

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Глухов Вячеслав Геннадьевич

**Формирование супергидрофобных композиционных электрохимических покрытий
на основе меди и хрома**

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории строения поверхностных слоёв Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

**Научный
руководитель:**

Кандидат химических наук
Поляков Николай Анатольевич
заведующий Лабораторией строения поверхностных
слоёв ИФХЭ РАН

**Официальные
оппоненты:**

Доктор химических наук, профессор
Цыганкова Людмила Евгеньевна
заведующая кафедрой химии, ФГБОУ ВО «Тамбовский
государственный университет имени Г.Р. Державина»

Кандидат технических наук
Кутуков Антон Константинович
начальник лаборатории материаловедения
АО "ГНЦ РФ ТРИНИТИ"

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «ВГУ»

Защита состоится «24» декабря 2025 в 11.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, Малый актовый зал им. А.П. Бородина.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Менделеева, а также на официальном сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат разослан «__» ноября 2025

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.07
Кандидат технических наук, доцент



Чуднова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Явление супергидрофобности часто наблюдается в живой природе. Это покрытые щетинками ножки водомерок, листья лотоса, лепестки роз, крылья цикад и бабочек и многое другое. Воссозданные людьми, подобные водоотталкивающие поверхности способны к самоочищению, защищают от обледенения и коррозии, снижают гидравлическое сопротивление в трубах, благодаря лиофильным свойствам, способны отделять частички масла от воды и пр.

Однако широкого внедрения супергидрофобных покрытий в промышленности до сих пор не произошло. Одним из главных сдерживающих факторов здесь зачастую является низкая механическая стойкость и как следствие недолговечность супергидрофобных свойств покрытий, а также в ряде случаев техническая сложность и длительное время обработки больших поверхностей.

В литературе описано сравнительно много способов формирования супергидрофобных поверхностей, в том числе, электрохимическими методами. Последние выгодно выделяются тем, что сравнительно легко масштабируемы, теоретически быстро позволяют обрабатывать большие площади поверхности и требуют, как правило, стандартное электрохимическое оборудование: источник тока, электролизер и т.п. Однако в большинстве литературных источников авторы предлагают электрохимические способы получения полимодальной поверхности, пригодной для дальнейшей гидрофобизации, основанные на электроосаждении дендритоподобных металлических осадков в условиях диффузионных ограничений, что, несомненно, отрицательно сказывается на механической прочности подобных поверхностных структур. В ряде случаев такое супергидрофобное покрытие просто смывается струей воды.

В связи с этим актуальной задачей является разработка электрохимических методов формирования супергидрофобных покрытий, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами. Учитывая физико-механические свойства композиционных электрохимических покрытий (КЭП), а также особенности их роста и микроструктуры, перспективным видится направление получения супергидрофобных покрытий на основе КЭП.

Кроме того, формирование электрохимических осадков с развитой морфологией поверхности, обладающей необходимой для супергидрофобизации полимодальностью, представляет самостоятельный научный интерес, поскольку более традиционно в гальванотехнике разрабатываются процессы получения покрытий с более сглаженной морфологией поверхности.

В этой связи для установления физико-химических закономерностей формирования супергидрофобных КЭП в качестве объектов исследования интересны композиты на основе меди и хрома, в силу диаметрально различных особенностей кинетики их катодного осаждения.

Цель работы:

Разработка физико-химических основ процессов формирования супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома с улучшенными физико-механическими свойствами, исследование функциональных свойств полученных покрытий.

Для достижения поставленной цели в рамках настоящей работы решались следующие взаимосвязанные **задачи**:

- Установить влияние условий электроосаждения и состава электролитов-суспензий, в том числе концентрации и природы дисперсных частиц, на морфологию КЭП на основе меди и хрома. Определить оптимальные параметры для формирования полимодальной шероховатости осадков.
- Оценить влияние различных гидрофобизаторов и способов их нанесения на супергидрофобные свойства покрытий.
- Изучить физико-механические и коррозионные свойства покрытий. Выявить наиболее перспективные покрытия.
- Провести сравнительный анализ и определить основные факторы, влияющие на процесс формирования супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.
- Оценить возможность практического применения супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома для разделения полярных и неполярных жидкостей, изучить границы их применимости.

Научная новизна

1. Впервые показана возможность улучшения физико-механических свойств супергидрофобных электрохимических покрытий на основе меди и хрома путем их электроосаждения из электролитов-суспензий с нанодисперсными частицами.

Установлено, что соосажденные в покрытие агломераты наночастиц одновременно дисперсно-упрочняют металлическую матрицу и являются базовыми субмикро- и микроструктурами с полимодальной шероховатостью, обеспечивающими супергидрофобные свойства КЭП после нанесения гидрофобизатора.

2. Впервые предложены КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, которые после обработки рядом гидрофобизаторов (стеариновая кислота, карнаубский воск и др.), характеризуются краевым углом смачивания 155-162°, отличаются на 2-3 порядка лучшей износостойкостью в сравнении с супергидрофобными дендритными электрохимическими покрытиями, описанными в литературе, и могут быть использованы, в частности, для разделения полярных и неполярных жидкостей с эффективностью 94,5-99,9%.

Теоретическая и практическая значимость.

Разработаны супергидрофобные КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, сочетающие в себе высокое значение краевого угла смачивания, коррозионную устойчивость и сравнительную износостойкость. На их основе получены супергидрофобные сита для разделения полярных и неполярных жидкостей с высокими эксплуатационными свойствами. Показана их эффективность как в сборе масляных загрязнений с поверхности воды, так и регенерации нефтяных топлив от загрязнения влагой до допустимых значений.

Сформулированы общие физико-химические подходы для разработки процессов формирования супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.

Методология и методы исследования

Для достижения цели диссертационного исследования использовался комплекс как традиционных электрохимических методов, так и современных физических и физико-химических методов анализа для характеристики полученных и испытанных покрытий, а также испытательных сред (смеси полярных и неполярных жидкостей).

Степень достоверности полученных результатов

Полученные в работе результаты сравнивались с известными литературными данными и не противоречат общим принципам формирования композиционных электрохимических покрытий, которые описаны в литературе. Используемые в работе методы исследования морфологии поверхности и химического состава супергидрофобных покрытий, испытательных сред позволяют надежно сравнивать и

оценивать полученные результаты. Данные, полученные в ходе исследования, воспроизводимы, а результаты масштабируемы.

Положения, выносимые на защиту

1. Основные влияющие факторы и физико-химические подходы к формированию супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.
2. Условия формирования КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, которые после обработки рядом гидрофобизаторов: стеариновая кислота, 1-додекантиол, карнаубский воск и др., приобретают супергидрофобные свойства, отличаются улучшенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.
3. Физико-химические и физико-механические свойства супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.
4. Данные о возможности применения супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома для разделения полярных и неполярных жидкостей.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлены на 16 конференциях, в частности на Всероссийской конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (2021 г), Международных конференциях: «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии» посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ Вигдоровича В.И (2019, 2021, 2023 г.г.), «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (2017, 2020, 2024 г.г.), «Обработка поверхности и защита от коррозии», посвящённая году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в РХТУ им. Д.И. Менделеева (2021 г.), конкурсах молодых учёных ИФХЭ РАН в рамках конференций ФИЗИКОХИМИЯ 2019, 2020, 2021, 2022.

Публикации.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 20 научных работах, в том числе 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts, а также 16 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Автором в работе лично получены все электрохимические данные, выполнены физико-химические и физико-механические испытания покрытий, проведен поиск и сравнительный анализ литературных данных, спланированы исследования и систематизированы результаты изучения морфологии и химического состава образцов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав: обзора литературы, методической части, результатов экспериментов, обсуждения результатов; выводов, списка использованной литературы, списка сокращений и 2 приложений. Общий объем работы: 159 страниц, включая 70 рисунков, 13 таблиц и библиографии из 185 наименований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ и частичной поддержке программы «УМНИК» Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи работы, изложена научная новизна и практическая значимость исследований.

В главе **Литературный обзор** рассмотрено теоретическое обоснование явления супергидрофобности и необходимые и достаточные условия для его достижения, проанализированы современные подходы к созданию требуемой микрошероховатости и используемые гидрофобизаторы, приведены факторы влияющие на морфологию КЭП и примеры существующих композитов на основе меди и хрома, освещена проблема механической стойкости супергидрофобных поверхностей и сложности её оценки.

В главе **Методики экспериментов** описаны реактивы, составы и способ приготовления использованных электролитов: концентрированного и разбавленного сернокислых электролитов меднения (соответственно 200 и 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 40 мл/л H_2SO_4), сульфатно-оксалатного электролита хромирования (250 г/л $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 110 г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 40 г/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 17 г/л NaF), свойства добавок наночастиц (SiC , MoS_2 , Nb_2N и Ta_2N 1:1, Cr_2O_3 , SiO_2); используемые подложки (медная фольга, бронзовые сита). Приведены описания приборов и методик исследования морфологии покрытий,

механической прочности, супергидрофобности, коррозионной стойкости, эффективности разделительных сит с разработанными покрытиями.

В главах **Результаты экспериментов** и **Обсуждение результатов и практические рекомендации** представлены основные экспериментальные данные, проведён их подробный анализ и предложены объяснения наблюдаемых явлений.

Супергидрофобные покрытия на основе дендритов меди

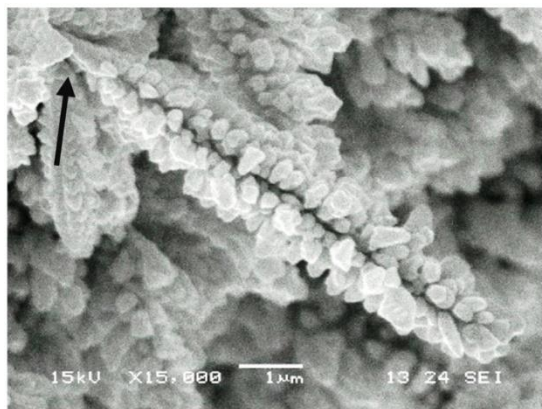


Рисунок 1 - СЭМ-изображение дендритного осадка меди под углом ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с)

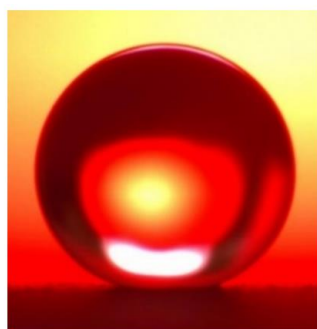
При плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$ в течение 50 с из разбавленного сернокислого электролита меднения формируется поверхность с требуемой для получения супергидрофобности морфологией (рисунок 1), представленная дендритами меди, которая после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты имеет угол смачивания $163,9 \pm 1,9^\circ$.

Данное покрытие не выдерживает испытание на механическую стойкость ультразвуком.

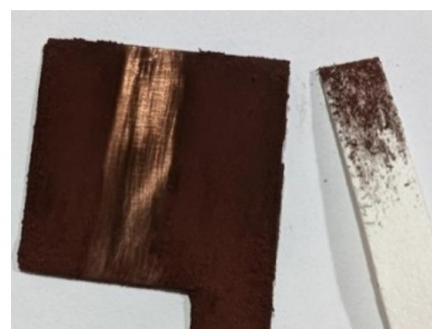
Укрепление дендритов осаждением тонкого компактного слоя меди из того же электролита при плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$ в течение 20 с приводит к увеличению механической стойкости и прохождению испытаний ультразвуком. При этом средний угол смачивания покрытий снижается лишь на 1° до $162,4 \pm 1,6^\circ$ (рисунок 2а).

При обработке таких покрытий в спиртовом растворе 1-додекантиола краевой угол смачивания достигает $162,4 \pm 1,6^\circ$, а при обработке в парах - $157,2 \pm 3,6^\circ$.

При более жёстких испытаниях на истирание фильтровальной бумагой покрытие полностью разрушалось за 3-5 циклов



а



б

Рисунок 2 – Супергидрофобное дендритное покрытие, укрепленное компактным слоем меди ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 с), обработанное в спиртовом растворе стеариновой кислоты: а – капля на поверхности, б - испытания на истирание фильтровальной бумагой

испытаний (рисунок 2б).

Покрyтия при этом обладают высокой коррозионной стойкостью, результаты представлены на рисунке 3.

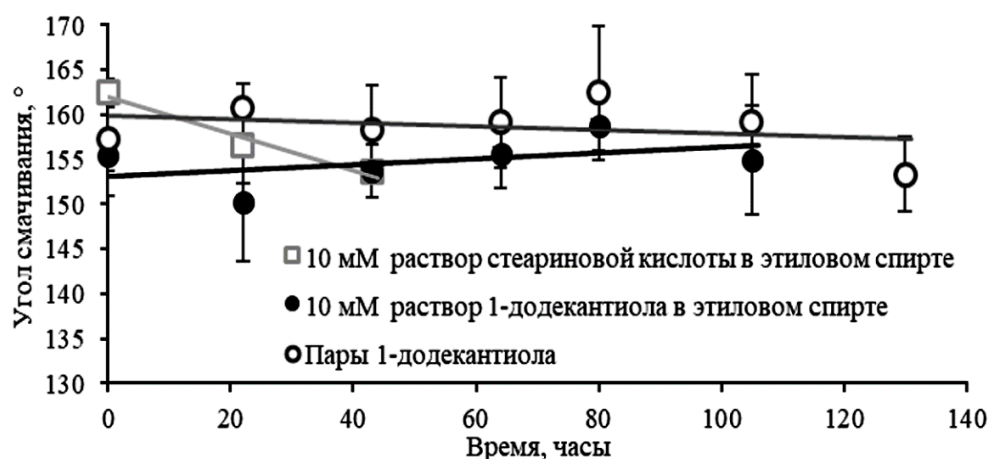


Рисунок 3 -
Результаты
испытаний в
камере соляного
тумана, на
последней точке
каждой
зависимости
фиксировались
следы коррозии

Супергидрофобные КЭП Cu-SiC

Для получения более стойких к истиранию структур была исследована возможность получения супергидрофобных покрытий на меди на основе КЭП Cu-SiC (рисунок 4).

Для осаждения использовался концентрированный сернокислый электролит меднения с добавлением 40 г/л наночастиц SiC и 30 ммоль/л цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ).

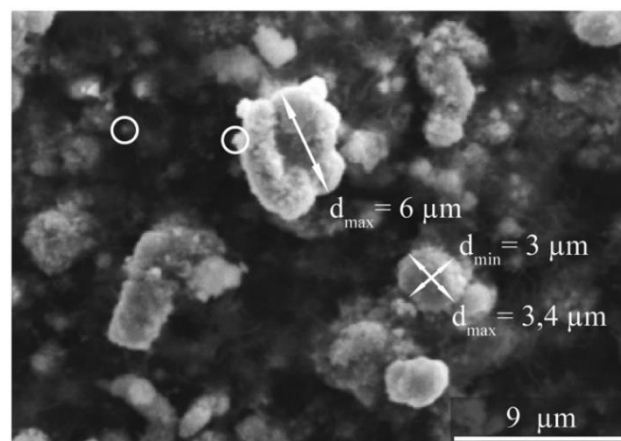


Рисунок 4 - СЭМ-изображения поверхности покрытия Cu-SiC/стеариновая кислота

Оптимальным было признано осаждение при катодной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течении 2,5 мин, что соответствует осадку с 7 масс.% частиц. Средний эквивалентный диаметр поверхностных микроструктур составил 3,2 мкм (рисунок 4), что значительно превышает размер осаждаемых частиц (40-60 нм).

В ходе работы с электролитом с добавкой ЦТАБ выявился следующий недостаток: с течением времени ЦТАБ анодно окислялся, а продукты его блокировали поверхность анода.

Угол смачивания КЭП Cu-SiC после гидрофобизации стеариновой кислотой составил $162 \pm 1,19^\circ$, при использовании 1-додекантиола - $<150^\circ$ независимо от способа нанесения.

При испытаниях на истирание фильтровальной бумагой в течении более 5000 циклов покрытие не демонстрировало следов разрушения (рисунок 5). Эффект «зеркала» при погружении в воду так же сохранялся.

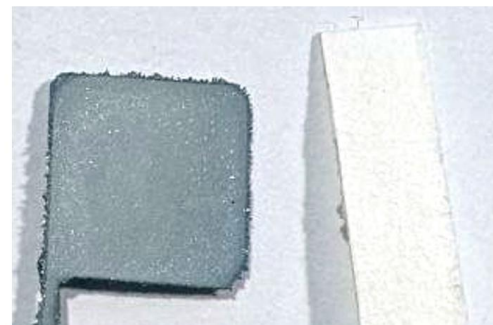


Рисунок 5 - Испытания на истирание фильтровальной бумагой: внешний вид после более 5000 циклов испытаний

Спустя сутки испытаний в камере соляного тумана КЭП Cu-SiC/стеариновая кислота остался без изменений. При этом величина угла смачивания снизилась, но покрытие оставалось гидрофобным. Спустя 84 часа были обнаружены точечные следы коррозионного поражения.

Супергидрофобные КЭП Cu-MoS₂ из электролитов без добавления и с добавлением ПАВ

MoS₂ являясь гидрофобным, может встраиваться в растущий из сернокислого электролита медный осадок, поверхность которого согласно литературным данным также гидрофобна в отсутствие ПАВ. Однако гидрофобность частиц MoS₂ ограничивает концентрацию его частиц в устойчивом электролите-суспензии в 5 г/л (избыток флотируется на поверхность электролита).

Возможно получение равномерного супергидрофобного КЭП Cu-MoS₂ в гравитационном режиме на верхней горизонтальной стороне образца, но из-за низкой концентрации частиц в электролите лишь при сравнительно низких плотностях тока (1 А/дм^2) в течение довольно продолжительного времени ~25 минут. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии использовался специальный электролизер с ламинарным потоком, связанный через перистальтический насос с ёмкостью, в котором происходило перемешивание в турбулентном режиме.

Для увеличения концентрации частиц MoS₂ в сернокислом электролите был изучен ряд ПАВ: ЦТАБ, лаурилсульфат натрия, синтанол ДС, кокамидопропилбетаин в диапазоне концентраций от 0,05 до 5 г/л.

Оптимальным было использование концентрированного сернокислого электролита с добавками 5 мл/л 45% кокамидопропилбетаина и 40 г/л MoS₂. При его использовании

на анодах во время осаждения покрытий также как в случае ЦТАБ скапливались нерастворимые продукты разложения ПАВ, но они были значительно менее плотными и при использовании нерастворимых анодов (например, платины), последние за счёт бурного выделения кислорода самоочищались.

Осаждение покрытия с требуемой шероховатостью из этого электролита возможно было проводить по всей поверхности образца независимо от его положения в течении 5 мин при плотности тока 4 А/дм^2 с использованием турбулентного перемешивания перед началом осаждения.

Как и в случае с КЭП Cu-SiC, гидрофобизация Cu-MoS₂ в 1-додикантиоле не приводила к появлению супергидрофобности. Для покрытий полученных из электролита без ПАВ, после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты угол смачивания составил $161,1 \pm 1,4^\circ$, в спиртовом растворе лауриловой кислоты - $152 \pm 1^\circ$, в растворе стеариновой кислоты и затем в парах 1-додекантиола - $161,6 \pm 1,7^\circ$; для покрытий полученных из электролита с ПАВ, после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты - $158,4 \pm 2,2^\circ$, в ксилоловых растворах парафина - $155,0 \pm 3,2^\circ$, карнаубского воска - $160,1 \pm 2,2^\circ$.

Как видно из графика на рисунке 6 КЭП с MoS₂ не уступают покрытиям на основе дендритов меди в коррозионной стойкости, наилучшие результаты показали покрытия, гидрофобизированные стеариновой кислотой.

Покрытия на основе КЭП Cu-MoS₂, полученные из электролита без ПАВ выдерживали лишь 8 циклов испытаний на истирание, на основе КЭП Cu-MoS₂, полученные из электролита с кокамидопропилбетаином более 1024 циклов.

При этом отличался характер разрушения покрытий. Как видно на рисунке 7, на поверхности КЭП существуют крупные микроструктуры, в том числе размером в несколько мкм, обладающие высокой шероховатостью. Так как MoS₂ является мягким материалом ($0,26 \text{ ГПа}$), эти структуры не выкрашиваются, а постепенно стачиваются, при этом образующаяся на месте разрушения поверхность микроструктуры остаётся гидрофобной из-за гидрофобности MoS₂.

При большем приближении (рисунок 8) хорошо различима полимодальная шероховатость поверхности КЭП Cu-MoS₂. Основу её составляют пластинки толщиной 2-3 микрометра и 5-20 микрометров в диаметре (при размере частиц $\sim 70 \text{ нм}$). На них могут наблюдаться как чешуйки размером $0,2\text{-}2 \text{ мкм}$ (1), так и вероятно, медные

структуры размером менее микрометра (2).

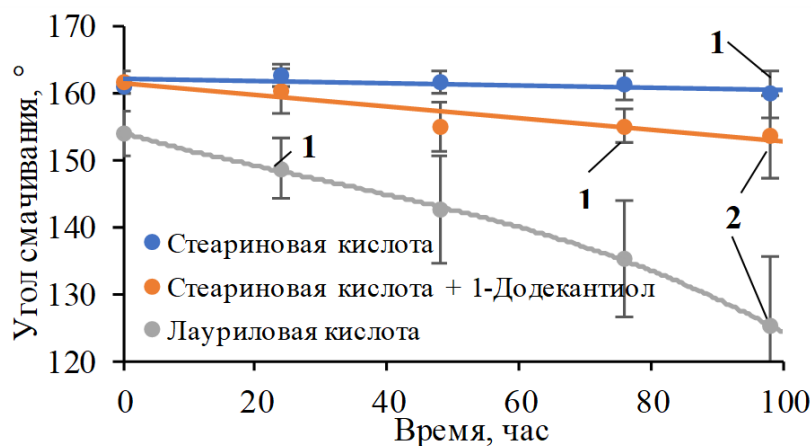


Рисунок 6 - Испытание в камере соляного тумана супергидрофобных КЭП Cu-MoS₂, осаждённых в электролите без ПАВ в условиях ламинарного режима перемешивания:
1 – появление гидрофобных участков;
2 - появление коррозии

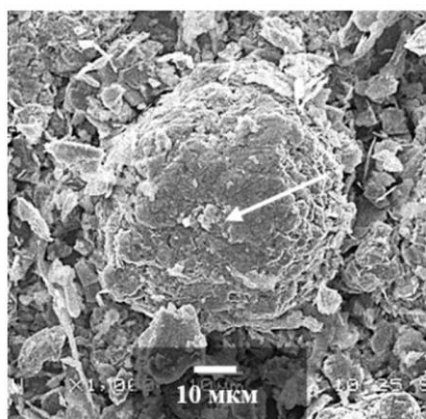


Рисунок 7 – СЭМ-изображение КЭП Cu-MoS₂ / стеариновая кислота, осаждённого в электролите с ПАВ, после испытаний на истирание

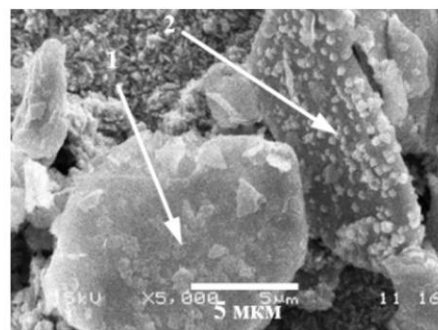


Рисунок 8 – СЭМ-изображение КЭП Cu-MoS₂, осаждённого в электролите с ПАВ

Супергидрофобные КЭП Cu-MoS₂/Cr

Для повышения механической прочности КЭП Cu-MoS₂, полученных в электролите с ПАВ, возможно их укрепление слоем хрома из сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) (время осаждения 5-7 с при катодной плотности тока 70-90 А/дм², что соответствует 0,25-0,35 мкм без учёта шероховатости). При этом, так как шероховатость покрытия остается высокой (рисунок 9), супергидрофобные свойства покрытий сохраняются: угол смачивания после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты - 161,2±1,8°, в ксилоловых растворах парафина - 162,2±2,4°, карнаубского воска - 157,7±2,4°.

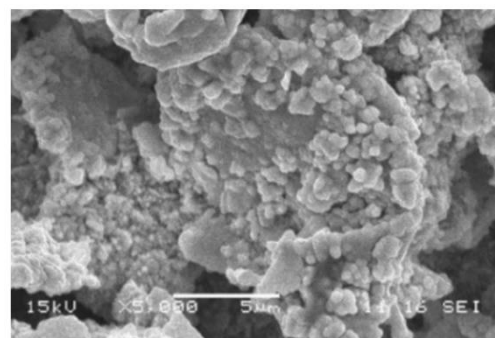


Рисунок 9 - СЭМ-изображения поверхности покрытия Cu-MoS₂/Cr

Покрытие Cu-MoS₂/Cr/стеариновая кислота, демонстрировало эффект «зеркала» в дистиллированной воде после 2048 циклов истирания фильтровальной бумагой.

Супергидрофобные КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N

Были проведены исследования по получению КЭП с требуемой шероховатостью из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III).

При добавлении 5-40 г/л наночастиц MoS₂, SiO₂ и Cr₂O₃ требуемой шероховатости получить не удастся (угол смачивания после обработки стеариновой кислотой менее 150°). Для КЭП Cr-SiC это получалось только при низких плотностях тока, например, 30-40 А/дм² (10 г/л SiC), 40-50 А/дм² (20 г/л SiC), 60-70 А/дм² (40 г/л SiC). При этом покрытие разрушалось после 1-2 циклов истирания фильтровальной бумагой.

Более удачным стало использование в качестве второй фазы смеси частиц проводников Nb₂N:Ta₂N (70 нм) в соотношении 1:1. При оптимальных условиях осаждения - концентрация смеси 5 г/л, плотность тока 60 А/дм², время осаждения 3 минуты – и после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты покрытие характеризуется углом смачивания 162,3±1,5° и выдерживает более 5 000 циклов истирания фильтровальной бумагой.

При рассмотрении СЭМ-изображений КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N можно отметить многочисленные разветвлённые структуры, состоящие из сросшихся между собой глобул 80-500 нм, при размере частиц нитридов Nb и Ta в ~70 нм (рисунок 10).

Время до появления первых коррозионных поражений супергидрофобных покрытий увеличивалось в сравнении с хромом с 1-2 часов до 6 суток (рисунок 11).

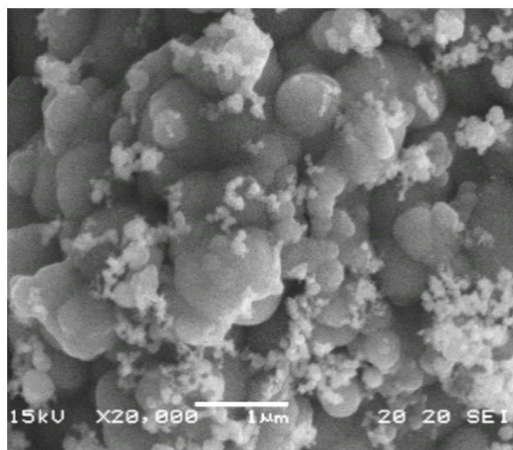


Рисунок 10 - СЭМ-изображения КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N без гидрофобизатора

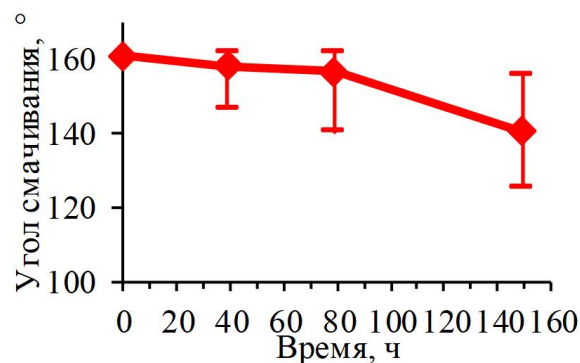


Рисунок 11 - Испытание в камере соляного тумана супергидрофобного КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N/стеариновая кислота

Испытания в камере соляного тумана КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N/стеариновая кислота показали их высокую коррозионную стойкость.

Характерные особенности плёнок использованных гидрофобизаторов

Помимо самого КЭП, на свойства получаемого супергидрофобного покрытия влияет тип использованного гидрофобизатора, в том числе его механическая устойчивость.

Для оценки толщины гидрофобных слоёв их наносили на электрохимически полированную медь и измеряли методами эллипсометрии и АСМ-скретчинга, результаты измерений совпадают: 1-додекантиол независимо от способа нанесения имел толщину плёнки 10-20 нм, стеариновая кислота нанесённая из спиртового раствора - <10 нм, парафин из ксилолового раствора - <10 нм, карнаубский воск из ксилолового раствора - 60-80 нм, на аналогичных медных образцах с покрытием хромом (0,2-0,3 мкм) толщина плёнки стеариновой кислоты осаждённой из спиртового раствора составила 10-20 нм.

Как видно из исследований, толщина слоя гидрофобизатора в лучшем случае не превышает десятков нм, что делает его уязвимым к воздействию внешней среды независимо от свойств структур, на которые он наносится.

Испытанию струёй воды со скоростью потока 1 м/с подвергались покрытия Cu-MoS₂, гидрофобизированные стеариновой кислотой и карнаубским воском. Воздействие воды не приводило к разрушению металлической матрицы, но разрушало поверхностный слой гидрофобизатора.

Полная потеря супергидрофобности у покрытия, обработанного стеариновой кислотой, произошла спустя 12 часов. Покрытие, обработанное в ксилоловом растворе карнаубского воска, потеряло супергидрофобные свойства после 20 минут испытаний (рисунок 12).

Разделение полярных и неполярных жидкостей на ситах

с КЭП Cu-MoS₂/стеариновая кислота и Cr-Nb₂N+Ta₂N/стеариновая кислота

Для изучения возможности применения полученных покрытий для разделения полярных и неполярных жидкостей применяли бронзовые сита с размером ячеек 0,045-0,063 мм, на которые наносили КЭП Cu-MoS₂ и КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N, обработанные в спиртовом растворе стеариновой кислоты (рисунок 13).

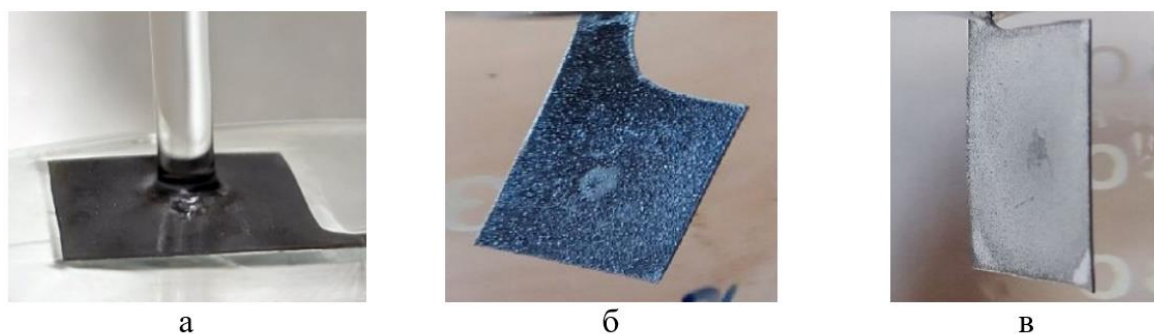


Рисунок 12 - Испытания покрытия Cu-MoS₂ струёй воды:

а – процесс испытаний, б – покрытие, обработанное в ксилоловом растворе карнаубского воска после 20 минут испытаний, в – покрытие, обработанное в спиртовом растворе стеариновой кислоты после 12 часов испытаний

Было проведено разделение синтетического моторного масла и воды на ситах с КЭП Cu-MoS₂, результаты представлены в таблице 1 и рисунке 14а.

Так же, для сит с покрытием КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N были проведены исследования по разделению воды и бензина, воды и дизельного топлива со степенью разделения близкой к 100% (рисунок 14б).

Кроме того, по методу Фишера была измерена остаточная концентрация воды в дизельном топливе, которая составила 12 ppm при исходном содержании 5 ppm (приложения № 1 диссертации), что значительно ниже требования по содержанию воды в дизельном топливе, например, по ГОСТ 305-2013 в 200 ppm.

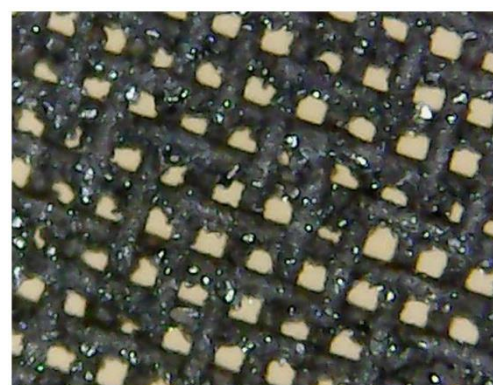


Рисунок 13 - Сито с размером ячейки 0,045 мм с покрытием Cu-MoS₂/стеариновая кислота

Таблица 1 – Степень разделения воды и синтетического моторного масла на ситах с покрытием Cu-MoS₂/стеариновая кислота

Размер ячеек сита до осаждения	Степень разделения, %
0,063 мм	99,7
0,05 мм	95,8
0,045 мм	94,5

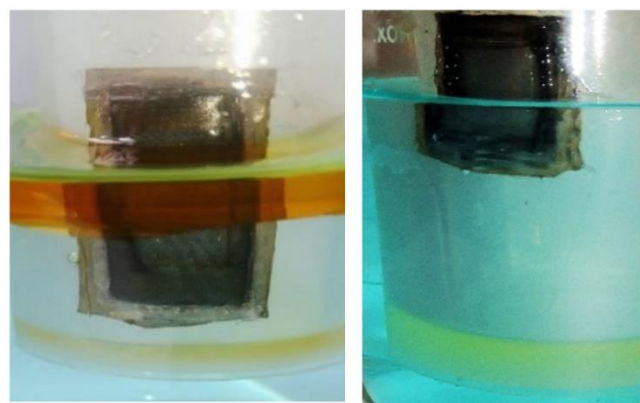


Рисунок 14 – Разделение: а – воды и синтетического масла, б – воды и бензина

Обсуждение результатов и практические рекомендации

Как показал анализ литературных источников в большинстве работ формирование супергидрофобных покрытий электрохимическими методами сводится к осаждению дендритоподобных структур. Однако такие осадки не имеют перспектив практического применения, что было наглядно показано на примере супергидрофобных покрытий на основе дендритов меди. Их механическая стойкость настолько неудовлетворительна, что покрытые ими изделия непригодны для транспортировки, монтажа и эксплуатации при механических воздействиях. Причиной является разветвлённое, ажурное строение поверхностных микроструктур – на узком основании дендрита находятся его разветвлённые «ветви», что приводит к низкой механической прочности такого покрытия, поскольку такие структуры не могут равномерно распределять приложенную к ним нагрузку.

С точки зрения получения сравнительно устойчивых к механическим воздействиям супергидрофобных электрохимических покрытий положительных результатов удастся достичь при осаждении медных и хромовых покрытий с частицами размером порядка десятков нм, которые неизбежно агломерируют в электролитах. Оптимальные режимы осаждения, а также концентрации добавок ПАВ и частиц приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Оптимальные условия получения КЭП с требуемой шероховатостью

КЭП	Электролит	Концентрация ПАВ	Концентрация частиц	Плотность тока	Время осаждения
Cu-SiC	Меднения	30 ммоль/л ЦТАБ	40 г/л SiC	4 А/дм ²	2,5 мин
Cu-MoS ₂	Меднения	-	5 г/л MoS ₂	1 А/дм ²	20 мин
Cu-MoS ₂	Меднения	5 мл/л кокамидо-пропилбетаина 45%	40 г/л MoS ₂	4 А/дм ²	5 мин
Cu-MoS ₂ /Cr	Меднения	5 мл/л кокамидо-пропилбетаина 45%	40 г/л MoS ₂	4 А/дм ²	5 мин
	Хромирования	-	-	70 А/дм ²	7 с
Cr-Nb ₂ N-Ta ₂ N	Хромирования	-	5 г/л Nb ₂ N-Ta ₂ N (1:1)	60 А/дм ²	3 мин

Как видно из испытаний на истирание фильтровальной бумагой любые из описанных композитов превосходят дендритные медные покрытия с точки зрения механической устойчивости. Это можно объяснить тем, что микроструктуры, получаемые за счёт заравнивания агломератов частиц, имеют более широкое основание,

чем кораллоподобные дендриты.

С точки зрения же достижения механической устойчивости супергидрофобных композитов существует два подхода: первый — это использование твёрдых частиц для создания на поверхности прочных микроструктур (Cu-SiC , $\text{Cr-Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$), второй - использование «мягких» и гидрофобных частиц (Cu-MoS_2 , $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$), покрытие с которыми может частично истираться, но при этом всё равно оставаться супергидрофобным. Исходя из полученных в работе данных оба подхода достаточно технологичны и масштабируемы, а нанесение финишного слоя более твёрдого металла, например хрома, может повысить прочностные характеристики изначального композита из «мягкого» металла и «мягких» частиц.

При этом, если обратить внимание на СЭМ-изображения (рисунки 1, 4, 8-10), можно заметить, что размер поверхностных структур начинается с 300 нм и может достигать нескольких мкм для отдельных композитов. Можно утверждать, что во всех случаях имеет место осаждение агломератов.

Такие КЭП характеризуются супергидрофобными углами смачивания (таблица 3).
Таблица 3 - Углы смачивания супергидрофобных КЭП полученных в работе

Гидрофобизаторы	Супергидрофобные покрытия на основе:					
	дендритов меди	КЭП Cu-SiC	КЭП Cu-MoS_2 , осаждённого из электролита без ПАВ	КЭП Cu-MoS_2 , осаждённого из электролитов с ПАВ	КЭП $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$	КЭП $\text{Cr-Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$
Стеариновая кислота (спиртовой раствор)	162,4°	162°	161,1°	158,4°	161,2°	161,1
1-Додекантиол (пары)	157,2°	-	<150,0°	<150,0°	<150,0°	-
1-Додекантиол (спиртовой раствор)	155,4°	-	<150,0°	<150,0°	<150,0°	-
Парафин (о-ксилоловый раствор)	163,5°	-	-	155,0°	162,2°	-
Карнаубский воск (о-ксилоловый раствор)	-	-	-	160,1°	157,7°	-

Важным фактором для получения супергидрофобных КЭП является концентрация нанодисперсных частиц в электролите-суспензии. Увеличение концентрации частиц в электролите приводит к росту количества и размера агломератов в суспензии и как

следствие числу их соприкосновений с поверхностью растущего осадка и встраиванию в покрытие. Как стало ясно в ходе работы, композиты с требуемой шероховатостью возможно осадить из суспензий с содержанием частиц не ниже 5 г/л. Как правило, имеет смысл повышать их концентрацию до 40 г/л, что позволяет увеличить массовую долю дисперсной фазы в конечном покрытии.

Используемые высокие концентрации дисперсных частиц, в свою очередь, требуют введения в электролит сравнительно высоких концентраций ПАВ. Последнее может нести за собой нежелательные побочные явления, такие как блокировка поверхности анодов продуктами их окисления, как в случае с ЦТАБ, или даже частичную блокировку покрываемой поверхности, как в случае с синтанолом ДС. В то же время, в данной работе ПАВ возможно было ввести только в электролиты меднения, поскольку сложная кинетика электроосаждения хрома из электролитов Cr(III) с образованием на растущей поверхности пленки из полупродуктов восстановления ионов хрома, о чём имеются сведения в литературе, препятствует формированию компактных осадков хрома в присутствии исследованных ПАВ.

Таким образом, наличие в составе электролита, если это не препятствует электроосаждению металла матрицы, добавки какого-либо ПАВ является дополнительным положительным фактором для формирования супергидрофобных КЭП.

При выборе материала частиц для формирования супергидрофобных КЭП необходимо учитывать гидрофильность/гидрофобность добавок и особенности состояния растущей поверхности металла матрицы. Известно, что для металлов, электровосстановление которых протекает с образованием на растущей поверхности осадка каких-либо гидрофилизирующих плёнок (продукты промежуточного восстановления, адсорбированные компоненты раствора и т.п.), характерно включение гидрофильных частиц, а для гидрофобных частиц в электролит необходимо вводить ПАВ. А в случае отсутствия гидрофилизирующих плёнок на катоде всё с точностью наоборот. Данные закономерности были подтверждены в данной работе. Так поверхность меди, осаждаемой из сернокислого электролита, не имеет гидрофилизирующих плёнок, как следствие гидрофобный дисульфид молибдена включался в покрытие в отсутствие ПАВ, а гидрофильный карбид кремния только в присутствии. Для хрома наблюдалась обратная закономерность, сравнительно более гидрофильные частицы карбида кремния и нитридов ниобия и тантала активно включались в покрытие, в то время как частицы гидрофобного

дисульфида молибдена нет.

Влияние электропроводности частиц, как одного из значимых факторов, на шероховатость получаемого покрытия нетрудно заметить на примере нитридов ниобия и тантала. За счёт своей электропроводности они обеспечивали формирование на поверхности хрома разветвлённых структур уже при концентрации 5 г/л, в то время как введение в электролит частиц полупроводника карбида кремния, который так же активно встраивался в покрытие, даже в концентрации 40 г/л не привело к достижению требуемого уровня шероховатости, не говоря уже о частицах диэлектриков SiO_2 и Cr_2O_3 .

В ходе изучения влияния различных гидрофобизаторов на характеристики супергидрофобных покрытий выяснилось, что те из них, что формируют устойчивые гидрофобные плёнки на поверхности микроструктур из чистого металла могут гораздо хуже адсорбироваться на поверхности его композита. Обработка как в парах, так и в спиртовом растворе 1-додекантиола покрытия Cu-MoS_2 не привела к достижению устойчивой супергидрофобности, в отличие от медных дендритных покрытий. По всей видимости, большое включение дисперсных частиц (в данном случае 18 масс. %) может влиять на хемосорбцию гидрофобизатора на поверхности покрытия.

С точки зрения универсальности подходов и предсказуемости результата использование более инертных гидрофобизаторов, таких как натуральные (карнаубский воск) и минеральные (парафин) воски кажется оправданным, данные гидрофобизаторы дают аналогичные результаты как на хромовых, так и на медных композитах, независимо от частиц, но в то же время отсутствие их надёжной химической адсорбции приводит к быстрой деградации супергидрофобных свойств покрытий в контакте с водой. По всей видимости, в случае парафина, наблюдаемое явление связано с вытеснением водой физически адсорбированных слоёв с поверхности КЭП, что происходит из-за его малой толщины (<10 нм) и низкой адгезии. Плёнки карнаубского воска в силу своей толщины (60-80 нм), большей плотности и небольшого количества кислотных групп, способных обеспечивать хемосорбцию, более устойчивы чем плёнки парафина, но и они, согласно испытаниям струёй воды, уступают химически адсорбированным слоям стеариновой кислоты.

Из вышесказанного химически адсорбированные гидрофобизаторы предпочтительнее, так как их пленки механически более устойчивы, а с точки зрения соотношения доступности, результативности и универсальности по-прежнему выигрывает стеариновая кислота. Как видно из результатов испытаний в камере соляного тумана (таблица 4) из доступных для применения на КЭП гидрофобизаторов стеариновая кислота показывает лучшие результаты. Так же, стоит упомянуть, что как супергидрофобное покрытие на основе дендритов меди погружённое в дистиллированную воду сохраняло супергидрофобные свойства на протяжении более 900 суток, так и супергидрофобные покрытия на основе КЭП, погружённые в дистиллированную воду, не теряют супергидрофобных свойств не меньшее время.

В литературе предлагается много сфер использования супергидрофобных поверхностей, но опираясь на характеристики существующих покрытий наиболее перспективным является создание сит для разделения полярных и неполярных жидкостей. Было показано, что полученные в ходе данной работы покрытия хорошо подходят на эту роль. Как можно судить на основании опытов с синтетическим моторным маслом, размер ячейки значительно влияет на скорость разделения и саму возможность достижения высокой степени разделения (>99%) за разумный промежуток времени. В то же время в случае с более текучими топливами размер ячейки в исследованном диапазоне влияния не оказывает.

Таблица 4 - Время до появления первых следов коррозионного поражения на супергидрофобных покрытиях в камере соляного тумана

Гидрофобизация	Супергидрофобные покрытия на основе:			
	дендритов меди	КЭП Cu-SiC	КЭП Cu-MoS ₂ , осаждённого из электролита без ПАВ	КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N
Стеариновая кислота (спиртовой раствор)	40 ч.	24 ч.	98 ч.	149 ч.
Лауриловая кислота (спиртовой раствор)	-	-	76 ч.	-
1-Додекантиол (пары)	120 ч.	-	-	-
1-Додекантиол (спиртовой раствор)	100 ч.	-	-	-
Стеариновая кислота (спиртовой раствор) и 1-Додекантиол (пары)	-	-	76 ч.	-

Эксперименты показали, что содержание воды в топливе после разделения более чем на порядок ниже, чем требуется по ряду нормативных документов, что делает технологию крайне перспективной с точки зрения очистки и регенерации топлив.

Применение супергидрофобных покрытий, кроме того, что позволяет использовать сита с большим размером ячейки, а также продляет их срок службы. В ходе шести месяцев выдержки сит в смеси синтетическое моторное масло/вода супергидрофобные сита не потеряли своих эксплуатационных свойств, в то время как сита без покрытий корродировали уже в первую неделю испытаний (рисунок 15).

Промышленные испытания сит с супергидрофобными КЭП Cu-MoS_2 , $\text{Cr-Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$ показали их высокую эффективность для фильтрации промышленных стоков, содержащих различные загрязнения маслами и топливами (акт испытаний, приложение 2 диссертации).



Рисунок 15 - Коррозионное разрушение бронзового сита без супергидрофобного покрытия в разделяемой смеси синтетическое моторное масло/вода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие **выводы**:

1. Показана возможность формирования супергидрофобных композитов на основе медной и хромовой матриц путём электроосаждения соответственно из сернокислых электролитов меднения и сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) с добавками нанодисперсных частиц различной природы: SiC , MoS_2 , Nb_2N , Ta_2N .

2. Определены оптимальные условия формирования КЭП Cu-SiC , Cu-MoS_2 , $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$, $\text{Cr-Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$, которые после обработки рядом гидрофобизаторов: стеариновая кислота, карнаубский воск и др., приобретают супергидрофобные свойства и отличаются большей стойкостью к механическому истиранию (на 2-3 порядка), чем электроосаждённые дендритные осадки металлов, часто получаемые по литературным данным. Такие супергидрофобные КЭП коррозионно-устойчивы и не теряют своих супергидрофобных свойств в камере соляного тумана более 100 часов, а КЭП на основе меди сохраняют свои супергидрофобные свойства в дистиллированной воде не менее 900 суток.

3. Определены основные подходы к формированию супергидрофобных покрытий из сернокислых электролитов меднения и сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III).

1) Для получения полимодальной поверхности предпочтительно использовать высокие концентрации (5-40 г/л) нанодисперсных частиц, в этом случае в покрытие будут включаться их агломераты.

2) Осаждение покрытий из электролитов-суспензий необходимо проводить в отсутствие перемешивания или в условиях ламинарного потока.

3) Для получения КЭП на основе меди предпочтительно использовать добавки катионных ПАВ, например, ЦТАБ или кокамидопропилбетаина.

4) Для формирования супергидрофобных КЭП на основе меди необходимо использовать частицы проводников и полупроводников (Nb_2N , Ta_2N , SiC , MoS_2), поскольку в этом случае развитая шероховатость покрытий образуется, в том числе, за счет осаждения металла на поверхности агломератов частиц.

5) Формирование более высоконаполненных КЭП на основе меди из сернокислых электролитов возможно при использовании добавок гидрофобных частиц, например MoS_2 , в силу отсутствия на растущей поверхности меди гидрофилизирующих плёнок, а для получения высоконаполненных КЭП на основе хрома – наоборот более гидрофильных частиц.

4. Исследованные в работе гидрофобизаторы: стеариновая кислота, 1-додекантиол, карнаубский воск, парафин и др. образуют на поверхности меди и хрома сравнительно тонкие пленки, обычно не превышающие 10-20 нм. В этой связи в практическом плане химически адсорбированные гидрофобизаторы, например стеариновая кислота, предпочтительнее, так как их пленки более устойчивы при механическом воздействии или под действием воды. В частности, супергидрофобные КЭП Cu- MoS_2 /стеариновая кислота выдерживают испытание струей воды (1 м/с) до 12 часов, в то время как КЭП Cu- MoS_2 /карнаубский воск – только 20 мин.

5. Для достижения механической устойчивости супергидрофобных композитов можно сформулировать два подхода: первый — это использование твёрдых частиц для создания на поверхности прочных микроструктур (Cu-SiC, Cr- $\text{Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$), второй - использование «мягких» и гидрофобных частиц (Cu- MoS_2 , Cu- MoS_2 /Cr), покрытие с которыми может частично истираться, но при этом всё равно оставаться супергидрофобным. Исходя из полученных в работе данных оба подхода достаточно

технологичны и масштабируемы, а нанесение финишного слоя более твёрдого металла, например хрома, может повысить прочностные характеристики изначального композита из «мягкого» металла и «мягких» частиц.

6. Повышенные концентрации нанодисперсных частиц до 20-40 г/л в сернокислом электролите меднения требуют введения высоких концентраций добавок катионных ПАВ: ЦТАБ или кокамидопропилбетаина - до 5 г/л, что повышает вероятность блокировки анода продуктами их окисления на медном аноде. При использовании инертных анодов вероятность блокирования снижается вследствие обильного газовыделения.

7. Разработанные супергидрофобные КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, обработанные стеариновой кислотой, сочетающие в себе высокое значение краевого угла смачивания, коррозионную устойчивость и сравнительную износостойкость могут быть использованы для получения супергидрофобных сит для разделения полярных и неполярных жидкостей с высокими эксплуатационными свойствами. Показана их эффективность как в сборе масляных загрязнений с поверхности воды, так и при регенерации нефтяных топлив от загрязнения влагой до допустимых значений.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Polyakov N. A., Botryakova I. G., Glukhov V. G., Red'kina G. V., and Kuznetsov Yu. I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Article 127775. – doi.org/10.1016/j.cej.2020.127775 (**Scopus, Web of Science**)

2. Glukhov V.G., Botryakova I.G., Polyakov N.A. Mechanically Strong Superhydrophobic Coating Based on Cu-SiC Electrochemical Composite // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2023. – V. 64, № 1-3. – P. 15-23. – doi.org/10.1134/S1067821224600091 (**Scopus, Web of Science**)

3. Ботрякова И. Г., Афанасьевна А. В., Глухов В. Г., Поляков Н. А. О возможности формирования супергидрофобных хромовых покрытий из растворов Cr(III) // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2021. – Т. 29, № 3. – С. 28-32. (**Chemical Abstracts**)

4. Глухов В. Г., Ботрякова И. Г., Поляков Н. А. Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 34-47. – doi.org/10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4 (Chemical Abstracts)

5. Патент №2786261 С1 Российская Федерация, МПК С25D 15/00. Способ получения супергидрофобной поверхности на основе композитов меди: № 2022120294: заявл. 25.07.2022: опубл. 19.12.2022 / В.Г. Глухов, Н.А. Поляков, И.Г. Ботрякова; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

6. Патент №2806197 С1 Российская Федерация, МПК С25D 15/00, С25D 5/12, С25D 3/38. Способ получения механически прочных супергидрофобных поверхностей на основе двуслойных гальванических покрытий с матрицами из меди и хрома: № 2023106508: заявл. 20.03.2023: опубл. 27.10.2023 / В.Г. Глухов, Н.А. Поляков, И.Г. Ботрякова; заявитель В.Г. Глухов.

7. Глухов, В.Г. Влияние условий электролиза и компонентов электролита на свойства супергидрофобных покрытий на основе меди / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 5(240). – С. 72-73.

8. Глухов, В.Г. Формирование супергидрофобных покрытий на меди с применением электрохимических методов / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии [Электронный ресурс]: тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Пермь, 6–8 декабря 2021 г.) / отв. за вып. А. М. Елохов ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2021. – 5,5 Мб; 101 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/resursosberegayushchie-i-ekologobezopasnye-processy-v-himii.pdf>. – ISBN 978-5-7944-3752-2. – С. 15.

9. Глухов, В.Г. Общие подходы к формированию супергидрофобных композиционных электрохимических покрытий / В.Г. Глухов, Едигарян К.А., И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Физикохимия-2022: Сборник тезисов докладов XVII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 05 – 09 декабря 2022 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2022. «ФИЗИКОХИМИЯ - 2022» - Москва - 2022 – С. 118-119.

10. Глухов, В.Г. Супергидрофобные медные покрытия, полученные на предельном токе, и гидрофобизаторы для них / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии: Материалы III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти В.И. Вигдоровича, Тамбов, 18 – 20 октября 2023 года. – Тамбов: Издательство ИП Чеснокова А.В., 2023. – 427 с. – ISBN 978-5-6047822-7-9. – С. 52-57.

11. Глухов, В.Г. Перспективы использования супергидрофобных композиционных покрытий для защиты от коррозии и разделения полярных и неполярных жидкостей / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов: Тезисы докладов III Международной конференции памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова, Москва, 26 – 27 ноября 2024 года. – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2024. – С. 47.