечных, ветряных и др. электростанций.

Литература

1. Petrov M.M., Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E. etc. *Russian Chemical Reviews*, 2021, **90**, 677.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям, договор 4470ГС1/72582от 15.02.2022

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООПЕРАТИВНОЙ ДИФФУЗИИ ИОНОВ Li^+ В СТРУКТУРАХ ТИПА ГРАНАТА ИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С МАШИННО-ОБУЧАЕМЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

Буров А.С., Боев А.О., Абакумов А.М., Аксёнов Д.А.

*Сколковский институт науки и технологий,
121205, Россия, г. Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1,
e-mail: a.burov@skoltech.ru*

Металл-ионные аккумуляторы с твердотельным электролитом являются многообещающим решением для портативной электроники и автомобилестроения из-за повышенной удельной плотности энергии [1]. Ограничивающий фактор их применения – сложность формирования границ раздела с низким сопротивлением, не деградирующих при циклировании. Экспериментальное исследование микроструктуры данной области, а также ее эволюция при циклировании аккумулятора затруднено.

В данной работе мы исследовали транспорт Li^+ в объеме материала с учетом границы раздела между Li и перспективным твердотельным электролитом типа граната $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Чтобы учесть влияние динамики решетки, температуры и кооперативных эффектов и вдобавок обеспечить качественное статистическое усреднение, мы провели молекулярно-динамическое моделирование с использованием машинно-обучаемых межатомных потенциалов [2]. Наши результаты показывают, что барьеры активации диффузии Li^+ в объеме материала существенно ниже, чем в наших предыдущих DFT-NEB расчетах [3], и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Также мы впервые исследовали процесс деградации структуры границы раздела за счет образования точечных дефектов. Полученные результаты послужат основой для целенаправленного дизайна стабильных границ раздела.

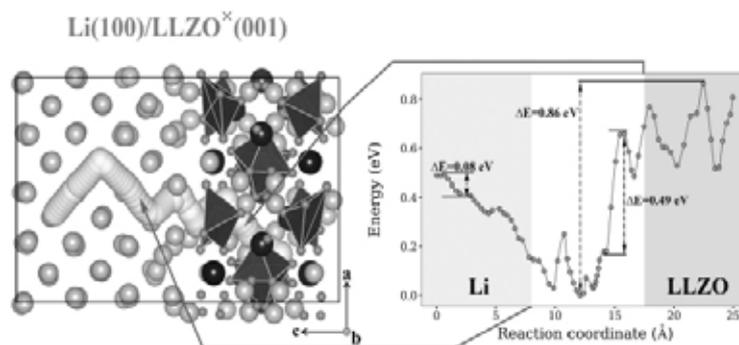


Рис. 1. Перенос ионов Li^+ через границу раздела Li/LLZO .

Литература

1. Q. Liu, et al., *J. Power Sources*. 2018, **389**, 120–134.
2. E. V. Podryabinkin, A. V. Shapeev, *Comput. Mater. Sci.*, 2017, **140**, 171–180.
3. Burov, A.S., Boev, A.O., Abakumov, A.M. and Aksyonov, D.A., *Phys. Rev. B*, 2024, **109**(4), 045305.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 27-73-30003.

ГИБРИДНЫЕ КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Трофименко Н.А.,^{а,б} Воропаева Д.Ю.,^б Ярославцев А.Б.^б

^а Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1

^б Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31,
e-mail: voropaeva@igic.ras.ru

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом могут позволить увеличить энергоемкость, которая в настоящее время достигает ~250 Вт-ч/кг. Наиболее важной проблемой, ограничивающей их широкомасштабное применение, является прораствание дендритов через электролит, что приводит к ухудшению электрохимических характеристик аккумулятора и, в конечном счете, к короткому замыканию. Использование катионообменных мембран, сольватированных органическими растворителями в качестве электролитов в литиевых аккумуляторах с металлическим анодом позволяет повысить их безопасность, однако механические свойства мембран после сольватации ухудшаются.

В настоящей работе изучены транспортные, механические и электрохимические свойства гибридных мембран Nafion в Li⁺ форме, содержащих полученный *in-situ* оксид циркония с нейтральной или сульфированной поверхностью, сольватированных смесями этиленкарбоната и диметилкарбоната, этиленкарбоната и диметилформамида, этиленкарбоната и диметилсульфоксида и этиленкарбоната и диметилацетамида. Показано, что введение допанта приводит к понижению ионной проводимости всех исследуемых мембран, однако мембрана, содержащая сульфированный оксид циркония, показывает для всех растворителей более высокую ионную проводимость по сравнению с исходной мембраной. Максимальные значения ионной проводимости (2.16 мСм/см при 25°C) и модуля Юнга (89.0±18.3 МПа) среди гибридных мембран в Li⁺-форме получены для мембраны, сольватированной смесью ЭК-ДМА. В сочетании с высокой ионной проводимостью это делает данную мембрану наиболее перспективной для применения в качестве электролита литиевых аккумуляторов. Симметричные ячейки Li|Li, а также аккумуляторы LFP|Li с мембранным электролитом показали хорошую производительность в течение >200 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-20229.



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Геонджиан А., Абакумов А.М., Аксёнов Д.А.

*Сколтех, Большой Бульвар, 30, Москва, 121205, Россия,
e-mail: a.geondzhian@skoltech.ru*

В контексте оптимизации емкости аккумуляторных батарей электронная структура катодных материалов играет одну из ключевых ролей¹. Данная работа посвящена объединению методов рентгеновской спектроскопии и расчетов из первых принципов для исследования катодных материалов на основе слоистых оксидов переходных металлов.

На сегодняшний день кристаллическая и электронная структура LiNiO_2 в основном состоянии является предметом дискуссий в литературе^{2,3}. Предлагаемые модели варьируются от состояния с зарядовым упорядочением или локальным искажением Яна-Теллера до высокоэнтропийного стеклоподобного состояния³. Чтобы показать вклады различных электронных структур в экспериментально наблюдаемые спектры, мы использовали *ab initio* расчеты рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) и резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS). Эти взаимодополняющие методы позволяют исследовать электронную структуру как занятых, так и незанятых состояний. Для учета экситонных эффектов в расчетах возбужденных состояний мы использовали подход основанный на функциях Грина и решении уравнения Бете-Солпитера. Невзаимодействующие функции Грина и матричные элементы взаимодействия излучения с веществом были получены из теории функционала плотности.

Кроме того, были рассмотрели зависимости сигналов XAS и RIXS от концентрации Li на O-K и Ni-L_{2,3} краях поглощения, чтобы получить полную картину переноса заряда и окислительно-восстановительной активности в процессе заряда/разряда батареи.

Литература

1. Genreith-Schriever A.R., et al., *Joule* 2023, **7**, 1623-1640.
2. Korotin Dm.M., et al., *Physical Review B* 2019, **99**, 045106.
3. Foyevtsova K., et al., *Physical Review B* 2021, **100**, 165104.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30003.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА Mg-O₂ АККУМУЛЯТОРА

Голубев М.В.,^{а,б} Захарченко Т.К.^{а,б}

^а МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,

^б ФИЦ химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

e-mail: mikhail.golubev@chemistry.msu.ru

Mg-O₂ аккумулятор может представлять альтернативу литий-ионным аккумуляторам, поскольку обладает более высокой удельной теоретической энергией. Положительный электрод Mg-O₂ аккумулятора чаще всего представляет собой углеродную бумагу, отрицательный электрод — металлический магний, электролит — раствор соли магния в апротонном растворителе. В процессе разряда такого аккумулятора на положительном электроде в результате восстановления кислорода образуются твердые непроводящие продукты (MgO₂, MgO), что блокирует перенос электрона и затрудняет как процесс разряда, так и заряда. Более предпочтительным продуктом разряда является MgO₂, поскольку в процессе заряда его легче электрохимически окислить, чем MgO. В свою очередь, состав продуктов разряда в существенной степени определяется составом электролита.

В работе была исследована возможность использования электролитов на основе таких растворителей, как 1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан, ацетонитрил, тетраметилсульфон и диметилсульфоксид (ДМСО). Лишь в случае с ДМСО Mg-O₂ ячейка демонстрирует значительную емкость. Далее было исследовано влияние аниона электролита и содержания воды в электролите на основе ДМСО на процесс разряда Mg-O₂ аккумулятора. Наиболее важным результатом исследования является то, что в электролитах на основе ДМСО различного состава выход по току MgO₂ не превышает 2%, хотя ранее предполагалось, что он составляет значительную долю продуктов разряда. Низкий выход MgO₂ обусловлен разложением электролита в результате взаимодействия растворителя с промежуточными продуктами реакции восстановления кислорода, что следует из экспериментов по разряду Mg-O₂ ячеек с псевдоэлектродом сравнения, а также анализа продуктов разряда при помощи ИК-спектроскопии. Таким образом, даже ДМСО не является пригодным для использования в качестве растворителя электролита Mg-O₂ аккумулятора. Полученные результаты демонстрируют, что одним из ключевых факторов при выборе растворителя для электролита Mg-O₂ аккумулятора является его устойчивость к промежуточным продуктам реакции восстановления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-20089.

МЕХАНИЗМ ИОННОГО ОБМЕНА НАТРИЯ НА КАЛИЙ В СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ P2-ТИПА

Голубничий А.А.^a, Паван Кумар Джа^b, Прабир Барпанда^b, Абакумов А.М.^a

^a *Центр энергетических наук и технологий, Сколковский Институт Науки и Технологий,
Большой бульвар, д. 30 стр.1, 121205 Москва, Россия,
e-mail: alexander.golubnichiy@skoltech.ru*

^b *Фарадей лаборатория материалов (FaMaL), Центр Изучения Материалов,
Индийский Институт Науки, Бангалор 560012, Индия*

Калийно-ионные батареи (КИВ) считаются перспективным недорогим вариантом для крупномасштабных стационарных накопителей энергии. Кристаллическая структура катодных материалов слоистого типа обеспечивает достаточное межслоевое расстояние для размещения и эффективной диффузии ионов калия, имеющих относительно большие размеры (1,37 Å). Однако прямой синтез таких слоистых катодов затруднен¹.

В данной работе использовался метод «мягкой химии» для получения оксида переходных металлов калия из оксида переходных металлов натрия типа P2. В этой работе мы использовали комбинацию рентгеновской дифракции (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для детального исследования механизма ионного обмена. Рентгеновская дифракция и просвечивающая микроскопия высокого разрешения показали образование промежуточной фазы с примерно равными количествами натрия и калия. Установлено, что причиной появления промежуточной фазы является послойное чередование ионов натрия и калия. Кроме того, был продемонстрирован другой тип упорядочения: после полного ионного обмена ионы калия и вакансии упорядочивались в структуру «пчелиных сот», напоминающую упорядочение лития и переходных металлов в Li-rich оксидах никеля, марганца, кобальта (NMC). С помощью электронной дифракции и визуализации высокого разрешения мы доказали, что в течение всего процесса ионного обмена сохраняется структура P2-типа. Результаты этого исследования проливают свет на механизм ионного обмена в слоистых оксидах и могут быть полезными в разработке новых катодных материалов для калий-ионных батарей (КИВ).

Литература

1. Jae Hyeon Jo, Ji Ung Choi, Yun Ji Park, Young Hwa Jung, Docheon Ahn, Tae-Yeol Jeon, Hyungsub Kim, Jongsoon Kim, Seung-Taek Myung, *Adv. Energy Mater.* 2020, **10**, 7

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-73-30003).

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ТРАНСПОРТИРОВКУ И ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В LiNiO_2

Давыдов Н.Д., Геонджан А., Аксенов Д.А.

*Сколковский институт науки и технологий, Большой Бульвар 30, ст. 1 Москва, 121205, Россия,
e-mail: Nikita.Davydov@skoltech.ru*

Аккумуляторные батареи имеют важное значение для технологического прогресса в различных областях. Одним из распространенных катодных материалов является LiCoO_2 , однако он имеет ряд недостатков: стоимость, токсичность и эксплуатационные характеристики, приводящих к поиску альтернативных материалов, например, LiCoO_2 , с дальнейшим добавлением Mn, Co или Al. Катодные материалы на основе LiCoO_2 обладают более высокой удельной емкостью, но низкой производительностью при циклировании из-за постепенной потери кислорода. Хотя потеря кислорода объясняется низкой стабильностью LiCoO_2 в заряженном состоянии, роль границ зерен в потере кислорода остается неясной. Так изучение влияния границ зерен на механическую стабильность, транспортные свойства и общую производительность батареи остается актуальной.

Специальные низкоэнергетические границы зерен играют решающую роль в определении механических и транспортных свойств катодных материалов: высоко симметричные границы, такие как $\Sigma 2(1\bar{1}04)[\bar{1}\bar{1}20]$ повышают подвижность ионов лития, когда асимметричные границы как $\Sigma 5(1\bar{1}0\bar{1})[\bar{1}\bar{1}20]$ – снижают. Однако, роль границ зерен в переносе и потере кислорода остается малоизученной даже для чистого LiCoO_2 ¹.

Это исследование направлено на изучение структуры, энергии образования особых границ, а именно $\Sigma 2$ и $\Sigma 3$, их влияния на кислородную стабильность катодного материала на основе LiCoO_2 . Используя его в качестве модельного материала, были построены границы зерен с помощью программы GB, а моделирование проводилось с использованием теории функционала плотности с поправкой Хаббарда. Результаты показывают, что границы с более высокой симметрией обладают меньшей энергией и улучшают свойства переноса ионов через границу и внутри нее, хотя оба типа зерен оказывают негативное влияние на потерю кислорода. Мы ожидаем, что эти результаты будут использованы для оптимизации влияния границ зерен на повышение стабильности катодных материалов.

Литература

1. He, X.; Sun, H.; Ding, X.; Zhao, K. Grain Boundaries and Their Impact on Li Kinetics in Layered-Oxide Cathodes for Li-Ion Batteries. The Journal of Physical Chemistry C 2021, 125 (19), 10284–10294.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-30003.

ВЛИЯНИЕ ИЗВИЛИСТОСТИ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА НАТРИЯ-ВАНАДИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Дьяконов А.К.,^а Захаркин М.В.,^а Комайко А.И.,^б Никитина В.А.^б

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, тер. Ленинские горы, ГСП-1,
e-mail: andrei.diakonov@chemistry.msu.ru*

^б *Сколковский институт науки и технологии, 121205, Москва, Большой Бульвар 30, 1*

Одной из актуальных задач является разработка металл-ионных аккумуляторов, обеспечивающих высокую объемную плотность энергии в условиях низких температур. Однако, сохранению энергоемкости препятствуют кинетические ограничения, к которым, помимо факторов, определяющихся кристаллической структурой и морфологией частиц материала, относят низкую электронную проводимость композитного электрода и концентрационную поляризацию в порах¹. Диффузионные ограничения, приводящие к поляризации композитных электродов, вызваны увеличением длины пути иона в порах композита в сравнении таковой в объеме жидкости, т.е. извилистостью пор.

В данной работе исследовано влияние пористости и извилистости композитных электродов на величину поляризационных потерь емкости при комнатной и пониженных температурах. Объектом исследования выбран катодный материал $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, демонстрирующий теоретическую емкость 118 мАч/г, соответствующую деинтеркаляции двух ионов натрия на формульную единицу². Получены композитные электроды с нагрузкой 20 мг/см², поры в которых ориентированы перпендикулярно к поверхности электрода. С помощью анализа спектров электрохимического импеданса, зарегистрированных в симметричных ячейках³, получены зависимости извилистости композитных электродов со случайной и предпочтительной ориентацией пор от температуры. На основании полученных данных сделан вывод о вкладе диффузионных ограничений в порах в снижение энергоемкости электродов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Литература

1. Hamed H., Henderick L., Choobar B. G., D'Haen J., Detavernier C., Hardy A., Safari M. *iScience*, 2021, **24**, 103496.
2. Zhu Y., Xu H., Ma J., Chen P., Chen Y. *J. Solid State Chem.*, 2023, **317**, 123669.
3. Wang W., Juarez-Robles D., Mukherjee P.P. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 8, 080510.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, Грант № 23-13-00071.

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ НАНОПОРИСТЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Кислов Д.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 31,
e-mail: kislov98@yandex.ru*

Теоретическая удельная ёмкость кремния почти в 10 раз превосходит ёмкость традиционного графита (3579 против 372 мА·ч/г соответственно). Однако кремний обладает низкой циклической стабильностью. Эффективной стратегией повышения циклической стабильности кремния является создание наноструктурированных материалов¹.

В данной работе методом магний-термического восстановления кремнезема с последующей обработкой кислотами получены иерархические нанопористые микрочастицы кремния (рисунок 1). Изучено влияние микроструктуры используемого диоксида кремния, включая промышленные торговые марки, и температуры отжига на элементный и фазовый состав, морфологию и электрохимические свойства получаемых материалов.

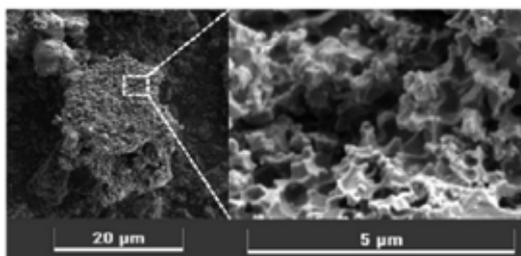


Рисунок 1. Изображения растровой электронной микроскопии полученных микрочастиц кремния

Согласно данным электрохимического тестирования в гальваностатическом режиме, полученные материалы демонстрируют удельную зарядную ёмкость более 2000 мА·ч/г при плотности тока 180 мА/г. Однако высокая необратимая ёмкость на первом цикле и перенапряжение до 20 мВ свидетельствуют о необходимости продолжения работ по оптимизации процесса синтеза, нанесения углеродного покрытия и использованию химической связки со связующим материалом.

Литература

1. Zhu G., Chao D., Xu W., Wu M., Zhang H. *ACS Nano*, 2021, **15** (10), 15567.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОГО ТОКОТВОДА ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ, В ЦЕЛЯХ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Ковалев И.А.,^{а,б} Корнилов Д.Ю.,^б Корчун А.В.,^б Пунтусова Л.А. ^б

^а НИУ «Московский авиационный институт»

Волоколамское шоссе, д. 4, г. Москва, 125993

^б АО «Авиационная электроника и коммуникационные системы»

111024, Российская Федерация, Москва, проезд Энтузиастов, д.15, стр.8А

e-mail: ik2107@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) заняли лидирующую позицию среди всех типов аккумуляторов в современном мире благодаря таким преимуществам как: высокая удельная ёмкость, циклический ресурс и отсутствие эффекта «памяти». Несмотря на ряд преимуществ ЛИА, они обладают и существенным недостатком – низкой безопасностью. При внешних и внутренних коротких замыканиях, перегреве и перезаряде происходит тепловой разгон, разгерметизация, а также взрыв с последующим горением ЛИА. Так, за 2022 год, департаментом пожарной охраны Нью-Йорка было зафиксировано 216 случаев возгораний ЛИА, повлекших за собой 147 травм и 6 смертей, что более чем в 2 раза выше, чем в 2021 году¹.

Одним из способов повышения безопасности ЛИА является использование оплавляемых токоотводов. Принцип действия такой защиты заключается в прерывании протекания тока через электрод при возникновении перегрева в результате оплавления полимерной подложки, на которую нанесен проводящий металлический слой.

В данной работе были получены образцы оплавляемых токоотводов из полиэтилентерефталата, металлизированного с помощью магнетронного распыления меди. Толщина нанесенного слоя меди составила ~1 мкм. Поверхностное сопротивление образцов, измеренное методом вихревых токов, составило 5,6 мОм/□, что близко к значению поверхностного сопротивления медной фольги. Данные результаты позволяют заявить, что полученные образцы могут быть использованы в качестве токоотвода ЛИА.

Дальнейшие работы по исследованию полученных образцов будут включать в себя проверку работоспособности в качестве токоотвода ЛИА в системах графит/металлический литий и графит/литий-железо-фосфат, а также испытания на прерывание работы аккумулятора при перегреве.

Литература

1. <https://www.statista.com/chart/29472/fires-caused-by-lithium-ion-batteries/>

ПЕРЕЗАПОЛНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОМ КАК СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЁМКОСТИ СОСТАРЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Кузовчиков С.М., Зефирова В.В., Неудачина В.С., Захарченко Т.К.,
Зыбкоцев А.Л. Никифоров А.А., Гусак Д.И., Ревагук А., Кондратенко М.С.,
Яшина Л.В., Иткис Д.М.**

*ФИЦ ХФ РАН, Москва, ул. Косыгина, 4,
e-mail: s.kuzovchikov@chph.ras.ru*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) находят всё более широкое применение в электротранспортных средствах, однако вместе с этим растёт количество отработанных аккумуляторов. Для состаренных аккумуляторов возможно вторичное применение в областях, не требующих высокой мощности, однако это лишь немного продлевает срок службы аккумуляторов. В данной работе предлагается методика восстановления ёмкости состаренных ЛИА при помощи перезаполнения электролита.

Для получения образцов состаривали коммерческие ЛИА химической системы NMC-C в ламинированном корпусе при помощи циклического заряда-разряда током $C/2$. Циклирование проводили до двух критических точек – 70 и 30% от исходной ёмкости. Состаренные аккумуляторы перезаполняли электролитом и тестировали повторно. Также проверяли влияние предварительного вымывания старого электролита на результаты перезаполнения; для этих целей использовали смесь $sc-CO_2+CH_3CN$ либо жидкий CH_3CN . Эффекты состаривания и перезаполнения оценивали при помощи гальваностатического циклирования, импедансной спектроскопии и гальваностатического титрования. Влияние метода промывки исследовали при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской дифракции, ИК- и фотоэлектронной спектроскопии.

В результате показано, что перезаполнение электролитом позволяет восстановить до 50% от утраченной ёмкости для ЛИА с 30% от исходной ёмкости и до 28% для ЛИА с 70% ёмкости, при этом существенно повышаются мощностные характеристики аккумуляторов. Также ни промывки, ни перезаполнение не влияют на состав электродов¹. Предложенный метод может быть использован для восстановления утраченной ёмкости ЛИА.

Литература

1. Kuzovchikov, S. M., Zefirov, V. V., Neudachina, V. S., Zakharchenko, T. K., Zybkovets, A. L., Nikiforov, A. A., Gusak, D. I., Reveguk, A., Kondratenko, M. S., Yashina, L. V. & Itkis, D. M. Electrolyte refilling as a way to recover capacity of aged lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 601, 234257 (2024).

УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТРИФИЛИНА ПУТЁМ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Курашкина А.А.^а, Дрожжин О.А.^а, Антипов Е.В.^{а,б}

^а *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, мкр. Ленинские горы, д.1, стр.3,
e-mail: annak180299@yandex.ru*

^б *Сколковский институт науки и технологии, 143026, Москва, ул. Нобеля, 3*

В настоящее время к наиболее перспективным катодным материалам для литий-ионных аккумуляторов относятся сложные фосфаты со структурой трифилина. Коммерчески успешный LiFePO_4 отличается высокой химической и электрохимической стабильностью, но относительно невысоким рабочим потенциалом ~ 3.4 В отн. Li/Li^+ . С другой стороны, LiMnPO_4 имеет потенциал (де)интеркаляции Li^+ 4.1 В отн. Li/Li^+ , что обуславливает существенное повышение энергоемкости материала. Однако для LiMnPO_4 характерна деградация в ходе электрохимического циклического заряда-разряда, которую в ряде работ связывают с растворением Mn при контакте с электролитом и образованием на поверхности частиц непроводящего слоя $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^{1,2}. Одно из потенциальных решений данной проблемы – создание на поверхности защитного слоя, препятствующего взаимодействию материала с электролитом.

В работе изучена возможность образования частиц градиентного состава по d-катионам, для которых будет происходить увеличение концентрации железа по мере движения от центра к границе частицы.

Для этого была проведена серия гидротермальных синтезов материалов LiFePO_4 , модифицированных Mn (II), и LiMnPO_4 , модифицированных Fe (II), при этом варьировались длительность и температура синтеза, а также концентрация реагентов.

Полученные образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и электрохимического гальваностатического циклирования. Показано, что модифицированные таким образом материалы на основе LiMnPO_4 демонстрируют увеличенную разрядную емкость и улучшенную стабильность при длительном циклировании, в том числе при повышенной температуре.

Литература

1. Norberg N. S., Kostecki R. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(9), A1431–A1434.
2. Yiqing Huang et al. *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4335–4343.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00107.

СИНТЕЗ ОБОГАЩЕННЫХ НИКЕЛЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Курлыкин А.А., Клименко М.М., Медведева А.Е.,
Политов Ю.А., Махонина Е.В.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, Ленинский проспект 31, Москва, Россия
e-mail: kurlikin2001@yandex.ru*

Обогащённые по никелю оксиды (NMC оксиды) – одни из самых перспективных в качестве катодных материалов литий-ионного аккумулятора за счет сочетания высокого рабочего напряжения и удельной разрядной емкости. Наряду с поиском наиболее эффективного состава (различная комбинация переходных металлов Ni, Co и Mn и тенденция к увеличению содержания Ni в оксидах) одним из самых действенных методов увеличения электрохимических характеристик является дизайн морфологии.

Традиционно оксидные катодные материалы формируют из неорганических солей (нитраты, сульфаты) переходных металлов Ni, Mn, Co осаждением в виде карбонатов или гидроксидов. Исходные компоненты и осаждаемая форма прекурсоров оказывают влияние на морфологию синтезированных оксидов. Наиболее распространенные методы получения NMC оксидов включают в себя две стадии – синтез прекурсора и дальнейшую твердофазную реакцию прекурсора с источником лития. Многостадийность процесса, многовариантность условий синтеза – все это также вносит вклад в формирование морфологии и получение точного состава материала.

В данной работе исследована возможность применения новых исходных компонентов на основе координационных соединений переходных металлов при одностадийном синтезе NMC оксидов. В качестве исходных компонентов были использованы пивалаты и ацетаты переходных металлов и лития. Исходные компоненты, обладающие разветвленной структурой, закладывают определенный паттерн в морфологию синтезируемых оксидов и одновременно могут гарантировать точный состав получаемого оксида. Полученные материалы были охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа включая СЭМ, РФА, БЭТ, элементный анализ. Электрохимическое поведение исследовалось комплексом методов: гальваностатическое циклирование (при 0.1 С и 0.5С), скоростные характеристики, использован также анализ электрохимических данных с использованием зависимости первой производной емкости по напряжению от напряжения dQ/dV .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ АНОДОМ

**Кутовая И.В., Агапкин М.Д., Гужеченко А.Т.,
Федотов С.С., Шматова О.И.**

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, 30 стр. 1,
e-mail: i.kutovaya@skoltech.ru*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из самых популярных систем хранения энергии, однако постоянно растущий пользовательский спрос на портативные электронные устройства создает необходимость введения в обиход новых более доступных перезаряжаемых батареек. Альтернативой ЛИА могут стать натрий-ионные аккумуляторы (НИА) ввиду их низкой стоимости и сопоставимыми с ЛИА свойствами¹.

НИА с металлическими анодами обладают повышенной удельной емкостью, однако стандартные карбонатные электролиты неспособны обеспечить стабильную работу такого типа аккумуляторов. В нашей работе мы провели скрининг ряда простых эфиров (Рис.1) в качестве компонентов электролитов для НИА и разработали электролитные системы, совместимые с анодом на основе металлов *p*-ряда (свинец, олово и висмут).

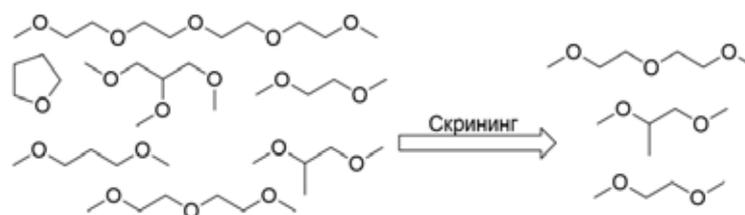


Рисунок 1. Структурные формулы исследованных органических растворителей.

Предложенные электролиты продемонстрировали высокие показатели кулоновской эффективности (до 99,95%) и сохранения удельной емкости (до 91,5% за 1000 циклов) в полужайках Na||Металл и полных ячейках с конфигурацией Металл||Na₃V₂(PO₄)₃. Дополнительное преимущество таких электрохимических систем заключается в возможности использования их при отрицательных температурах.

Литература

1. Li Y., Wu F., Li Y., Liu M., Feng X., Bai Y., Wu C. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 4484.

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА УГЛЕРОДНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Лакиенко Г.П.,^{а,б} Бобылёва З.В.,^б Дрожжин О.А.,^б Антипов Е.В.^{а,б}

^а *Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,
143026, Москва, Московская обл., Россия*

^б *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: grigorylakienko@gmail.com*

Потребность в системах накопления энергии растет с каждым годом, и в роли таких систем могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Графит, который применяют как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для использования в НИА в связи с небольшой удельной емкостью.

В качестве альтернативы можно рассмотреть более разупорядоченные углеродные материалы с преимущественно sp²-гибридизацией, такие как неграфитизируемый углерод (hard carbon) или графитизируемый углерод (soft carbon). Однако остается неясной взаимосвязь между микроструктурными характеристиками такими как микропористость, и дефектность и механизмом накопления заряда. Данная работа направлена на изучение влияния микроструктурных особенностей на механизм накопления заряда в углеродных анодных материалах.

В работе сравниваются материалы на основе неграфитизируемого углерода, полученного из разных источников (глюкоза, фенолформальдегидная смола) и разными методами (гидротермальная и воздушная предобработка), а также на основе графитизируемого углерода из нефтяного пека и синтетических полимеров. Синтез происходил в один или два этапа. Предобработка материала проводилась в гидротермальном реакторе или на воздухе, после этого образец подвергался высокотемпературному отжигу, в другом случае материал отжигали без предобработки. Материалы продемонстрировали начальную кулоновскую эффективность до 90% и обратимую емкость до 400 мАч/г. Механизм внедрения ионов натрия в микроструктуру углеродных материалов был изучен методами энтропиметрии, спектроскопии электрохимического импеданса, гальваностатического прерывистого титрования. Микроструктурные особенности материалов изучали с помощью рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции газов и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-20052



ЛИТИРОВАННЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЗАМЕНА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ В ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Ли С.А., Ковтушенко Е.В., Кудряшова Ю.О.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: li.sergey.99@mail.ru*

Одной из основных проблем, препятствующих коммерциализации литий-серных аккумуляторов является челночный перенос: в процессе разряда образуются растворимые в электролите промежуточные продукты реакции – полисульфиды лития, которые могут мигрировать через электролит и восстанавливаться на поверхности анода из металлического лития за счет химического взаимодействия, что ведёт к быстрой потере активного вещества, а, следовательно, к быстрому падению ёмкости аккумулятора.

В данной работе для решения проблемы челночного переноса, использован комплексный подход. В активной массе серного электрода использованы определённые пористые углеродные материалы, которые ограничивают перемещение полисульфидов лития и удерживают их внутри электрода, а вместо анода из металлического лития использованы различные предварительно залитированные анодные материалы, применяемые в литий-ионных аккумуляторах.

Данный подход, позволит достичь хорошей циклической стабильности, хоть и в ущерб удельной энергии.

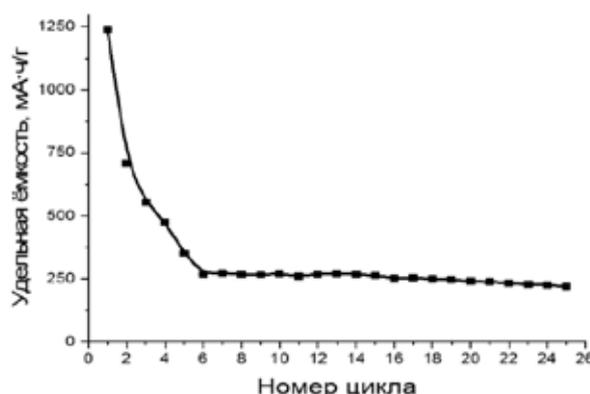


Рисунок 1. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла литий-серного аккумулятора с анодом из металлического лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, grant No 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/>.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЛИТИЯ В НАНОСВИТКИ ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ

**Ложкина Д.А.^а, Ларош П.С.^б, Храпова Е.К.^а
Румянцев А.М.^а, Красилин А.А.^а**

^а ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26
e-mail: darina.lozhka94@gmail.com

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский проспект 24-26/49 лит. А

В данной работе в качестве отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора (ЛИА) исследовались наносвитки гидросиликата никеля со структурой хризотила. Для получения гидросиликата никеля сначала была синтезирована исходная композиция методом обратного осаждения из раствора NiCl_2 с помощью раствора NaOH в присутствии аморфного SiO_2 . Далее осуществлялась гидротермальная обработка исходной композиции при $T = 220^\circ\text{C}$ в течение 7 суток, после полученный гидросиликат никеля подвергался термической обработке при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 20 часов для удаления избытка гидроксильных групп. Состав, структура и морфология синтезированного $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ были подтверждены с помощью рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. Электроды из полученного материала изготавливались по намазной технологии. Измерения проводились в двухэлектродных дисковых ячейках CR2032, в качестве противоиэлектрода использовался литий.

Гальваностатическое циклирование показало, что в течение первых 20 циклов наблюдалось постепенное уменьшение разрядной ёмкости с 700 до 130 мАч/г, после чего значение ёмкости стабилизировалось, а кулоновская эффективность достигала 98-99 %. Кроме того, после нескольких циклов была обнаружена электрохимическая активность продуктов литирования гидросиликата при напряжениях более 3 В, что открывает перспективы применения гидросиликатов не только в качестве анодных, но и в качестве катодных материалов после их электрохимического литирования.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Луценко Д.С.,^а Дрожжин О.А.,^а Антипов Е.В.^{а,б}

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3,*

e-mail: lutsenkods161@yandex.ru

^б *Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Большой бульвар д.30, стр.1.*

Приемлемый диапазон рабочих температур металл-ионных аккумуляторов (МИА) составляет от -20°C до $+60^{\circ}\text{C}$, а оптимальный – от $+15^{\circ}\text{C}$ до $+35^{\circ}\text{C}$ ¹. При этом сферы применения натрий-ионных аккумуляторов подразумевают их использование в более широком интервале температур, в том числе до -40°C и ниже. Но их эксплуатация при таких условиях может быть небезопасной и сопряжена со значительным снижением ёмкости и кулоновской эффективности устройства.

Известно, что низкотемпературные характеристики МИА существенно зависят от состава жидкой электролитной системы².

В данной работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии, хронопотенциометрии и спектроскопии электрохимического импеданса проводилось исследование низкотемпературных свойств растворов электролитов, где в качестве соли использовался гексафторофосфат натрия (NaPF_6), а в качестве растворителей – этиленкарбонат (ЕС), диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (DEC), 1,2-диметоксиэтан (DME).

Установлено, что свойства растворов электролитов при их охлаждении могут сильно зависеть от метода эксперимента (может наблюдаться метастабильное состояние переохлажденной жидкости). В диапазоне температур от -40°C до -20°C 1М раствор NaPF_6 в ЕС:DEC демонстрирует удовлетворительные эксплуатационные характеристики, хотя он претерпевает частичный переход из жидкого состояния в твердое при температуре $\approx -7^{\circ}\text{C}$. Для системы 1М NaPF_6 в ЕС:DEC:DMC = 1:1:1 наблюдается относительно высокая ионная проводимость при низких температурах ≈ 1.5 мСм/см при -40°C .

Литература

1. Pesaran A., Santhanagopalan, S., Kim G.-H. *NREL 30th International Battery Seminar*, 2013, Ft. Lauderdale, 30.
2. Smart M.C., Ratnakumar B.V., Surampudi S. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 486.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И МОДИФИКАЦИИ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА – КАТОДОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Макарова М.В.^а, Родичев Д.С.^б, Маршеня С.Н.^а, Федотов С.С.^а

^а Сколковский институт науки и технологий, Территория Инновационного Центра «Сколково»,
Большой бульвар д.30, стр.1, Москва 121205, Россия
e-mail: Maria.Makarova@skoltech.ru

^б Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1

Слоистые оксиды со структурой NaFeO_2 широко применяются в качестве катодов натрий-ионных аккумуляторов (НИА) ввиду высокой удельной ёмкости. Модификация химического состава и оптимизация условий синтеза позволяют регулировать архитектуру, морфологию и размер частиц таких оксидов с целью улучшения электрохимических показателей.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию слоистых оксидов O_3 -типа состава $\text{NaCr}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_2$ со сферической морфологией с высокой насыпной плотностью, полученных методом соосаждения, а также применению катодных материалов на их основе в НИА. Проведено исследование влияния допирования данных материалов катионами Ca^{2+} с целью стабилизации структуры и минимизации фазовых переходов при де/интеркаляции Na^+ . Также выявлена взаимосвязь между способом нанесения углеродного покрытия и электрохимическими свойствами.

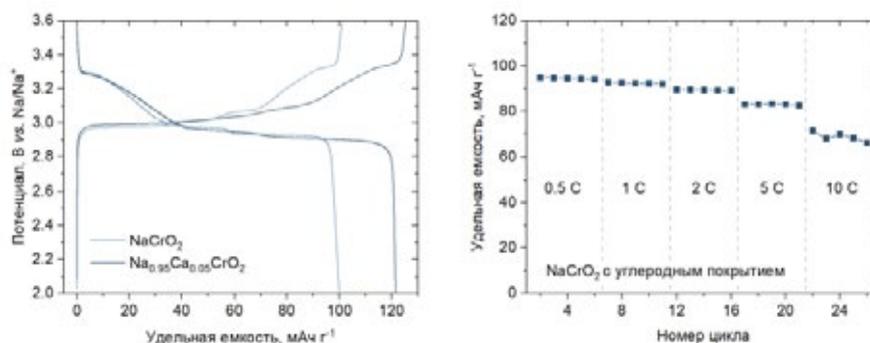


Рисунок 1. Типичные гальваностатические кривые (слева) и мощностные характеристики (справа) катодных материалов на основе модифицированных NaCrO_2 .

В результате за счёт допирования катионами Ca^{2+} в позицию щелочного металла удалось существенно повысить удельную разрядную ёмкость (более 20% в случае NaCrO_2), а применение углеродного покрытия позволило улучшить удержание ёмкости при высоких плотностях тока (Рис. 1).

В докладе будут рассмотрены современные и адаптированные варианты модификации натриевых слоистых оксидов на основе хрома, $\text{NaCr}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_2$, с подробным анализом влияния состава, морфологии, допантов и покрытия на электрохимические характеристики.

ТИТАНОНИОБАТЫ $\text{LiTi}_x\text{NbO}_{(3+2x)}$ ($x = 1, 2$) КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Маренко А.П.^а, Алексеева А.М.^а, Дрожжин О.А.^а, Белый И.М.^а,
Захаркин М.В.^а, Новичков Д.А.^а, Антипов Е.В.^{а, б}**

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 (стр. 3)
e-mail: marenko.andrey@mail.ru*

^б *Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бул., 30 (стр. 1)*

Дальнейшее развитие отрасли литий-ионных аккумуляторов сопряжено с необходимостью разработки новых анодных материалов, сочетающих высокие емкостные характеристики с долговременной циклической стабильностью и эксплуатационной безопасностью. Для оксидов $\text{LiTi}_x\text{NbO}_{(3+2x)}$ ($x = 1, 2$) существует возможность реализации многоэлектронных процессов в анодной области потенциалов ($\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{3+}$), а слоистая структура обеспечивает высокие скорости диффузии и стабильность в процессе заряда-разряда. Цель данной работы состоит в получении соединений $\text{LiTi}_x\text{NbO}_{(3+2x)}$ ($x = 1, 2$), их структурном исследовании, а также исследовании их электрохимических свойств в условиях Li -ионной электрохимической ячейки.

Образцы $\text{LiTi}_x\text{NbO}_{(3+2x)}$ были получены методом ионного обмена с использованием титано-ниобатов калия и цезия в качестве прекурсоров. На первом этапе твердофазным и/или золь-гель методом синтезировали KTiNbO_5 и $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, после чего в несколько этапов проводили процедуру ионного обмена с промежуточным получением «твердых кислот» KTiNbO_5 и $\text{HTi}_2\text{NbO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структуры LiTiNbO_5 (пр. гр. $P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 6.421(1) \text{ \AA}$, $b = 3.7701(6) \text{ \AA}$, $c = 8.109(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.23(2)^\circ$) и $\text{LiTi}_2\text{NbO}_7$ (пр. гр. $Pcmn$, $Z = 4$, $a = 9.2584(9) \text{ \AA}$, $b = 3.7546(3) \text{ \AA}$, $c = 17.032(5) \text{ \AA}$) определены методом Ритвельда по рентгеновским порошковым дифракционным данным.

Электрохимические свойства материалов исследованы методом хронопотенциометрии в Li -ионной полужелатинной ячейке. Обратимая емкость LiTiNbO_5 составляет $\sim 120 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. При увеличении содержания титана и переходе к $\text{LiTi}_2\text{NbO}_7$ происходит изменение геометрии слоев октаэдров $[(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_6]$, что сопровождается ростом обратимой емкости ($\sim 200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). Структурные и фазовые превращения материалов в процессе (де)интеркаляции исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения.

ГИБРИДНЫЕ НАТРИЙ-ИОННЫЕ/НАТРИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА

Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: denis2mur@gmail.com

Технология натрий-ионных аккумуляторов (НИА) активно развивается сегодня как перспективная альтернатива повсеместно использующимся литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) благодаря более низкой себестоимости натрия. В качестве анодного материала в НИА используется более разупорядоченная по сравнению с графитом форма углерода (*неграфитизируемый углерод, hard carbon*) с высокой ёмкостью и кулоновской эффективностью¹. Однако существенной проблемой остаётся преждевременное и неравномерное осаждение натрия в виде дендритов, что приводит к замыканию ячейки и ограничивает коммерческое применение НИА².

В настоящей работе показано, что, оптимизируя параметры электро-химической системы (состав электролита, тип сепаратора, режим циклирования, морфология и микроструктура углеродного материала), можно предотвратить дендритообразование и сделать осаждение/растворение металлического натрия на поверхности электрода обратимым. Такая технология представляет собой гибридную систему запасаения энергии с большим энергетическим выигрышем³. Электрохимические свойства были исследованы методами гальваностатического зарядно-разрядного циклирования и *in situ* электрохимической спектроскопии импеданса. Морфологию осаждённого натрия изучали методом *ex situ* растровой электронной микроскопии с применением рентгеноспектрального микроанализа.

Лучшие результаты были достигнуты для образцов неграфитизируемого углерода с микросферической морфологией при добавлении 10 % фторэтиленкарбоната в электролит (1 М NaPF₆ в EC:DEC). Наибольшая разрядная ёмкость составила 830 мАч/г против 300 мАч/г в классической системе, а кулоновская эффективность первого цикла – 85%. Были собраны стабильно работающие полные ячейки с катодным материалом Na₃V₂(PO₄)₃ с более высокими значениями рабочего потенциала и энергоёмкости (на 26 %).

Литература

1. Dou X. et al. *Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. Materials Today*, 2019.
2. Li Y. et al. *Origin of fast charging in hard carbon anodes. Nature Energy*, 2024.
3. Xu Z. et al. *Homogenous metallic deposition regulated by defect-rich skeletons for so-dium metal batteries. Energy & Environmental Science. Royal Society of Chemistry*, 2021

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-20052.

ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ФОСФАТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Неструев М.О.¹, Дрожжин О.А.¹, Антипов Е.В.^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119234, Москва, Ленинские Горы 1с3,
e-mail: maksim.nestruiev@chemistry.msu.ru*

² *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Большой бул., 30с1*

Катодные материалы на основе смешанных фосфатов переходных металлов-лития широко используются в перезаряжаемых источниках питания. В частности, доля рынка аккумуляторов типа LFP (LiFePO_4) уже превзошла отметку в 30% и растёт из года в год. Их отличительными преимуществами считаются улучшенные показатели срока службы, дешевизна производства, а также относительная экологичность в сравнении с Со-содержащими катодами. Таким образом, выявляется экономическая потребность в разработке и улучшении промышленных способов получения литий-металл-фосфатных материалов.

Сольвотермальные методы синтеза рассматриваются как одни из наиболее перспективных для производства фосфатных материалов. Благодаря большому числу варьируемых параметров и, как следствие, обширным возможностям контроля кристаллической структуры материалов, размера и формы частиц, существует огромное количество методик их получения. Однако вопрос стоимости и эффективного использования ресурсов в таких методиках остаётся открытым.

В данном докладе затронут вопрос использования оксидов d-катионов в качестве металлосодержащих реактивов, которые являются более дешёвыми альтернативами часто применяемым солям Fe и Mn при синтезе фосфатных катодных материалов. В процессе исследования были установлены зависимости формирования образцов различного фазового состава и морфологии от ряда условий синтеза. Образцы были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и гальваностатическими электрохимическими измерениями. Полученные результаты показывают перспективность использования оксидов Fe и Mn для масштабируемого синтеза материалов со структурой трифилина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 24-13-00107.

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ИОН-ПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК СО СТРУКТУРОЙ NASICON ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Овсянников Н.А.,^а Маршеня С.Н.,^а Мещерякова Е.Е.,^б Назаров Е.Е.,^а
Ташланов М.Ю.,^а Федотов С.С.^а**

^аАНОО ВО Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой б-р, 30с1
e-mail: nikolay.ovsyannikov@skoltech.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, 9

Актуальным направлением в разработке натрий-ионных аккумуляторов (НИА) является замещение традиционно применяемого в металл-ионных системах жидкого электролита на твердый, что позволит значительно повысить безопасность аккумуляторов, приведет к увеличению электрохимического потенциала ячейки, и, как следствие – к росту энергоемкости. В качестве твердого электролита в НИА применяется фосфатная керамика, в частности $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ (NZSP) со структурой NaSICON: данный материал обладает высокой ($10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и выше) ионной проводимостью, относительной стабильностью на воздухе и простотой синтеза¹. Недавно был предложен альтернативный метод синтеза с предварительным растворением прекурсоров, что позволило добиться более однородного распределения элементов в NZSP и, как следствие, увеличить ионную проводимость и стабильность материала². Однако для воспроизводимого получения плотных керамик данным методом синтеза необходимо детальное изучение влияния параметров и спекающих добавок на плотность, распределение зерен по размерам и ионную проводимость.

В данной работе изучено влияние условий синтеза и состава прекурсоров на фазовый состав, микроструктуру и электрохимические характеристики ион-проводящей керамики NZSP. Были определены оптимальные значения избытков прекурсоров для формирования плотных керамик с содержанием примесей менее 3%, объемной плотностью на уровне 95% и ионной проводимостью порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Были также опробованы спекающие добавки, такие как V_2O_5 и MgO . В докладе будет представлена зависимость микроструктуры материала от условий синтеза и влияния добавок, и представлена ее взаимосвязь с ионной проводимостью по границам зерен.

Литература

1. Wang Y. et al. *Nano Materials Science*, 2019, 1, 2.
2. Naqash S. et al., 2017, *Solid State Ionics*, 302, 83.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00592.



АНАЛИЗ МИГРАЦИИ ИОНОВ Na⁺ В НЕУПОРЯДОЧЕННОМ СЛОИСТОМ ОКСИДЕ $\text{NaNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

Осипов В.Т., Морхова Е.А., Кабанов А.А.

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, Самара, 443100,
e-mail: vld.ospv@gmail.com

$\text{NaNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NaNMC) представляет собой слоистый оксид, разупорядоченный как по атомным позициям натрия, так и по атомам переходных металлов. С помощью программного обеспечения Supercell были созданы все возможные атомные конфигурации и для каждой из них рассчитаны электростатические энергии (ЭС).¹ Для суперячейки $3 \times 2 \times 1$ было сгенерировано более шести миллионов неэквивалентных конфигураций, и только десять структур с наименьшей ЭС были выбраны для последующей релаксации теории функционала плотности (DFT) в программе VASP.² Три наиболее стабильные конфигурации были выбраны для последующего моделирования диффузии ионов Na⁺ с использованием энергии валентного узла связи (BVSE), кинетических расчетов Монте-Карло (КМС) и расчетов методом DFT.³ Все методы подтверждают двумерную диффузию Na⁺, результаты представлены в таблице 1.

Номер кон- фигурации	BVSE				КМС при T=298K		DFT	
	$E_m(\text{Na}^+)$, эВ		$E_m(\text{O}^{2-})$, эВ		D, m ² /s	σ , S/cm	$E_m(\text{Na}^+)$, эВ	$E_v(\text{Na}^+)$, эВ
	1D	2D	1D	2D				
1	0.17	0.46	2.88	3.35	1.8×10^{-11}	2.7×10^{-10}	0.47	0.53
2	0.25	0.30	3.18	3.22	7.5×10^{-10}	1.2×10^{-8}	0.50	0.28
3	0.25	0.33	3.00	3.07	4.8×10^{-18}	7.3×10^{-17}	0.50	0.33

Таблица 1. Детали расчета миграции ионов Na⁺ в NaNMC на основе моделирования BVSE, КМС и DFT.

References

1. Okhotnikov K.S., *J. Cheminform.*, 2016, **8**, 17.
2. Kresse G., Furthmüller J. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
3. Chen H., Wong L. L., Adams S. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 2019, **75**, 18–33..

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01067, <https://rscf.ru/project/23-73-01067/>).

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Петровичев А.В., Кутовая И.В., Шматова О.И.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар, 30с1,
e-mail: A.Petrovichev@skoltech.ru*

С развитием портативной электроники и электротранспорта растет спрос на литий-ионные аккумуляторы большой емкости. Известно, что фторированные сложные эфиры являются эффективными компонентами электролитов для высоковольтных литий-ионных аккумуляторов¹. Они значительно снижают риск воспламенения электролита и повышают устойчивость к его деградации².

Согласно полученным результатам, электролиты, содержащие фторорганические сложные эфиры, эффективны в системе NMC811||Графит до 4,5 В (рис. 1). Кроме того, ячейки типа pouch-cell (6,9 мАч/см²) содержащие сложные фторированные показали сохранение емкости до 78% после 1000 циклов при интервале 2,7-4,5 В.

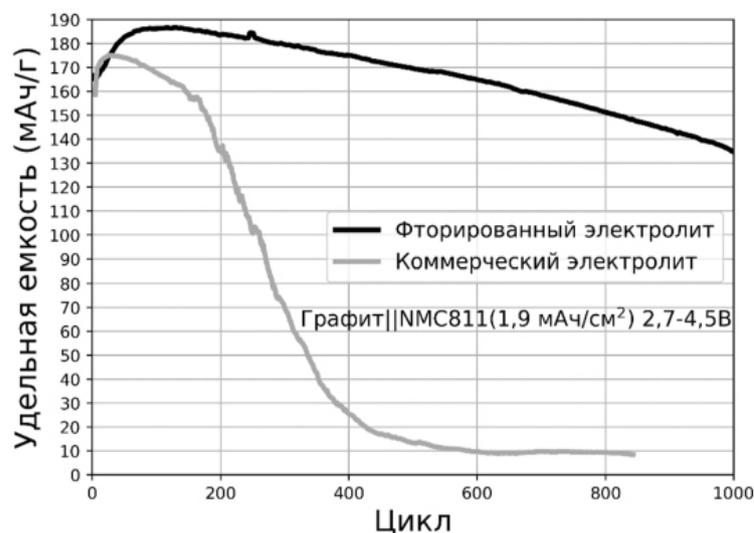


Рисунок 1. Зависимость удельной емкости от количества циклов.

Литература

- Zheng, X., Huang, T., Pan, Y., Wang, W., Gu, F., Ding, K. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, **9** (22), 18758.
- Ugata, Y., Yukishita, K., Kazahaya, N., Takahashi, S., Yabuuchi, N. *Chemistry of Materials* 2023, **35** (9), 3686.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00343.



$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ КАК КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Погиба А.А.,^{а,б} Захарченко Т.К.^{а,б}

^а *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской Академии Наук, 119991, Москва, улица Косыгина 4,
e-mail: pogibaaa@my.msu.ru*

^б *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1*

На настоящий момент продолжают поиски перспективных материалов для натрий-ионных аккумуляторов, важными характеристиками которых являются удельная ёмкость и термическая стабильность. Одним из перспективных катодных материалов является фаза $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, демонстрирующая высокие показатели теоретической удельной ёмкости.

На первом этапе работы путем твердофазного синтеза были получены составы $x=0, 1/9, 1/6, 2/9$. В результате гальваностатического циклирования, для всех составов было обнаружено высоковольтное плато в диапазоне 4.2-4.5В. Исследование структурных переходов при помощи рентгеновской дифракции показало наличие перехода Р2-О2 для $x=0$ и Р2-ОР4 для $x>0$, что указывает на полную деинтеркаляцию натрия в первом случае и лишь частичную — во втором. При этом для $x=1/9$ наблюдается снижение скорости деградации по сравнению с составом, не содержащим магний. Для $x>1/9$ переход происходит при напряжении, превышающим 4.35В, что приводит к росту скорости деградации в ходе циклирования из-за разложения электролита.

Исследование термической стабильности материалов путём дифференциальной сканирующей калориметрии показало термическую стабильность всех материалов в незаряженном состоянии в пределах 450°C. Для денатрированных материалов $x=0, 1/9$ были определены температуры начала разложения и тепловые эффекты данных процессов.

Таким образом, в ходе работы было установлено, что добавление магния в небольших количествах способствует лучшей циклируемости материала, однако денатрированный электрод содержащий магний, к сожалению, менее термически устойчив по сравнению с фазой без магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00427.

ВЫСОКОЁМКИЕ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Пустовалова А.А., Недолужко А.И., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30с1,
Инновационный центр Сколково, Москва, 121205,
e-mail: a.pustovalova@skoltech.ru*

В условиях растущего спроса на электромобили и портативные электронные устройства литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) остаются лидерами по ёмкости и долговечности. Характеристики ЛИА в значительной степени зависят от свойств активных материалов электродов. Традиционные графитовые анодные материалы не могут удовлетворить будущие потребности для развития ЛИА с большей удельной энергоёмкостью. Кремниевые анодные материалы считаются наиболее перспективными для замены графита в ЛИА следующего поколения, благодаря высокой теоретической удельной ёмкости и низкому потенциалу литирования. Однако значительное объёмное расширение кремния в процессе циклирования вызывает быструю деградацию активного материала. Поэтому особое внимание уделяется разработке наноразмерных и аморфных структур, а также композитов на их основе.

В нашей работе мы проводим комплексное исследование как коммерческих композитных материалов на основе аморфного кремния, покрытого углеродной оболочкой (Si/C), так и синтезированных анодных материалов. Аноды с Si/C композитом показали удельную разрядную ёмкость ~1800 мАч/г (против Li) при скорости заряда-разряда 0.05С и начальную кулоновскую эффективность (НКЭ) ~87%. Полные ячейки с Si/C анодом и катодом на основе $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ подвергались длительному циклированию при 0.25С в трёх диапазонах напряжений. Наибольшую стабильность продемонстрировали ячейки, циклированные в диапазоне напряжений 2.2–4.0 В (сохранение ёмкости после 300 циклов – 92.4%).

Сольвотермальным методом был синтезирован кремниевый материал с аморфной структурой (a-Si). Анализ синтезированного материала показал также присутствие побочных продуктов, которые были удалены последующим термическим отжигом и промывкой. Удельная ёмкость разряда для анодов на основе a-Si составила ~1120 мАч/г (против Li) на первом цикле при плотности тока 25 мА/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-73-30003.



КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЕРХЛОРАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ (АСН, РС, РС – DMC И РС – DME) С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2 И Al_2O_3

Рабданов К.Ш.,^{а,б} Ахмедов М.А.,^{а,б} Магомедова А.Г.^а

^а Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367000, ул. М. Гаджиева, 43а,
e-mail: rskh83@mail.ru

^б Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Институт Физики,
367025, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45

В последние годы, особый интерес представляют электролиты систем «мокрый песок», состоящие из жидкого электролита, в котором диспергированы изолирующие, но поверхностно активные оксидные наночастицы: оксида кремния (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3)¹. В данной работе исследованы колебательные спектры и электропроводность систем перхлората лития и натрия в ацетонитриле (AcN), пробиленкарбонате (PC), пробиленкарбонат-диметилкарбонат (PC–DMC) и пробиленкарбонат-диметоксиэтан (PC–DME) в присутствии наполнителя SiO_2 .

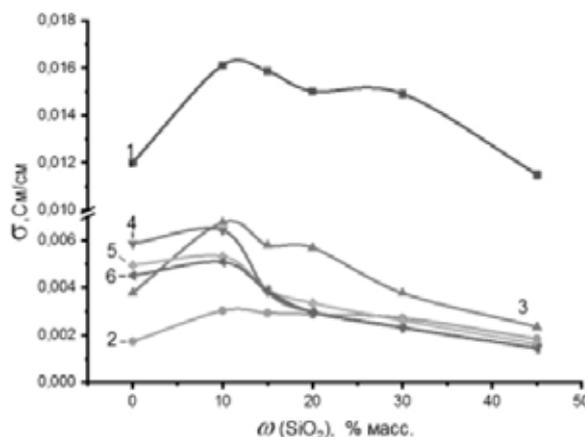


Рисунок 1. Зависимость удельной ионной в системах: AcN – 1,0 М NaClO_4 (1); PC – 1,0 М LiClO_4 (2); PC – 1,0 М NaClO_4 (3); PC – DMC – 1,0 М LiClO_4 (4); PC– DMC – 1,0 М NaClO_4 (5); PC–DME– 1,0 М NaClO_4 (6) в присутствии добавок SiO_2 , при $T=293$ К.

Установлено, что допирование наночастицами SiO_2 исследуемых систем приводят к появлению двух максимумов на кривой концентрационной зависимости от удельной электропроводности (рис.1) и сдвигу контура колебаний перхлорат -аниона на КР- спектрах. Этот факт может быть обусловлен некоторым взаимодействием наночастиц оксида кремния с перхлорат ионом и следствием их ориентационного упорядочения.

Литература

1. Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Akhmedov M.A., Rabadanova D.I., *Bulletin of the RAS: Physics*. 2023. **87**, S14.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00247.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЦИКЛИРУЕМОСТЬ НАТРИЙ-ИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

Сафиуллина А.Р.,^{а,б} Бобылёва З.В.,^б Дрожжин О.А.^б

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
e-mail: alls25.11.03@gmail.com*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

Натрий-ионные аккумуляторы являются многообещающей альтернативой литий-ионным. Разработка натрий-ионных аккумуляторов требует поиска подходящих катодных и анодных материалов, а также электролитов. Большое внимание уделяется поиску наиболее подходящей рецептуры при приготовлении электролита, чтобы улучшить и электрохимические характеристики аккумулятора, и аспекты безопасности. Целью исследования является изучение электролитных систем. Исследования проводились в полных ячейках, поскольку данная модель близка к прототипам аккумуляторов. Помимо влияния электролита на электрохимические свойства системы, было изучено влияние таких параметров, как морфологии анодного материала, состав катодного материала и массовое соотношение катодного и анодного материалов.

В ходе работы были приготовлены электролиты с органическими карбонатами в качестве растворителей и различными концентрациями соли NaPF_6 . В качестве анодных материалов мы использовали неграфитизируемый углерод (НС), а в качестве катодного материала – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP). Полные ячейки исследовали методом гальваностатического зарядно-разрядного циклирования и определяли разрядную емкость, кулоновскую эффективность, циклируемость и мощностные характеристики.

Показано, что морфология неграфитизируемого углерода влияет на емкость и циклируемость полной ячейки. Полная ячейка NVP/НС в случае с микросферической морфологией углеродного материала отличается лучшей циклируемостью. Показано, что электролиты на основе 1М NaPF_6 в двухкомпонентной (ЕС:DEC 1:1) и трехкомпонентной системе растворителей (ЕС:РС:DEC 1:1:2) подходят для длительного циклирования полных ячеек и прототипов натрий-ионных аккумуляторов. Полная ячейка NVP/НС и электролита 1М NaPF_6 в ЕС:DEC (1:1) продемонстрировала разрядную емкость 60 мАч/г на 1000-м цикле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-20052.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сердюков Г.Д.,^а Неудачина В.С.,^а Захарченко Т.К.,^{а,б} Иткис Д.М.^а

^а *ФИЦ Химической Физики РАН им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина 4,
e-mail: georgii.serdiukov@chemistry.msu.ru*

^б *МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1*

В настоящее время в лабораторных и промышленных условиях активно развивается технология натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Использование НИА вместо литий-ионных аккумуляторов в качестве стационарных накопителей энергии может быть более выгодным, однако, вопросы, связанные с термической стабильностью НИА, изучены недостаточно.

В данной работе была изучена термическая стабильность катодных материалов (на основе $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$) и анодных материалов (на основе неграфитизируемого углерода) НИА с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основе модельных экспериментов ДСК между отдельными компонентами были предложены химические реакции, которые могут соответствовать наблюдаемым тепловым эффектам. Температурный диапазон и тепловой эффект некоторых из них приведены в таблице 1.

Процесс	Температурный интервал, °С	Тепловой эффект, Дж/г
Разложение первичного слоя SEI (пассивирующего слоя, образующегося на поверхности отрицательного электрода в процессе работы аккумулятора) $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Na})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$	65 – 97	4
Циклы регенерации вторичного SEI и его немедленное разложение: $2\text{Na} + 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \rightarrow (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Na})_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Na})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$	100 – 165	252
Реакция между натрием, внедренным в анодный материал, и электролитом: $\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	168 – 268	209
Разложение катодного материала $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	116 – 189	-103

Таблица 1. Температурные диапазоны и тепловые эффекты реакций, протекающих в НИА в процессе термического разложения.

Литература

1. Bordes A. et al. Safety evaluation of a sodium-ion cell: assessment of vent gas emissions under thermal runaway // ACS Energy Letters. – 2022. – Т. 7. – №. 10. – С. 3386-3391.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00427.

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ЛИТИЯ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РУТЕНИЯ В ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Сиротин М.А.,^{а,б} Исаев В.В.,^б Захарченко Т.К.^{а,б}

^а ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

^б МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, 1

e-mail: sirotinm2000@mail.ru

Удельная энергия перспективных химических источников тока литий-кислородных аккумуляторов (ЛКА) на порядок выше, чем у литий-ионных аккумуляторов. Одной из ключевых проблем, ограничивающих их использование, является низкая электропроводность основного продукта разряда – пероксида лития (Li_2O_2). Она приводит к высокому зарядному напряжению и деградации аккумулятора. Для решения данной проблемы предложено использовать редокс-медиаторы (РМ), которые в ходе заряда аккумулятора электрохимически окисляются на положительном электроде, диффундируют в объём электролита и химически окисляют Li_2O_2 , тем самым снижая напряжение заряда. В качестве перспективных редокс-медиаторов в данной работе были рассмотрены циклометаллированные комплексы (ЦМК) рутения (II) с различными 1-фенил-2-арилбензимидазолами и 4,4'-диметилдикарбосибипиридином.

Для исследования свойств данных РМ было проведено гальваностатическое циклирование в модельных ячейках ЛКА. На первых циклах ЦМК Ru демонстрируют снижение напряжения заряда, по сравнению с известными в литературе РМ^I (ферроцен, декаметилферроцен, тетрагидрофульвален), однако после 5 цикла эффект работы медиатора пропадает ввиду его химического разложения. Причиной разрушения комплексов является высокореакционный синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), который образуется в ходе диспропорционирования надпероксида лития как при разряде, так и при заряде ЛКА. Исследование кинетики окисления Li_2O_2 окисленными формами РМ показало увеличение эффективной константы скорости реакции при увеличении ОВП медиатора.

В ходе исследования было установлено, что ЦМК рутения хоть и снижают зарядное напряжение ЛКА, но неудовлетворительны с точки зрения устойчивости к активным формам кислорода, образующимся в ходе циклирования. Поэтому дальнейшие исследования разработки ЛКА с хорошими показателями циклируемости необходимо сосредоточить на комплексах с инертными заместителями.

Литература

1. Kwak W.J. et al. *Chem Rev.*, 2020, 120, 14, 6626–6683.



NI-ОБОГАЩЕННЫЕ NMC С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ситникова Л.А., Должикова Е.А., Савина А.А., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар, дом 30, строение 1
E-mail: Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru*

Необходимость увеличения плотности энергии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) приводит к тому, что сложные слоистые оксиды лития и переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, $x \geq 0,6$), так называемые Ni-обогащенные NMCXYZ, становятся одними из многообещающих катодных материалов для ЛИА. Увеличение доли Ni ($x > 0,85$) обеспечивает получение материалов с высокой обратимой удельной емкостью (до 230 мАч/г при 2,7-4,3 В отн. Li/Li⁺), плотностью энергии (до 800 Вт-ч/кг) и относительно низкой стоимостью¹. Тем не менее, несмотря на высокую электрохимическую емкость, Ni-обогащенные NMC все еще очень ограничены в практическом применении из-за быстрого падения емкости при электрохимическом циклировании и низкой структурной стабильности. Эти недостатки в основном связаны с механическим разрушением (образованием микротрещин) агломератов, состоящих из первичных зерен субмикронного размера.

Для решения указанной проблемы в данной работе был реализован подход, основанный на получении радиально-ориентированных первичных частиц в агломератах и градиента концентраций Co и Ni, т.е. содержание никеля и кобальта постепенно меняется от центра агломерата к его поверхности. Для этого был получен слой покрытия с высоким содержанием Co на поверхности смешанного гидроксидного прекурсора $\text{Ni}_{0,95}\text{Mn}_{0,025}\text{Co}_{0,025}(\text{OH})_2$ с помощью микроволнового гидротермального синтеза с последующим высокотемпературным отжигом с источником Li. Исследования с помощью СЭМ и HAADF-STEM показали различия в образовании/отсутствии трещин у исходного и модифицированного материалов. АСМ-наноиндентирование выявило тенденцию к снижению твердости в материале, модифицированном Co.

Литература

1. H.-H. Ryu et al., Reducing cobalt from lithium-ion batteries for the electric vehicle era, *Energy Environ Sci*, 2021, **14**, 844–852.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-30003, <https://rscf.ru/project/23-73-30003/>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ С КОНКУРЕНТНЫМ ИОННЫМ ТРАНСПОРТОМ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ ЯМР И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Слесаренко А.А.,^а Слесаренко Н.А.,^а Черняк А.В.,^{а,б} Баймуратова Г.Р.,^а
Юдина А.В.,^а Тулибаева Г.З.,^а Ярмоленко О.В.^а**

^а *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т акад. Семенова, 1
e-mail: slesarenkooa@icp.ac.ru*

^б *Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д.2*

Работа проводилась в рамках исследования механизма ионного переноса на границах нанокompозитный полимерный электролит (НПЭ)/жидкий электролит/пористый электрод, которые имеют решающее значение для работы аккумулятора¹.

Были исследованы электролиты на основе солей LiBF₄ и LiTFSI в гамма-бутиролактоне (ГБЛ), диоксолане (ДОЛ) и диметоксиэтаноле (ДМЭ). Показано, что «жидкофазная терапия» границы НПЭ/пористый катод эффективно увеличивает электродную реакцию только в случае 1М LiTFSI в смеси ДОЛ/ДМЭ (1:2 по об.), в то время как 1М LiBF₄ в ГБЛ, 78 мас.% которого входит в НПЭ, наоборот, делает границу непроводящей¹.

Были исследованы следующие составы жидких электролитов: 1) 1 М LiBF₄ в ГБЛ; 2) 1 М LiBF₄ в ДОЛ/ДМЭ (1:1 об.); 3) 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (1:1 об.); 4) 1 М LiBF₄ в ГБЛ + 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (1:1 об.).

Измеренные методом ЯМР коэффициенты самодиффузии лития совместно с квантово-химическими расчетами энергий связи сольватных комплексов катиона лития указывают, что сольватация на границе с НПЭ в 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ облегчена, а на границе с 1 М LiBF₄ в ГБЛ затруднена, что согласуется с экспериментом²⁻³.

Литература

1. Баймуратова, Г.Р., Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. *Электрохимия*, 2022, **3**, 188.
2. Chernyak, A.V., Slesarenko, N.A., Slesarenko, A.A., Baymuratova, G.R., Tulibaeva, G.Z., Yudina, A.V., Volkov, V.I., Shestakov, A.F., Yarmolenko, O.V. *Membranes*, 2022, **12**, 1111.
3. Слесаренко, А.А., Баймуратова, Г.Р., Слесаренко, Н.А., Тулибаева, Г.З., Юдина, А.В., Ярмоленко, О.В. *Рос.хим.ж. (Ж.Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева)*, 2023, **LXVII**, №4, 43.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер гос.задания 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕФЕКТОВ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Соловьева М.А.^{а,б} Аксенов Д.А.^б Бобылева З.В.^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Ленинские горы д. 1 стр. 3 Москва, Россия 119991*

^б *Сколковский институт науки и технологий, Большой бул. 30 стр. 1 Москва, Россия 121205
e-mail: maria.a.solovieva@gmail.com*

Неграфитизируемый углерод является перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов, обладающий высокой удельной емкостью и высокой кулоновской эффективностью. Установлено, что характеристики материала коренным образом зависят от его микроструктуры.

В подавляющем количестве теоретических исследований структуру неграфитизируемого углерода представляют как совокупность разупорядоченных слоев графена. Однако для описания электрохимических свойств материала такого представления недостаточно. В частности, особую проблему представляет механизм интеркаляции щелочных металлов в области низких потенциалов. Для корректного теоретического описания структуры материала необходимо учитывать дефекты Стоуна-Уэйлса, вакансии, гетероатомы N, O и др. В настоящее время известно лишь несколько теоретических работ, которые учитывают наличие дефектов в структуре неграфитизируемого углерода [1,2]. Однако вопрос энергетической стабильности рассмотренных ранее модельных структур остается малоизученным.

В данной работе разработана модель неграфитизируемого углерода, учитывающая кривизну и дефекты в рамках периодических условий. Для набора структур с различным содержанием дефектов проведен отбор по энергии, установлен состав наиболее низкоэнергетических структур в рамках теории функционала плотности. Для отобранных структур оценен вклад различных дефектов в энтальпию образования и проанализировано их взаимодействие. В дальнейшем разработанная модель будет использована для изучения механизма интеркаляции щелочных металлов.

Литература

1. Huang, J. X., Csányi, G., Zhao, J. B., Cheng, J., & Deringer, V. L. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, **7(32)**, 19070-19080.
2. Azizi, J., Groß, A., & Euchner, H. *ChemSusChem* 2024, e202301493.

Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-73-30003

СИНТЕЗ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА LiFePO_4/C МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ

Стюф Э.А., Абанина А.В., Савина А.А., Абакумов А.М.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1
e-mail: E.Styuf@skoltech.ru*

В настоящее время в качестве вторичных электрохимических источников тока все чаще используют литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Они более компактны, имеют меньший вес, и, при прочих равных параметрах, превосходят в энергоемкости предыдущие поколения накопителей энергии.

Литий-железо фосфат LiFePO_4 , также известный как LFP, является перспективным катодным материалом для использования в ЛИА. Он отличается повышенной безопасностью в эксплуатации, низкой стоимостью и высоким сроком службы. Однако данный катодный материал имеет ряд проблем, таких как низкая объемная плотность энергии, плохая электропроводность и высокая деградация. Одной из причин недостаточной объемной плотности энергии LFP является его низкая плотность.

Для увеличения плотности материалов применяют распылительную сушку с целью получения сферических или сфероподобных агломератов с полимодальным распределением частиц по размерам, которые при утряске имеют более плотную упаковку по сравнению с наноразмерными первичными частицами [1]. В отличие от традиционного способа распыления, где влага из капли испаряется под действием повышенной температуры 100-300°C, в микроволновой распылительной сушилке удаление воды происходит под действием магнетронного излучения.

Полученный таким способом катодный материал LiFePO_4/C имеет более равномерное распределение углеродного покрытия во всем объеме сферического агломерата за счет изменения механизма удаления влаги (из центра к оболочке), благодаря чему его удельная разрядная емкость при скорости циклирования 0,1С составляет 165 мАч/г, а значения насыпной плотности с утряской достигают 1,65 г/см³.

Литература

1. Шиманский А.Ф., Симонова Н.С., Васильева М.Н. Физико-химия керамических и композиционных материалов. – К.: учеб. метод. пособие, 2011. – 67 с.



ОТХОДЫ МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КАК ИСТОЧНИК НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Султанова Я.В.,^а Бобылёва З.В.,^а Зыбина А.И.,^а
Дрожжин О.А.,^а Антипов Е.В.^{а,б}**

^а *Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3*

e-mail: yana.sultanova2016@yandex.ru

^б *Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой бульвар 30с1*

Неграфитизируемый углерод (*hard carbon*, НС) является наиболее перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) [1]. Источником для синтеза материала может служить вторичная биомасса [2], так как ежегодно в РФ образуется более 7 тысяч тонн отходов масложировой промышленности, не имеющих рационального способа утилизации. Целью данной работы является разработка технологии синтеза неграфитизируемого углерода на основе вторичной биомассы.

В качестве исходного сырья были выбраны отходы масложировой промышленности (подсолнечные лузга и жмых) и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) в качестве образца для сравнения. Были рассмотрены различные методики предобработки исходного сырья, изучено их влияние на состав, микроструктуру и электрохимические свойства НС.

Материалы на основе МКЦ показали впечатляющие электрохимические характеристики (разрядная ёмкость 305 мАч/г и кулоновская эффективность (КЭ) первого цикла выше 90 %). Материалы на основе подсолнечной лузги продемонстрировали приемлемые для промышленного использования характеристики: разрядную ёмкость 248 мАч/г и КЭ – 85 %. Проведенное исследование показало, что предварительная обработка высокозольных источников (жмых) является необходимой стадией для получения материалов с удовлетворительными электрохимическими свойствами. Также было тщательно исследовано влияние неорганических примесей на электрохимические свойства материалов.

Литература

1. Dou X. et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 2019, **23**, 87-104.
2. Thompson M. et al. A review on biomass-derived hard carbon materials for sodium-ion batteries. *Materials Advances*, 2021, **2**, 5881-5905.

АППРОКСИМАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ РАЗРЯДНОЙ ЁМКОСТИ ОТ ТОКА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АККУМУЛЯТОРОВ

Ушаков А.В., Рыбаков К.С., Хрыкина А.В., Гамаюнова И.М.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83
e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Электроёмкость химических источников тока сильно зависит от скорости заряда или разряда. Диффузия ионов в активном материале является основным фактором, ограничивающим эту скорость. При больших токах и развитой поверхности электродов существенно влияние ёмкости двойного электрического слоя. Авторами [1, 2] предлагается модель, в соответствии с которой снижение ёмкости источника тока в сравнении с предельной максимальной ёмкостью пропорционально $(R\tau)^n(1 - e^{-(R\tau)^{-n}})$, где R — ток, нормированный на реализованную ёмкость; τ и n , соответственно, характеристичное время стадии и показатель, зависящий от типа лимитирующей стадии. Выражению $(R\tau)^n(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}$ мы придаём смысл вероятности *неосуществления* процесса из-за ограниченной скорости *одной* лимитирующей стадии

Нами предлагается представлять сложный процесс накопления или отдачи заряда комбинацией единичных процессов и применять свойства вероятностей. Например, если полагать, что в электроде накопление заряда возможно за счёт *последовательности* из N этапов, вероятность *осуществления* целого процесса будет определяться произведением вероятностей *осуществления* каждой из последовательных компонент процесса, поэтому формула удельной ёмкости электродного материала, реализуемой за данное время, при анализе вероятностей событий примет вид:

$$\frac{Q}{M} = Q_M \cdot \prod_{i=1}^N [1 - (R\tau_i)^{n_i}(1 - e^{-(R\tau_i)^{-n_i}})].$$

Модель успешно применялась для аппроксимации зависимости электроёмкости от токов разряда анизотропных кристаллитов LiFePO_4 [3,4].

Литература

1. O'Hanlon, S., et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020. Vol. 167, 140532.
2. Tian, R., et al. *Nature Communications*, 2019, Vol. 10, 1933.
3. Bobyl A., et al. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2022. Vol. 13(4), 438.
4. Agafonov D., et al. *Energies*, 2023. Vol. 16(3), article no. 1551.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-10091.



МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОПОР В НЕГРАФИТИЗИРУЕМОМ УГЛЕРОДЕ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И ГЛЮКОЗЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Фефелов М.А.¹, Лакиенко Г.П.², Бобылёва З.В.³, Дрожжин О.А.³

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,
143026, Москва, Московская обл., Россия

³ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, Россия

E-mail: fefelovm19@gmail.com

Натрий-ионные аккумуляторы являются перспективной альтернативой литий-ионным благодаря более экологичной и дешевой технологии производства. Неграфитизируемый углерод (НУ) интересен как анодный материал благодаря высокой электрохимической емкости, в отличие от графита, который плохо внедряет ионы натрия.

Методы синтеза, такие как темплатный¹ и сольвоотермальный², создают микропоры, позволяющие формировать нанокластеры натрия при заряде, что повышает удельную емкость. Однако процесс образования микропор и влияние методов синтеза остаются недостаточно изученными.

Цель исследования — изучить образование микропор в неграфитизируемом углероде из фенолформальдегидной смолы (ФФС) и глюкозы. Использовались два метода синтеза: сольвоотермальный синтез смеси этанола и ФФС с отжигом при 1300 °С и обработка глюкозы при 200°С, затем отжиг при 1300°С. Образцы были проанализированы методами низкотемпературной адсорбции (N₂ и CO₂), гальваностатического циклирования, спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского, ТГА и ИК-спектроскопии.

Результаты показали, что НУ из ФФС имеет разрядную емкость 400 мАч/г и кулоновскую эффективность 83% в первом цикле, превосходя углерод из глюкозы (300 мАч/г) из-за различий в микропористости.

Литература

1. Igarashi, Daisuke, et al. "New Template Synthesis of Anomalously Large Capacity Hard Carbon for Na-and K-Ion Batteries." *Advanced Energy Materials* 13.47 (2023): 2302647.
2. Meng, Qingshi, et al. "Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity." *ACS Energy Letters* 4.11 (2019): 2608-2612.

ФТОРИРОВАННЫЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

Хизбуллин А.А., Кутовая И.В., Шматова О.И.

*Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, 30 стр. 1,
e-mail: A.Khizbullin@skoltech.ru*

Литий-ионные аккумуляторы широко используются благодаря их высокой плотности энергии и длительному сроку службы. Литий-металлические аккумуляторы (ЛМА), которые имеют более высокую плотность энергии, не распространены из-за недостатков, связанных с электролитами, (воспламеняемость, низкая стабильность, потеря емкости) ¹.

Фторированные эфиры обладают преимуществами перед органическими карбонатами: повышенная устойчивость к окислению, хорошее смачивание полипропиленовых сепараторов, высокая кулоновская эффективность, невоспламеняемость, что делает их перспективными компонентами для электролитов ЛМА. Более того, электролиты на основе фторированных эфиров по сравнению с коммерческими стабильны при потенциалах выше 4.3 В² и демонстрируют более высокую производительность в ячейках с никель-обогащенными катодами (рис.1).

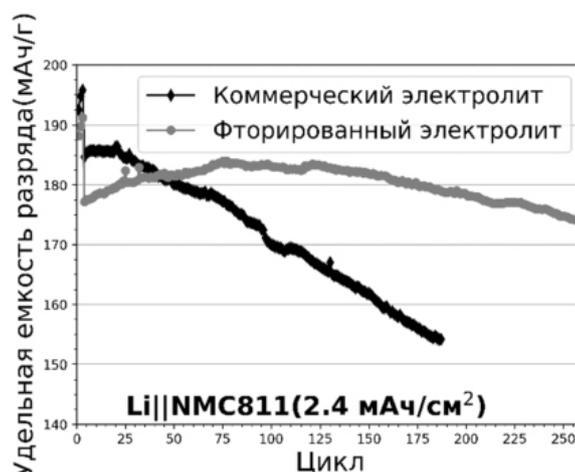


Рисунок 1. Зависимость удельной емкости разряда от номера цикла.

Литература

- Xu, K. *Chemical Reviews* 2014, **114** (23), 11503.
- Yu, Z.; Wang, H.; Kong, X.; Huang, W.; Tsao, Y.; Mackanic, D. G.; Wang, K.; Wang, X.; Huang, W.; Choudhury, S.; Zheng, Y.; Amanchukwu, C. V.; Hung, S. T.; Ma, Y.; Lomeli, E. G.; Qin, J.; Cui, Y.; Bao, Z. *Nature Energy* 2020, **5** (7), 526.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00343.



СМЕШАННЫЕ ФОСФАТЫ НАТРИЯ И ЖЕЛЕЗА КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ябланович А.,^{а,б} Попов С.П.,^б Захаркин М.В.,^б Дрожжин О.А.,^б Антипов Е.В.^{а,б}

^а Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой Бульвар д.30, стр.1,
e-mail: anastasija.jablanovic@skoltech.ru

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы д.1

Современные тенденции на увеличение количества потребляемой электроэнергии влекут за собой повышение спроса на производство эффективных систем её накопления. Одной из подобных систем являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Ключевой задачей при коммерциализации НИА является разработка материалов, в частности катодных, позволяющих производить аккумуляторы с заданными электрохимическими характеристиками.

Особый интерес среди известных на сегодняшний день катодных материалов привлекают смешанные фосфаты – соединения, содержащие в своей структуре и фосфатные (PO_4^{3-}), и пиррофосфатные ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) группы. В частности, большое количество работ посвящено исследованию фазы состава $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Одной из ключевых проблем при синтезе данной фазы является образование в получаемых образцах примесей различного состава. Образование ряда примесных фаз (например, фазы состава NaFePO_4 со структурой марицита) приводит к ухудшению электрохимических характеристик катодного материала¹.

Целью данной работы является поиск условий синтеза фазы $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ с минимальным содержанием электрохимически неактивных примесных фаз.

В работе был получен ряд образцов смешанных фосфатов при различном стехиометрическом соотношении прекурсоров и при разных условиях отжига. Фазовый состав получаемых образцов исследовали с помощью рентгеновской дифракции, а также проводили уточнение полученных данных методом Ритвельда. Было показано снижение содержания примесной фазы марицита в образцах до 1,5% за счет варьирования стехиометрии исходных соединений и температуры отжига.

Литература

1. Zhao A. et al. Revealing the Phase Evolution in $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ ($2 \leq x \leq 4$) Cathode Materials. – ACS Energy Letters, 2022. – С. 753-761..

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00107.



ФОРМИРУЯ НОВУЮ ЭТИКУ ПРОГРЕССА

Экологические проблемы планеты становятся все более значимыми и тревожащими, поэтому инновации, которые помогли бы эти проблемы решить, не просто привлекают интерес, а приобретают поистине глобальную актуальность. Сохранение окружающей среды и природных ресурсов для будущих поколений – суть новой этики прогресса.

ПРОГРЕСС, БЕЗОПАСНЫЙ ДЛЯ ПРИРОДЫ

Компания «ФосАгро» – лидер российской химической промышленности выступила с инициативой создания фонда для финансовой и научной поддержки перспективных ученых-химиков, в сферу интересов которых попадают охрана окружающей среды, здравоохранение, продовольствие, повышение энергоэффективности и рациональное использование природных ресурсов.

В 2013 году между ЮНЕСКО, Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) и компанией «ФосАгро» было подписано соглашение о партнерстве в создании программы грантов для ученых, занимающихся так называемой «зеленой химией». Предметом этого направления в науке является создание производственных технологий и материалов, безопасных для природы и человека.

Так родился проект «Зеленая химия для жизни», помогающий талантливой молодежи не только материальными средствами для

продолжения исследовательской работы и реализации проектов, но и плодотворным общением со старшими коллегами – видными современными химиками, и организацией информационного обмена в научной среде. Это первый проект в истории ЮНЕСКО и ООН, реализуемый за счет средств российского бизнеса. ФосАгро выделила более \$2,5 млн на развитие и реализацию проекта.

ТРИНАДЦАТЬ МУДРЕЦОВ

Отбор заявок на участие в проекте – обязанность компетентного жюри, в которое входят 13 ученых из 11 стран. Проект-победитель должен соответствовать нескольким критериям. Оцениваются его научная новизна, глобальная и локальная значимость, соответствие принципам «зеленой химии», компетентность молодого ученого и его команды, оснащенность института и лабораторий, в которых предполагается вести проект. Качество работ очень высокое, и членам жюри приходится порой вступать в длительные диспуты по той или иной кандидатуре.

НАУЧНЫЙ ПОИСК БЕЗ ГРАНИЦ

В 2016 году был учрежден специальный грант за исследования в области применения фосфогипса. В 2019 году в штаб-квартире ЮНЕСКО в Париже в рамках открытия Года Периодической таблицы химических элементов было принято решение продлить грантовую программу «Зеленая химия для жизни».

Проблемы экологического характера, к сожалению, есть во всем мире, и во всем мире есть ученые, которые предлагают решения для многих из этих проблем методами и технологиями «зеленой химии». Это наглядно демонстрирует география проекта «Зеленая химия для жизни». За время реализации программы на рассмотрение жюри поступило более 1000 заявок, 55 грантов было присуждено молодым ученым из 33 стран. Самый главный результат грантовой программы – практическое применение разработок молодых исследователей.



ЖИЗНЬ ПОСЛЕ ГРАНТА

Дважды за первые 10 лет существования проекта победителями конкурса становились ученые из России. Одна из них – Галина Калашникова, заведующая лабораторией синтеза и исследования минералоподобных функциональных материалов Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН. В 2019 году грант «Зеленая химия для жизни» был присужден проекту «Разработка универсального и экологичного метода гранулирования синтетических титаносиликатных материалов (сорбентов, катализаторов, регенерируемых матриц), полученных на основе отходов региональных горно-обогатительных и металлургических производств».

Галина Калашникова:

– В рамках проекта удалось опробовать 5 разных методов грануляции для новых материалов с широким функционалом свойств (сорбенты, катализаторы для органического синтеза, керамические матрицы), которые мы синтезируем именно в нашей лаборатории. Мы смогли выбрать наиболее подходящий метод получения гранул для каждого из них, а также приоритетные нетоксичные связующие. Полученные гранулы были опробованы в качестве сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов от радиоизотопов 137-цезия и 90-стронция совместно с лабораторией хроматографии радиоактивных элементов и станцией переработки радиоактивных отходов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Работа по проекту продолжается, несмотря на окончание действия гранта. Все полученные средства были потрачены только на выполнение основной задачи, благодаря чему мы приобрели необходимое оборудование, получили хороший опыт в работе с зарубежными коллегами и выстроили приоритетные направления дальнейшей совместной работы со многими научно-исследовательскими организациями.

Хочется пожелать организаторам конкурса еще больше новых проектов, которые были бы направлены на самые острые вопросы взаимосвязи экологии и современной промышленности.



Рентгеновский дифрактометр

POWDIX 600



Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

CMS8400 NEO

КЛЮЧЕВЫЕ ОСОБЕННОСТИ

- Вертикальный гониометр геометрии Theta-Theta
- Высокая точность и надежность
- Экспресс-измерения
- Автоматический качественный и количественный анализ
- Широкий ассортимент аксессуаров
- Внесен в Госреестр СИ РФ



КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ

- Температурные исследования в диапазоне -170°C - +550°C
- Кинетика химических реакций - проточная система для жидких образцов
- Электрохимия
- Фотоиндуцированные реакции
- Анизотропные свойства кристаллов

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

- Свободные радикалы
- Антиоксиданты
- Фотохимия радикалов
- Комплексы переходных металлов
- Наноматериалы
- Спиновые ловушки и пр.



- Поставка аналитического оборудования
- Разработка ПО
- Реализация кастомизированных решений
- Монтаж/инсталляция
- Обучение пользователей
- Сервисное обслуживание

ООО «АДАНИ РУС»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Набережная
Обводного канала 118А, литер Х, помещение 7-Н, офис 7
+7 (812) 389-23-88



АКСЕЛЬФАРМ

ООО «Аксельфарм» – динамично развивающаяся компания с полным спектром услуг по дистрибуции лекарственных препаратов, медицинских изделий, БАДов, а также продукции косметологического назначения.

Компания реализует свою деятельность в партнерстве с ведущими отечественными производителями, планомерно расширяя продуктовый портфель как в части различных терапевтических направлений, так и в части разнообразия лекарственных форм, а также дозировок выпускаемых продуктов.

- Логистическая сеть компании выстроена с помощью региональных субдистрибьюторов и охватывает всю территорию Российской Федерации.
- Для формирования устойчивого спроса и эффективного продвижения производимой партнерами продукции сформирована профессиональная команда продвижения.

www.axelpharm.ru

info@axelpharm.ru





Поставка оборудования:

- Для исследования свойств порошков и пористых структур
- Для элементного и изотопного анализа
- Для исследований методами молекулярной спектроскопии
- Дополнительного оборудования для пробоподготовки, комплектующих и аксессуаров

Демо-лаборатория

Лаборатория в Москве, в которой на постоянной основе ведутся работы по решению различных аналитических задач.

Обслуживание

Специалисты оказывают техническую и методическую поддержку, выполняют инженеринговые работы.

Химическая промышленность



Атомная промышленность



Нефтехимия и нефтепереработка



Геология и геохимия



Металлургия



119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru

ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»

ИНН 7726611884

117587, г. Москва

Варшавское ш., д. 125Ж, корп. 5 (а/я 108)

Тел. +7 495 9 888 725



Поставщик оборудования и расходных материалов

- Аналитика
- Очистка биомолекул
- Разделение полимеров
- Реактивы



ФЛП
ФизЛабПрибор





РУСАТОМ
МЕТАЛЛТЕХ
РОСАТОМ

ООО «Русатом МеталлТех»
Москва, Каширское ш. 3, корп. 2, стр. 9
+7 (499) 949-41-10
metaltech@rosatom.ru
www.rusmetaltech.tvel.ru

ООО «Русатом МеталлТех»

Электролитический кальций – лучший продукт для черной и цветной металлургии.

Продукт является эталоном качества не только на российском, но и на международных рынках.

Продуктовая линейка

- Металлический кальций и сплавы
- Кальциевая инъекционная проволока
- Порошковая проволока

> 9000

ТОНН

кальциевой продукции
реализуется ежегодно

Раскрываем потенциал друг друга, **чтобы делать мир лучше**

СИБУР — это крупнейшая интегрированная нефтегазохимическая компания России и одна из наиболее динамично развивающихся компаний глобальной нефтегазохимии



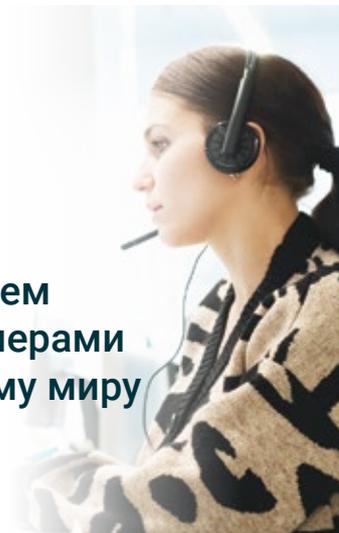
www.sibur.ru



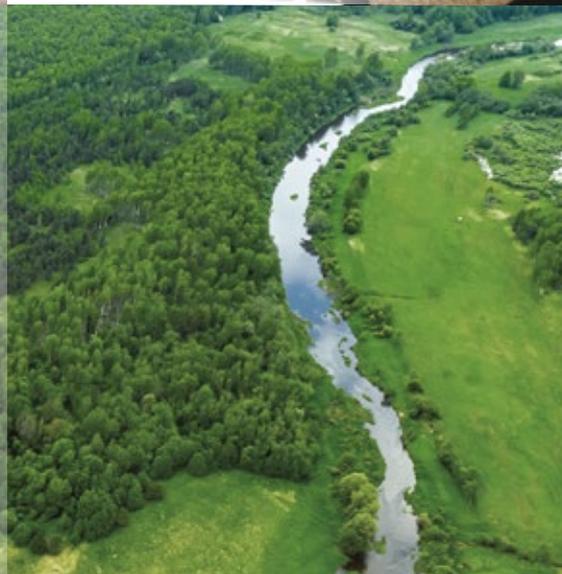
Производитель полимеров № 1 в России



Работаем с партнерами по всему миру



Держим курс на устойчивое развитие



НАДЕЖНАЯ МЕБЕЛЬ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ
ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ

manager@laboratoroff.ru
+7 (473) 229 37 73
www.laboratoroff.ru

В ассортименте
лабораторная мебель
из полипропилена



ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА ПРИБОРОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

20 лет
НА РЫНКЕ НАУЧНОГО
ОБОРУДОВАНИЯ

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного научного оборудования для электрохимии.

Собственное производство
в Московской области

Отлаженная поставка и
обслуживание продукции

Быстрая доставка из наличия
по всей России

Максимальная ориентированность
на клиента

Профессионализм и
собственные компетенции

Высочайший уровень продукции



Научное издание

XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

*посвящённый
190-летию Д.И. Менделеева
и 300-летию основания Российской академии наук*

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Издано в авторской редакции и корректуре.

Подписано в печать ____ .10.2024.
Формат издания 60×90/8.
Бумага офсетная. Печать цифровая.

Тираж 20 экз.
Заказ №
Отпечатано в полиграфическом комплексе «Буки Веди»
www.bukivedi.com



7 — 12.10.2024

Федеральная территория «Сириус»