

На правах рукописи

Филиппов Вадим Леонидович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В
ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ
ХОЛИНХЛОРИДА**

Специальность 1.4.6 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель:

Руднев Александр Викторович,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Официальные оппоненты:

Сафонов Виктор Алексеевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Никитина Виктория Андреевна, кандидат химических наук, старший преподаватель Центра энергетических технологий Сколковского института науки и технологий

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «__» _____ 202__ года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.141.02 в ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 202__ года.

Копии отзывов на автореферат просьба направлять ученому секретарю диссертационного совета 24.1.141.02 по адресу: natalianek@yandex.ru

Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.141.02

кандидат химических наук

Некрасова Н.В.

Актуальность работы

Электрохимическое меднение – ключевой технологический процесс в микроэлектронике, машиностроении и защите металлов. Однако его применение для покрытия электроотрицательных подложек (железо, углеродистые и, особенно, нержавеющие стали) сталкивается с фундаментальной проблемой: в водных некомплексных электролитах неизбежно протекает реакция контактного обмена, приводящая к образованию пористого подслоя меди с неудовлетворительной адгезией. Используемые в настоящее время цианидные или пиррофосфатные электролиты меднения, в которых контактное осаждение (КО) подавляется за счет комплексообразования, обладают серьёзными экологическими и эксплуатационными недостатками. Отдельную проблему представляет меднение нержавеющих сталей (НС), поскольку пассивный оксидный слой на их поверхности приводит к крайне слабой адгезии меди. В связи с этим поиск новых, экологически безопасных сред для прямого нанесения адгезионных медных покрытий является важной прикладной задачей.

Перспективной альтернативой выступает новый класс жидких сред – глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляющие собой эвтектические смеси компонентов, способных образовывать друг с другом водородные связи. В частности, ГЭР на основе холинхлорида (ХХ) отличаются хорошей ионной проводимостью, высокой электрохимической стабильностью и способностью растворять различные соли и оксиды металлов, что позволяет рассматривать их как перспективные среды для электроосаждения металлов и сплавов. Ключевым для решения проблемы КО является то, что в хлоридных ГЭР ионы металлов, в том числе и меди, существуют в форме комплексных соединений, что может существенно менять термодинамику и кинетику их восстановления. Однако на момент начала данного исследования систематические данные о контактном и электрохимическом осаждении меди на промышленно значимых подложках (Fe, стали) в ГЭР отсутствовали, что не позволяло оценить реальный практический потенциал этих систем.

Актуальность работы определяется также фундаментальными вопросами, связанными с влиянием материала подложки на электрохимические процессы в ГЭР и с особенностями ГЭР как вязких структурированных сред. Физико-химические и электрохимические свойства ГЭР критически зависят от природы донора водородной связи (ДВС), например, этиленгликоля (ЭГ), мочевины, глицерина (ГЭР с мольным соотношением ХХ к ДВС 1:2 названы эталайн, релайн и глицелайн, соответственно), а также от содержания воды. Эти факторы влияют на вязкость, массоперенос, комплексообразование, адсорбционные явления на электроде и, как следствие, определяют особенности контактного и электрохимического осаждения. Несмотря на важность, систематические исследования, связывающие состав ГЭР на основе ХХ (ДВС, вода), их физико-химические свойства (вязкость, коэффициенты диффузии) и скорость электроосаждения

металлов, в литературе практически отсутствуют. Более того, адекватность классических гидродинамических моделей (Стокса-Эйнштейна, Сазерленда) для описания диффузии в ГЭР остаётся под вопросом, требуя экспериментальной проверки и, возможно, учёта альтернативных механизмов.

Целью работы является установление закономерностей контактного и электрохимического осаждения меди в ГЭР на основе ХХ и определение влияния состава раствора и материала подложки на термодинамику, механизмы и скорость этих процессов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние природы ДВС (ЭГ, глицерин, мочевины) и материала электрода на электрохимическую стабильность ГЭР на основе ХХ.
2. Установить электрохимический ряд активности металлов (Cu, Co, Fe, Ni, Sn, In) в эталайне и на его основе оценить термодинамическую возможность и направления реакций контактного обмена в этой среде.
3. Количественно оценить скорость КО меди на железе, углеродистой стали (УС) и НС в эталайне, а также провести сравнительный анализ скорости и особенностей КО в растворах, содержащих ионы меди в различных степенях окисления (Cu(I) и Cu(II)).
4. Определить влияние материала подложки и контактного осаждения на электрохимическое осаждение меди из растворов Cu(I) и Cu(II) в эталайне; проверить влияние экспериментальных параметров на адгезию и морфологию медных покрытий, осажденных из ГЭР на нержавеющей стали.
5. Исследовать влияние природы ДВС и содержания воды на вязкость растворов в ГЭР и установить ее взаимосвязь со скоростью диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) и кинетикой электроосаждения меди из данных систем, а также ее влияние на морфологию осадков Cu.

Научная новизна

1. Проведено первое систематическое исследование электрохимической стабильности трёх основных ГЭР на основе ХХ (э талайна, глицелайна и релайна) в зависимости от материала электрода. Показано, что катодная граница электрохимического окна ГЭР определяется в первую очередь каталитической активностью подложки и осаждающегося на ней металла и лишь в незначительной степени зависит от природы ДВС.
2. Впервые для эталайна установлен электрохимический ряд активности металлов ($\text{Ni} > \text{Cu} \sim \text{Co} > \text{Sn} > \text{Fe} > \text{In}$), существенно отличающийся от соответствующего ряда в водных растворах вследствие комплексообразования в ГЭР. Результат обосновывает литературные данные о возможности КО Ni на меди в эталайне и подтвержден собственными экспериментами по КО Ni на олове, а также демонстрирует термодинамическую возможность КО меди на железе и сталях в эталайне.

3. Впервые выполнены количественные оценки скорости КО меди в эталайне. Установлены принципиальные расхождения в механизме КО в растворах Cu(I) и Cu(II) на железосодержащих подложках, обуславливающие различия в скорости процесса, структурных изменениях поверхности и морфологии осадка. Выявлены особенности протекания КО меди на железе, УС и НС. Показано, что из-за низкой скорости КО оно не влияет на процесс электрохимического осаждения меди на этих подложках.

4. Экспериментально подтверждена эффективность подхода, сочетающего двухимпульсный потенциостатический режим осаждения, перемешивание и контролируемое разбавление электролита водой, для получения адгезионно-прочных медных покрытий на пассивных подложках (НС) в ГЭР.

5. Впервые проведено комплексное исследование влияния природы ДВС и содержания воды на ключевые параметры, определяющие электрохимическое осаждение меди в ГЭР. Установлены количественные взаимосвязи между вязкостью, коэффициентами диффузии ионов $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ и скоростью электроосаждения. Показано, что диффузия в этих системах может быть описана классическими гидродинамическими моделями лишь частично; для ряда систем наблюдаются отклонения, связанные со специфическими взаимодействиями и возможным вкладом альтернативного (дырочного) механизма переноса.

6. Методическая новизна: впервые для количественного анализа скорости КО меди в ГЭР применён метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), позволивший с высокой точностью определять малые количества осаждённого металла.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в углублении фундаментальных представлений о механизмах электрохимических процессов в новом классе «зеленых» растворителей – ГЭР. Впервые на систематической основе установлены факторы, определяющие электрохимическую стабильность ГЭР на основе ХХ, потенциалы начала осаждения и морфологию осадков для меди и ряда других металлов. Обоснована возможность реакций контактного обмена, нетипичных для водных сред (например, между ионами Ni(II) и металлами Sn и Cu), что открывает новые возможности для синтеза каталитически активных биметаллических материалов. Установлены особенности контактного осаждения меди на железе и сталях в ГЭР и выявлены принципиальные различия в механизме и скорости процесса в зависимости от заряда ионов меди (Cu(I) и Cu(II)). В рамках работы также развиты представления о диффузии ионов меди в структурированных средах – ГЭР на основе ХХ. Проведен комплексный анализ влияния природы ДВС (ЭГ, глицерин, мочевины) и воды на вязкость, коэффициенты диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) и электроосаждение меди. Полученные данные расширяют основу

для целенаправленной разработки электролитов на основе ГЭР не только для меднения, но и для осаждения других металлов и сплавов.

Практическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности прямого электрохимического меднения железных и стальных подложек в эталайне. Показано, что из-за низкой скорости реакция КО в эталайне не препятствует получению плотных, хорошо сцепленных с поверхностью медных покрытий на УС и железе. Для трудноактивируемой НС апробирован двухимпульсный потенциостатический режим осаждения с интенсивным перемешиванием, обеспечивающий удовлетворительную адгезию медного покрытия. Установлено, что добавление воды (до 5,3 М) не ухудшает качество осадков, полученных электрохимически в ГЭР, и ускоряет процесс осаждения за счет снижения вязкости. Это позволяет проводить электроосаждение из гигроскопичного эталайна в атмосферных условиях без необходимости создания и поддержания инертной атмосферы, что значительно упрощает и удешевляет потенциальную технологию.

Объектами исследования являются ГЭР на основе ХХ с различными ДВС (ЭГ, глицерин, мочевины) и различным содержанием воды; растворы CuCl и CuCl_2 (а также соли FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , SnCl_2 , InCl_3) в данных растворителях; металлические (Pt, Au, Cu, Sn, Fe, углеродистая сталь У8, сталь 14Х17Н2) и углеродные (стеклоуглерод (СУ), микроэлектрод из углеродного волокна) электроды и подложки.

Методы исследования: электрохимические методы (вольтамперометрия, хроноамперометрия, потенциометрия), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС), атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Степень достоверности полученных результатов: работа выполнена с помощью современных приборов и чистых реактивов; использованные методики в полном объеме приведены в Главе 2 и могут быть верифицированы в других лабораториях; результаты хорошо согласуются с существующими литературными данными.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимость ширины электрохимического окна ГЭР от активности материала подложки и природы ДВС (ЭГ, глицерин, мочевины). Зависимость потенциалов начала осаждения металлов (Cu, Co, Fe, Ni, Sn, In) в эталайне от материала подложки.
2. Порядок металлов в электрохимическом ряду активности ($\text{Ni} > \text{Cu} \sim \text{Co} > \text{Sn} > \text{Fe} > \text{In}$) в эталайне; возможность реакций контактного обмена, нехарактерных для водных сред (например, контактного осаждения никеля на Sn и Cu).
3. Принципиальное различие механизма и кинетики КО меди на Fe, УС и НС из растворов Cu(I) и Cu(II) в эталайне. Существенно более низкая скорость КО в эталайне по сравнению

с водными растворами и отсутствие его негативного влияния на процесс электрохимического осаждения.

4. Принципиальная возможность получения медных покрытий с удовлетворительной адгезией на НС при электроосаждении из эталайна с использованием двухимпульсного потенциостатического режима, включающего активирующий импульс, и интенсивного перемешивания электролита в отсутствие и в присутствии воды.
5. Определяющая роль вязкости во влиянии природы ДВС и содержания воды в ГЭР на процесс электроосаждения меди. Резкое снижение вязкости, ускорение диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) и, как следствие, увеличение скорости электроосаждения при добавлении воды (до 16,5 М).
6. Ограниченная применимость классических гидродинамических моделей (Стокса-Эйнштейна и Сазерленда) для описания диффузии комплексных ионов меди в смесях ГЭР-вода; связь наблюдаемых отклонений со специфическими взаимодействиями диффундирующих комплексных ионов меди с компонентами раствора и возможным вкладом дырочного механизма диффузии.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на конференциях: 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Германия (онлайн), 2022 (два доклада); XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», Москва, 2023; II Международная научно-практическая конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии», Москва, 2023; Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием, Москва, 2023; XXXIV Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург (заочно), 2024; 11-й Международный фрумкинский симпозиум по электрохимии в рамках XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Сочи, 2024; III Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова, Москва, 2024; Международные научно-практические конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященные памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича (Тамбов 2023, 2025); Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия» (Москва, 2022, 2023, 2025, 2026, трижды удостоен премии имени Ю.М. Полукарова).

Публикации

Таким образом, представленные в диссертации результаты опубликованы в 18 печатных работах, в том числе 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертаций и 14 материалах и тезисах докладов конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, семи глав и общих выводов, а также содержит список литературы (256 наименований). Общий объем диссертации составляет 207 страниц, включая указанную библиографию, 79 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** показана актуальность темы, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, объекты и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, указаны объем и структура работы.

В **Главе 1** рассмотрена научная литература, посвященная электрохимическому и контактному осаждению металлов, в частности меди, в водных растворах, ионных жидкостях и ГЭР, а также основные типы и свойства последних. Особое внимание уделено ГЭР на основе ХХ и влиянию воды на электрохимическое и контактное осаждение металлов в них.

В **Главе 2** описаны использованные в работе реагенты, растворы и оборудование, а также методики: проведения электрохимических измерений; исследования контактного осаждения металлов; исследования полученных покрытий с помощью СЭМ, ЭДРС, АСМ, ИСП-МС; определения коэффициентов диффузии ионов меди, плотности и динамической вязкости растворов. Все электрохимические измерения и исследования КО выполнялись в инертной атмосфере Аг при 28 ± 1 °С.

В **Главе 3** рассмотрено влияние материала подложки (Pt, Au, СУ и Cu) на электрохимические процессы в безводном эталайне (смеси ХХ и ЭГ в мольном соотношении 1:2) в отсутствие и в присутствии ионов Cu(I), Cu(II), Co(II), Fe(II), Ni(II), Sn(II) и In(III) (Рисунок 1). Установлено, что электрохимическая стабильность эталайна варьируется в зависимости от материала подложки: СУ обеспечивает самое широкое окно электрохимической стабильности, благодаря своей инертности, тогда как Pt проявляет наибольшую активность в реакции катодного разложения эталайна (Рисунок 1а). Анализ циклических вольтамперограмм (ЦВА), полученных в эталайне, содержащем ионы металлов, показал, что потенциалы начала осаждения металлов зависят от материала подложки (Рисунок 1б–ж). В частности, осаждение Cu начинается при практически нулевом перенапряжении на Pt и Au подложках, в то время как осаждение на СУ требует значительных перенапряжений (около 300 мВ). Ускорение фазового осаждения меди на Pt и Au, по-видимому, обусловлено наличием процесса дофазового осаждения монослоя адатомов металла на этих подложках.

Осаждение Fe, Co и Ni происходит параллельно с разложением растворителя, поскольку эти металлы активируют восстановление компонентов эталайна (Рисунок 1б–г). При потенциостатическом осаждении это приводит к пассивации растущих осадков Fe, Co и Ni и гладкой морфологии их поверхности. Осаждение In, Sn и Cu (Рисунок 1д–ж), напротив,

начинается при существенно более положительных потенциалах, чем потенциалы начала разложения растворителя на всех исследованных подложках. При потенциостатическом осаждении Sn и Cu формируются кристаллиты с четкими гранями. На примере потенциостатического осаждения меди из раствора 0,3 М CuCl в условиях диффузионного контроля продемонстрировано влияние материала подложки на морфологию фазового осадка на начальных стадиях процесса: на Pt и Au формировались кристаллиты пластинчатой формы, тогда как на Cu осадок состоял из зёрен сферической формы.

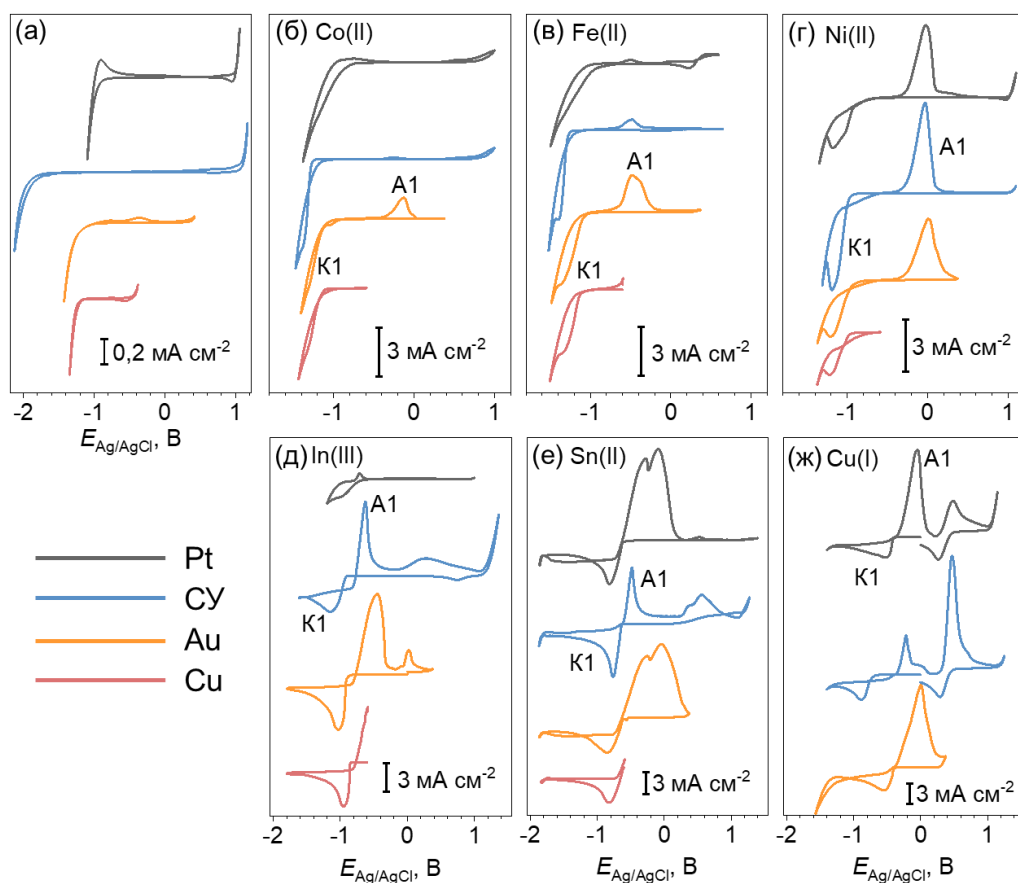


Рисунок 1 – ЦВА Pt, Cu, Au и Cu в эталайне (а) без солей металлов и с (б) 0,3 М CoCl₂, (в) 0,3 М FeCl₂, (г) 0,3 М NiCl₂, (д) 0,2 М InCl₃, (е) 0,3 М SnCl₂, (ж) 0,3 М CuCl. Скорость развертки потенциала 0,01 В с⁻¹. Пики K1 – фазовое осаждение, A1 – растворение осадка

В главе также показано, что значения потенциалов начала растворения ($E_{\text{раств}}$, определены как потенциалы точек перегиба на соответствующих анодных развертках ЦВА) осадков металлов в растворах на основе эталайна, определенные по ЦВА (Таблица 1), могут быть приравнены к соответствующим равновесным потенциалам (растворение осадков протекает без существенных перенапряжений). Вследствие комплексообразования ионов металлов в эталайне последовательность убывания равновесных потенциалов ($\text{Ni} > \text{Cu} \sim \text{Co} > \text{Sn} > \text{Fe} > \text{In}$) отличается от характерной для водных электролитов ($\text{Cu} > \text{Sn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{In} > \text{Fe}$). Такая последовательность делает термодинамически возможным протекание в эталайне реакций КО, нехарактерных для водных растворов, что подтверждено на примере реакции контактного обмена между подложкой из Sn и ионами Ni(II). Протекание данной реакции доказано методами СЭМ и ЭДРС. Анализ $E_{\text{раств}}$ (Таблица 1) показывает, что реакция КО Cu на Fe в эталайне термодинамически возможна, однако движущая сила (ДС) процесса меньше на 0,54 В по сравнению с водными растворами.

Таблица 1 – $E_{\text{раств}}$ для разных осадков на СУ. В растворе Cu(II) ($[\text{CuCl}_4]^{2-}$) растворение осадка Cu происходит также с образованием частиц Cu(I), а переход Cu(I)–Cu(II) имеет место при более положительном потенциале ($E_{1/2} = 0,36$ В)

Реакции в эталайне	$E_{\text{раств}}, \text{В (Ag/AgCl)}$
$[\text{InCl}_5]^{2-} + 3e^- \leftrightarrow \text{In} + 5\text{Cl}^-$	–0,81
$[\text{FeCl}_4]^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe} + 4\text{Cl}^-$	–0,65
$[\text{SnCl}_4]^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn} + 4\text{Cl}^-$	–0,62
$[\text{SnCl}_3]^- + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn} + 3\text{Cl}^-$	
$[\text{CoCl}_4]^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co} + 4\text{Cl}^-$	–0,39
$[\text{CuCl}_2]^- + e^- \leftrightarrow \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	–0,39
$[\text{Ni}(\text{ЭГ})_3]^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni} + 3\text{ЭГ}$	–0,27

В Главе 4 исследована динамика реакции КО меди на Fe в зависимости от исходной соли (CuCl и CuCl_2). Методом ИСП-МС установлены количественные зависимости средней толщины (δ) осадка Cu от длительности осаждения (Рисунок 2). Выявлены принципиальные различия в скорости и механизме КО в зависимости от исходной степени окисления ионов меди. В растворе Cu(II) реакция КО протекает в начальный период относительно быстро и уже через 3 ч формируется относительно равномерное покрытие толщиной ~ 20 нм, после чего процесс существенно замедляется. В растворе Cu(I) в эталайне КО, напротив, начинается медленно, однако затем ускоряется и уже через несколько часов начинает протекать в десятки раз быстрее, чем в растворе Cu(II). Следует подчеркнуть, что реакция КО в эталайне значительно медленнее, чем в водных средах (зеленый ромб и серый треугольник на Рисунке 2). Более того, в то время как осадок Cu, полученный в растворе 0,3 М CuSO_4 в воде был слабо связан с поверхностью, осадки Cu, полученные в обоих медьсодержащих растворах на основе эталайна, были крепко связаны с поверхностью подложки и удалялись только химическим растворением или длительной механической полировкой.

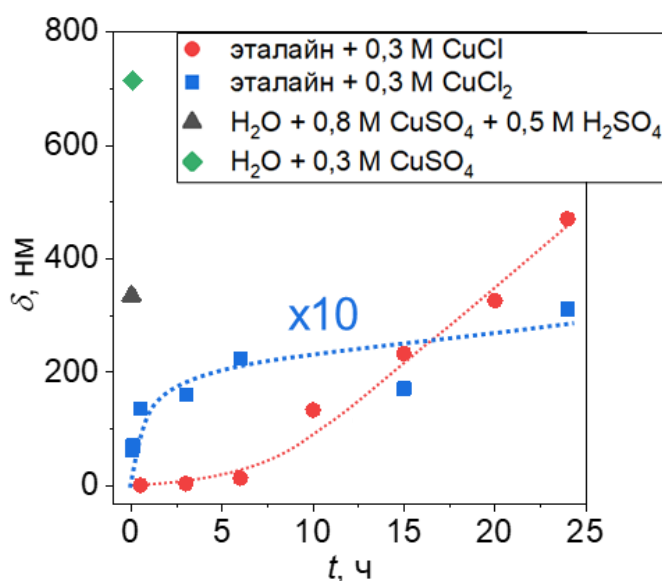


Рисунок 2 – Средняя толщина медных покрытий на Fe, полученных в результате реакции КО в растворах: 0,3 М CuCl в эталайне (красные круги); 0,3 М CuCl_2 в эталайне (синие квадраты, значения δ умножены на 10 для наглядности); 0,8 М CuSO_4 и 0,5 М H_2SO_4 в воде (серый треугольник); 0,3 М CuSO_4 в воде (зеленый ромб). δ определялась по данным ИСП-МС. Пунктирными линиями показаны общие тренды

Методами СЭМ и ЭДРС исследованы начальные этапы КО Cu на полированной фольге из чистого Fe (Рисунок 3). Обнаружена явная взаимосвязь между морфологией осадка и скоростью

КО. В растворе Cu(I) КО начинается в отдельных, наиболее энергетически выгодных местах, между растущими зародышами и подложкой появляются микрогальванопары, что приводит к формированию язв на подложке, истинная площадь поверхности увеличивается, процесс ускоряется (Рисунок 3а,б). В растворе Cu(II) , напротив, КО начинается одновременно по всей поверхности подложки и формируются относительно равномерные и компактные осадки, которые блокируют поверхность Fe , процесс замедляется (Рисунок 3д,е). При увеличении времени КО до 24 ч в растворе Cu(I) размер кристаллитов меди достигает нескольких десятков мкм, тогда как в растворе Cu(II) морфология осадка значительно не изменяется (Рисунок 3в,г,ж,з). Различие в скорости и характере КО в исследуемых растворах вызвано дополнительной электрохимической реакцией Cu(II)/Cu(I) в растворе Cu(II) , которая активирует поверхность подложки. Разные скорость и характер КО в ГЭР и водных растворах связаны как с разной термодинамикой процессов (более низкая ДС в ГЭР), так и с медленной диффузией комплексов Cu в эталайне (см. Главу 7). Более того, при условии, что КО контролируется диффузией ионов Cu к поверхности подложки, формирование отдельных выступающих кристаллитов Cu , наблюдаемое в растворе Cu(I) , может дополнительно ускорять осаждение Cu (Рисунок 4). В этом случае такие кристаллиты могут работать как микроэлектроды, обеспечивая режим полусферической диффузии; что приводит к более быстрому массопереносу, чем в режиме планарной диффузии, как в случае более однородного и компактного осадка Cu , получаемого в растворе Cu(II) (градиенты концентрации схематически показаны стрелками на Рисунке 4).

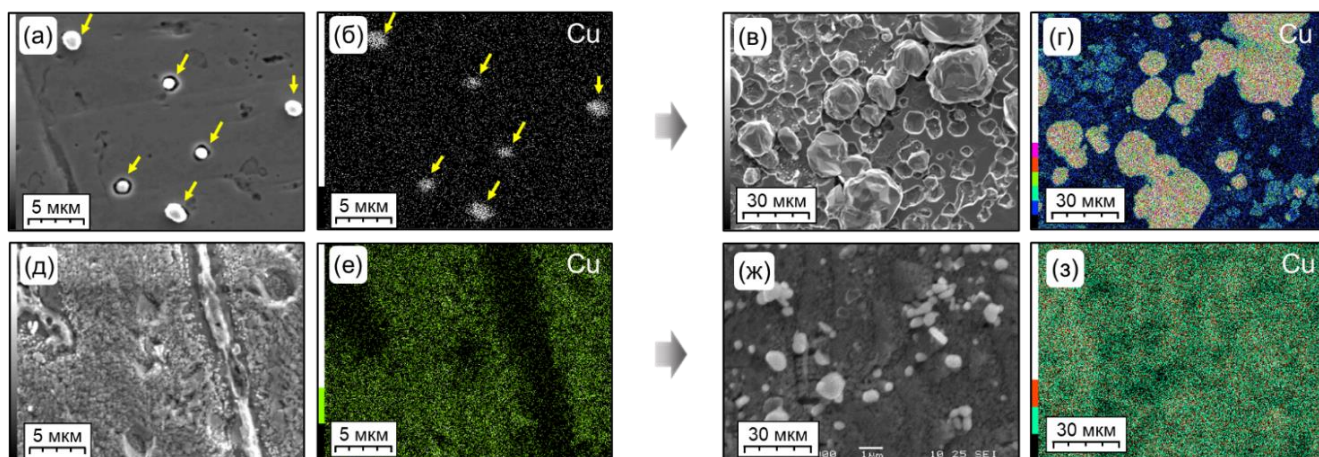


Рисунок 3 – (а,в,д,ж) СЭМ-изображения и (б,г,е,з) ЭДРС-карты Fe подложек после (а,б,д,е) 30 мин и (в,г,ж,з) 24 ч в растворах (а–г) 0,3 М CuCl и (д–з) 0,3 М CuCl_2 в эталайне. Стрелки указывают на кристаллиты Cu . Глубина язв после осаждения в растворе Cu(I) достигает > 1 мкм

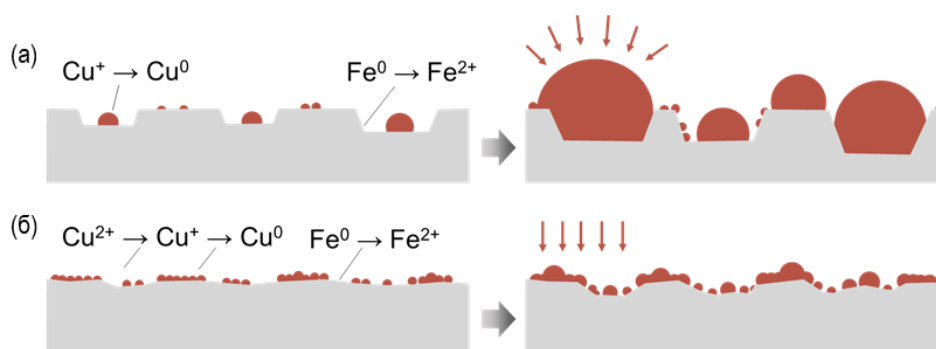


Рисунок 4 – Схематическое изображение контактного осаждения Cu на Fe подложке по реакции КО в растворах (а) Cu(I), (б) Cu(II) в эталайне. Стрелки иллюстрируют (а) полусферический и (б) планарный диффузионные режимы, которые могут реализовываться при осаждении Cu

Также в главе рассмотрено электрохимическое осаждение Cu на Fe в растворах Cu(I) и Cu(II) в эталайне. На ЦВА (Рисунок 5а) присутствуют катодные пики (K1) восстановления Cu(I) и Cu(II) до Cu(0) и анодные волны (A1), соответствующие растворению фазового осадка Cu и самой подложки. Потенциостатическое осаждение было выполнено при $-0,90$ В в течение 600 с в обоих растворах (Рисунок 5б). Потенциал осаждения выбран более отрицательным, чем потенциал катодных пиков K1, поэтому осаждение протекало в режиме диффузионных ограничений в обоих растворах. На транзiente тока в растворе Cu(I) присутствует нуклеационный пик при $t = 3,5$ с (см. вставку на Рисунке 5в). В растворе Cu(II) подобный пик отсутствует, что указывает на формирование большого числа зародышей в начальные моменты времени и быстрое перекрывание диффузионных зон. При контакте Fe с раствором Cu(II) при $-0,35$ В протекает реакция восстановления Cu(II) до Cu(I) ($E_{1/2} = 0,36$ В), что, вероятно, приводит к активации поверхности. СЭМ-изображения на Рисунке 5в,г подтверждают формирование более сплошного осадка Cu в растворе Cu(II) по сравнению с раствором Cu(I). В обоих растворах осадки прочно связаны с подложкой (удаляются только длительной механической полировкой или химическим растворением). Средние толщины осадков, рассчитанные из величин пропущенного заряда, составляют ~ 340 и ~ 220 нм для растворов Cu(I) и Cu(II), соответственно. Эти значения превышают среднюю толщину слоев Cu, формирующихся благодаря КО за близкий период времени, более чем на порядок. Полученные результаты указывают на то, что КО Cu не оказывает существенного негативного влияния на адгезию электрохимических медных покрытий к подложкам из чистого Fe ни в растворе Cu(I), ни в растворе Cu(II) в эталайне.

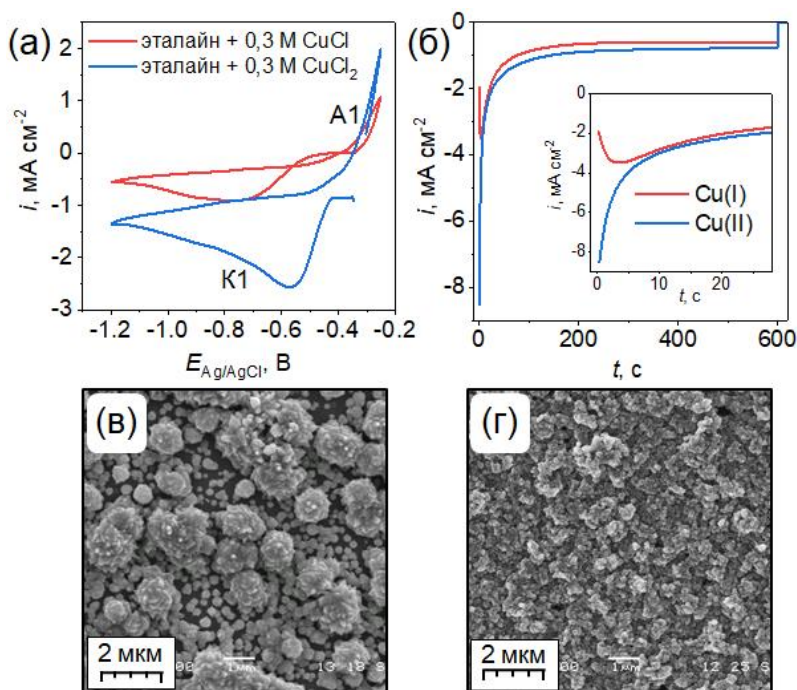


Рисунок 5 – (а) Первые циклы ЦВА Fe в растворах 0,3 М CuCl (красная линия) и 0,3 М CuCl₂ (синяя линия) в эталайне. Скорость развертки потенциала 0,01 В с⁻¹. (б) Транзиенты тока, записанные при -0,90 В в течение 600 с в данных растворах. (в,г) СЭМ-изображения соответствующих Cu осадков, полученных в растворах (в) Cu(I) и (г) Cu(II) в эталайне

В **Главе 5** исследовано контактное и электрохимическое осаждение Cu на более промышленно значимых подложках – УС и НС. Зависимость δ от времени представлена на Рисунке 6а. В растворах Cu(I) и Cu(II) в эталайне КО Cu на НС, как и в водных растворах, практически не происходит (при 24 ч значения δ равны 0,3 и 5,8 нм, соответственно), вероятно, вследствие высокой пассивности поверхности подложки. Согласно данным СЭМ и ЭДРС, после 24 ч в растворе Cu(II) на поверхности НС наблюдается образование частиц с повышенным содержанием Ст вследствие селективного, однако незначительного растворения Fe (Рисунок 6б). Качественно тренды зависимости δ от времени для УС схожи с таковыми для Fe, что согласуется с одинаковыми значениями потенциалов разомкнутой цепи (ПРЦ): $\sim -0,36$ В для раствора Cu(I) и $-0,24$ В для раствора Cu(II). Однако величины δ на УС значительно ниже, чем на Fe. В соответствии с данными СЭМ/ЭДРС (Рисунок 6в,г) это объясняется обогащением поверхности УС углеродом в ходе селективного растворения железа, что приводит к пассивации поверхности и торможению процесса. Наиболее выражен данный эффект в растворе Cu(II), в котором КО меди относительно равномерно протекает по всей поверхности. Слабая адгезия формирующегося на поверхности углеродного слоя приводит к частичному отслаиванию осадка меди при промывке, что объясняет наблюдаемое снижение δ в данном растворе (при $t > 15$ ч, Рисунок 6а). В растворе Cu(I) на УС, как и на Fe, наблюдается формирование отдельных крупных кристаллитов меди и язв. Однако высокое содержание углерода в стали существенно замедляет скорость растворения железа, что, в свою очередь, лимитирует общую скорость КО меди.

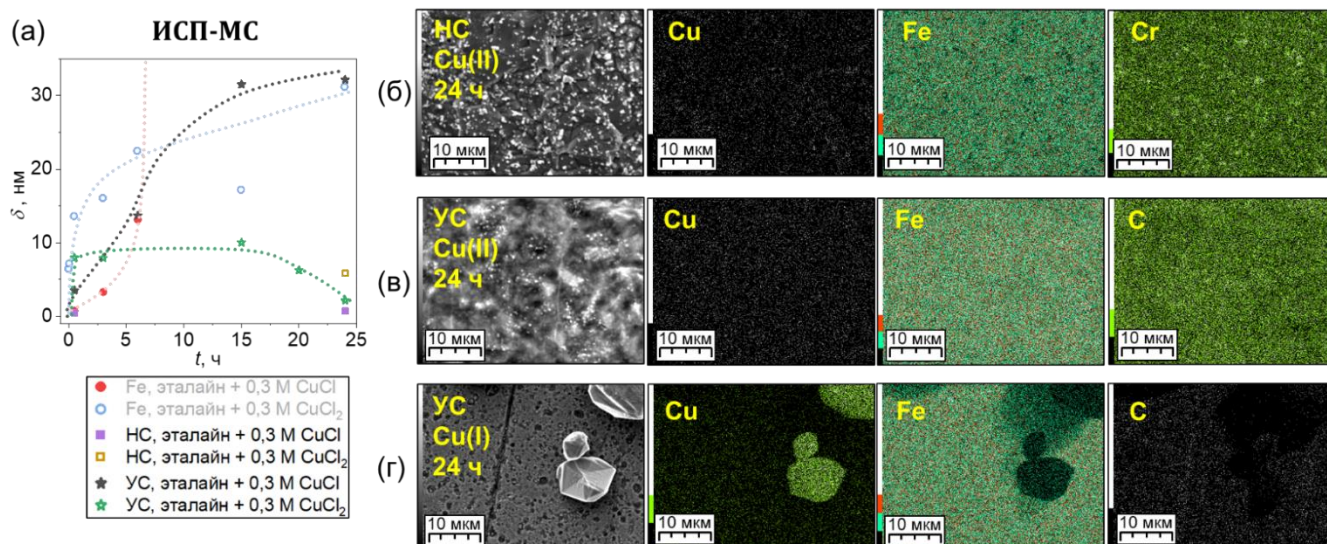


Рисунок 6 – (а) Средняя толщина осадка Cu в зависимости от времени КО в эталайне, содержащем 0,3 М CuCl (закрашенные символы) или 0,3 М CuCl₂ (открытые символы) на подложках из: Fe (круги), НС (квадраты), УС (звезды). Пунктирными линиями показан общий тренд. (б–г) СЭМ-изображения и ЭДРС-карты поверхности (б) НС и (в,г) УС в растворах (б,в) Cu(II) и (г) Cu(I) в эталайне

Далее исследовано электрохимическое осаждение Cu на УС и НС. Формы ЦВА для этих подложек схожи с полученными для Fe (Рисунки 7а и 5а). Электроосаждение Cu проводили в потенциостатическом режиме при потенциале $-0,90$ В (в условиях диффузионных ограничений) в течение 600 с. На транзIENTах тока (Рисунок 7г) во всех случаях присутствуют нуклеационные пики. На УС в растворе Cu(II) пик наблюдается при меньшем времени ($t \approx 1$ с), чем в растворе Cu(I) ($t \approx 5$ с), что указывает на формирование большего числа центров кристаллизации и более быстрое перекрывание диффузионных зон в первом случае. Это подтверждается данными СЭМ (Рисунок 7б,в): осадок из раствора Cu(II) более мелкозернистый и однородный. На НС нуклеационные пики наблюдаются при $t = 10$ с. В растворе Cu(I) образуются крупные изолированные кристаллиты, а в растворе Cu(II) – более компактные слои. Из-за низкой скорости КО Cu на УС и НС этот процесс не оказывает негативного влияния на электроосаждение Cu на данные подложки. Медные покрытия, полученные на УС в растворах CuCl и CuCl₂ в эталайне, демонстрируют хорошую адгезию к подложке. Осадки Cu, полученные в тех же условиях на НС, характеризуются слабой адгезией к поверхности и легко отслаиваются, что обусловлено наличием барьерного слоя оксидов на поверхности НС.

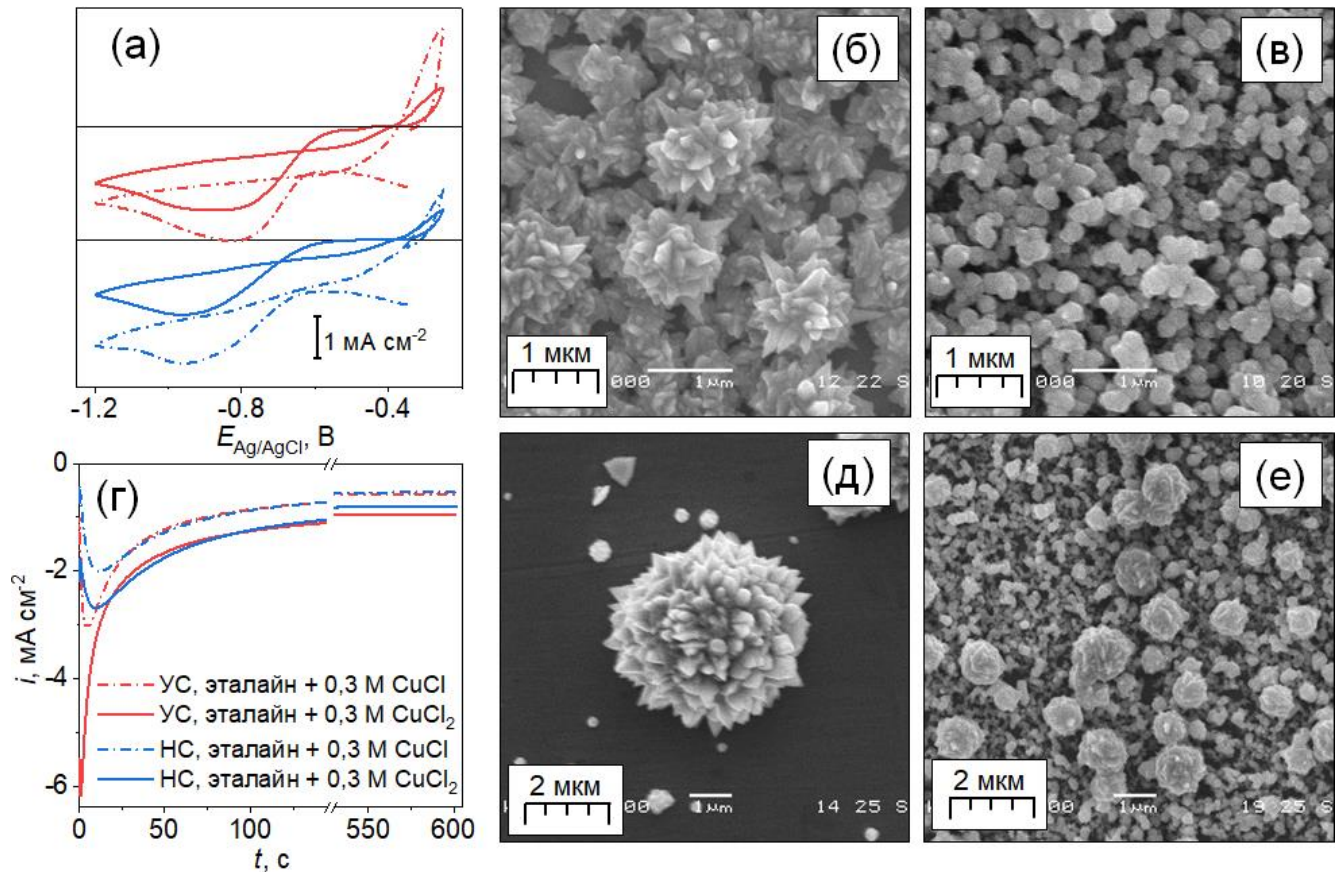


Рисунок 7 – (а) ЦВА УС и НС в растворах 0,3 М CuCl и 0,3 М CuCl₂ в эталайне (0,01 В с⁻¹). (б,в,д,е) СЭМ-изображения соответствующих Cu осадков, полученных в растворах (б,д) Cu(I) и (в,е) Cu(II) в эталайне на (б,в) УС и (д,е) НС. (г) Транзиенты тока, зарегистрированные при -0,90 В в течение 600 с

В **Главе 6** исследованы пути улучшения адгезии медных покрытий к НС. Показано, что использование двухимпульсного потенциостатического режима (короткий импульс при -1,00 В в течение 0,05 с с последующим осаждением при -0,75 В) в сочетании с интенсивным перемешиванием приводит к формированию однородного, крепко сцепленного с поверхностью НС осадка Cu (Рисунок 8а,б). Предположительно, стартовый импульс при высоком катодном перенапряжении способствует восстановлению поверхностных оксидов и увеличению числа центров нуклеации. Качественную оценку адгезии осадков Cu к НС проводили по ГОСТу 9.302–88 методом изменения температур: образец НС, покрытый ~ 3,1 мкм Cu осадка, полученного в импульсном потенциостатическом режиме за 1 ч осаждения, помещался в печь, нагретую до 300 °С, выдерживался там в течение 15 мин, а затем быстро охлаждался в воде комнатной температуры до 20 °С. Отсутствие вздутий и отслаиваний осадка подтверждает хорошую адгезию покрытия к НС (Рисунок 8в).

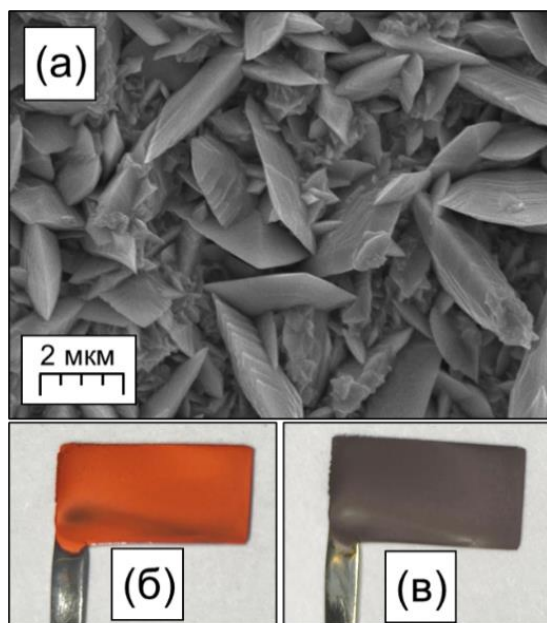


Рисунок 8 – (а) СЭМ-изображение и (б) фотография НС после 0,05 с при $-1,00$ В и 3600 с при $-0,75$ В в растворе $0,3$ М CuCl_2 в эталайне при перемешивании 450 мин^{-1} , (в) фотография того же образца после выдержки в печи при 300°C в течение 15 мин и резкого охлаждения в воде комнатной температуры

Также в главе исследовано влияние воды на электроосаждение меди на НС. Добавление воды приводит к смещению пика осаждения Cu на ЦВА в сторону более положительных значений и увеличивает катодные токи за счет снижения вязкости (диффузионных ограничений) раствора (Рисунок 9а). При этом влияние воды на морфологию осадков несущественно (Рисунок 9б–г). Стоит отметить, что в присутствии воды адгезия осадков Cu к НС значительно улучшалась даже при осаждении в обычном потенциостатическом (недвухимпульсном) режиме. Например, осадок Cu из раствора с $5,3$ М H_2O обладал высокой адгезией и удалялся только при химическом травлении или абразивной обработке. Также был исследован и двухимпульсный режим осаждения Cu на НС в эталайне с $5,3$ М H_2O (начальный импульс при $-0,90$ В, последующее осаждение при $-0,65$ В) при активном перемешивании (450 мин^{-1}). После 1 ч осаждения подложка покрыта сплошным осадком Cu толщиной $\sim 5,7$ мкм (Рисунок 9д). После термического испытания на покрытии появляются небольшие вздутия (Рисунок 9е,ж), однако существенного ухудшения адгезии по сравнению с осаждением из безводного эталайна не произошло – отслоения покрытия не наблюдалось. Таким образом, показана принципиальная возможность электрохимического меднения нержавеющей стали в условиях атмосферной влаги – добавление воды ($5,3$ М) не ухудшает адгезию, но значительно ускоряет процесс осаждения за счёт снижения вязкости и увеличения коэффициента диффузии ионов меди (см. ниже).

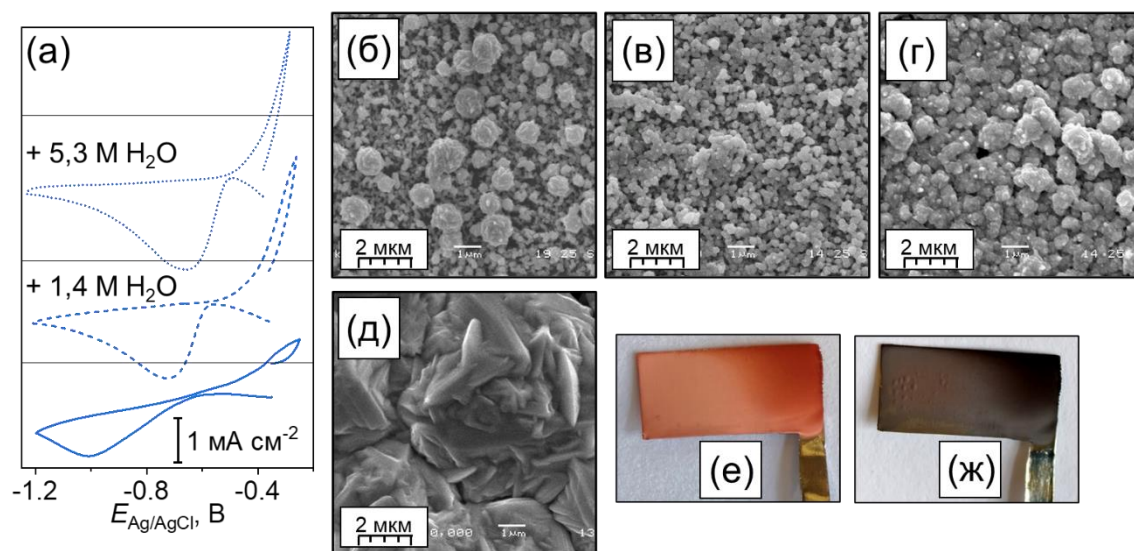


Рисунок 9 – (а) ЦВА НС в растворе 0,3 М CuCl_2 в эталайне с добавками воды ($0,01 \text{ В с}^{-1}$). ЦВА представлены с учетом диффузионного сдвига потенциала при добавлении воды. Черные горизонтальные линии соответствуют нулевому току. (б–г) СЭМ-изображения НС после электроосаждения при $-0,90 \text{ В}$ в течение 600 с в том же растворе (б) в отсутствие и в присутствии (в) 1,4 М, (г) 5,3 М H_2O . (д) СЭМ-изображение и (е) фотография НС после 0,05 с при $-0,90 \text{ В}$ и 3600 с при $-0,65 \text{ В}$ в растворе 0,3 М CuCl_2 в эталайне в присутствии 5,3 М H_2O при перемешивании со скоростью 450 мин^{-1} , (ж) фотография того же образца после выдержки в печи при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин и резкого охлаждения в воде комнатной температуры

В **Главе 7** систематически исследовано влияние природы ДВС и содержания воды на физико-химические свойства ГЭР на основе XX, а также на диффузию ионов Cu(I) и Cu(II) и электроосаждение меди. В качестве ДВС выбраны ЭГ, глицерин и мочевины, образующие с XX наиболее перспективные для электроосаждения ГЭР: эталайн, глицелайн и релайн. Мольное соотношение компонентов составляло 1:2 во всех случаях. В безводных ГЭР, не содержащих ионов меди, ширина электрохимического окна ($\Delta E_{\text{разл}}$) близка для структурно схожих ДВС (этиленгликоль и глицерин) и несколько выше для мочевины. Однако определяющим фактором является материал электрода: на инертном СУ $\Delta E_{\text{разл}} = \sim 3 \text{ В}$ в эталайне и глицелайне и $\sim 3,6 \text{ В}$ в релайне, что более чем на 1 В больше, чем на Pt. Осаждение Cu в исследованных растворах начинается при потенциалах, более чем на 0,9 В положительнее, чем начало восстановления компонентов растворителя, даже в присутствии максимальной добавки воды (16,5 М, Рисунок 10). В безводных ГЭР наибольшие токи осаждения и растворения меди наблюдаются в эталайне, а наименьшие — в релайне, что коррелирует с вязкостями этих растворителей. Добавление воды приводит к незначительному смещению потенциалов начала осаждения меди в положительную сторону (снижение перенапряжения) и к значительному увеличению токов за счет ускорения массопереноса. При этом скорость осаждения меди из растворов Cu(I) выше, чем из растворов Cu(II) , что связано с более медленной диффузией комплексных ионов Cu(II) . Морфология осадков

Cu изменяется при переходе от безводных ГЭР к системам с высоким содержанием воды. В вязких глицелайне и релайне с низким содержанием воды осадки имеют сглаженную морфологию. При высоких концентрациях воды морфология осадков в различных ГЭР становится сходной (формирование кристаллитов с более четкими гранями), что связано со сближением значений вязкости этих систем.

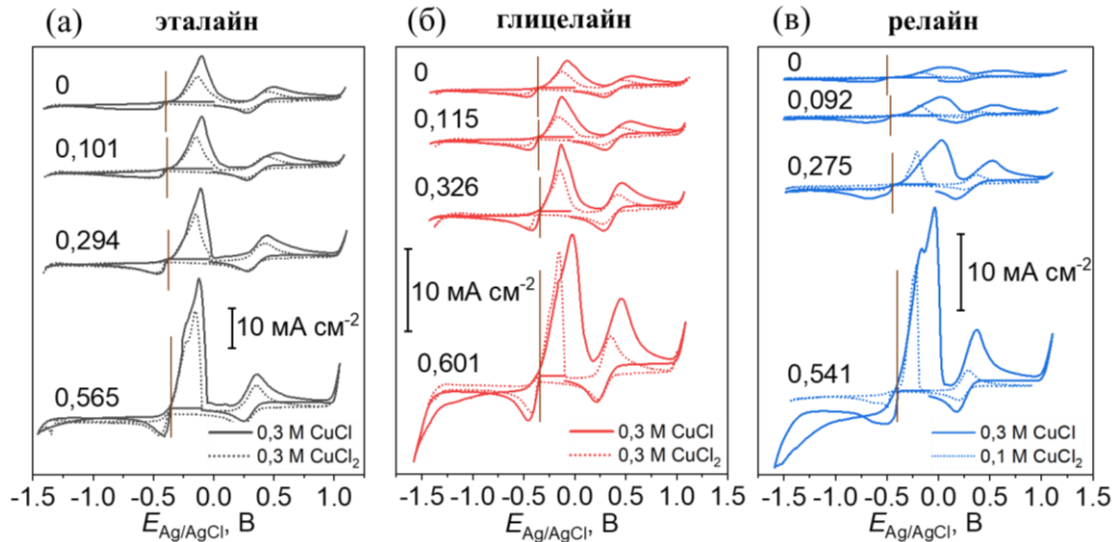


Рисунок 10 – Первые циклы ЦВА Pt в (а) эталайне, (б) глицелайне и (в) релайне в присутствии ионов Cu(I) (сплошные кривые) и Cu(II) (пунктирные кривые) и воды ($0,01 \text{ В с}^{-1}$).

Концентрации ионов меди и мольные доли воды указаны на рисунке. ЦВА представлены с учетом диффузионного сдвига потенциала при добавлении воды. Коричневыми вертикальными линиями отмечены потенциалы начала осаждения Cu

Измерения динамической вязкости (η) показали, что среди изученных ГЭР наибольшей вязкостью обладает релайн, а наименьшей – эталайн (Рисунок 11). Добавление солей меди приводит к увеличению вязкости, особенно в случае Cu(II), тогда как добавление воды вызывает резкое снижение вязкости за счёт разрушения сети водородных связей между компонентами ГЭР и экранирования ион-ионных взаимодействий.

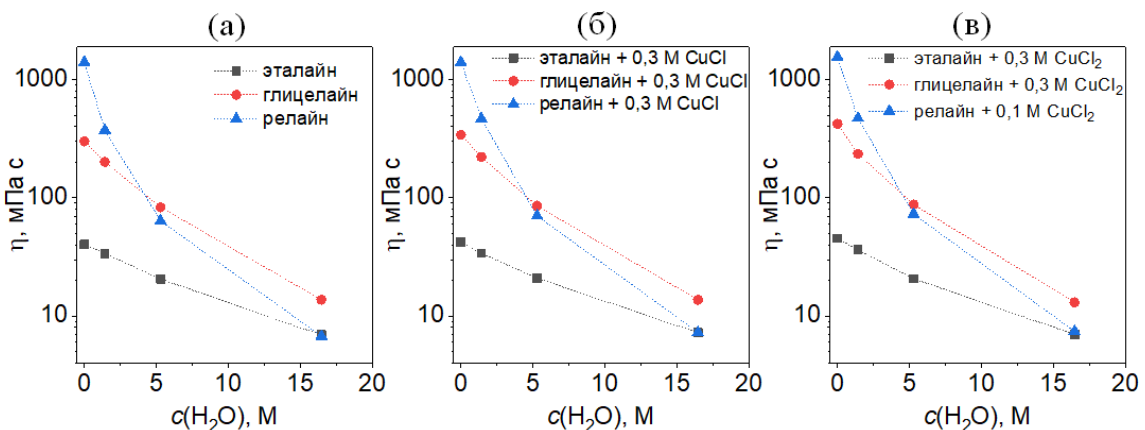


Рисунок 11 – Зависимость динамической вязкости эталайна, глицелайна и релайна (а) в отсутствие и в присутствии (б) ионов Cu(I) и (в) ионов Cu(II) от мольной доли воды

Коэффициенты диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) , D , в ГЭР с различным содержанием воды были независимо определены методами вольтамперометрии и хроноамперометрии с использованием стеклоуглеродного макроэлектрода и углеродного микроэлектрода. Для определения D использовались: уравнения Рэндлса-Шевчика и Коттрелла в случае макроэлектрода и уравнение для полусферической диффузии в случае микроэлектрода. Установлено, что D ионов Cu(I) и Cu(II) возрастают с увеличением содержания воды и обратно коррелируют с вязкостью среды (Рисунок 12). При этом диффузия Cu(II) , как правило, заметно медленнее, чем диффузия Cu(I) . Полученные тренды D хорошо согласуются с наблюдаемыми изменениями скорости электроосаждения меди в смесях ГЭР с водой.

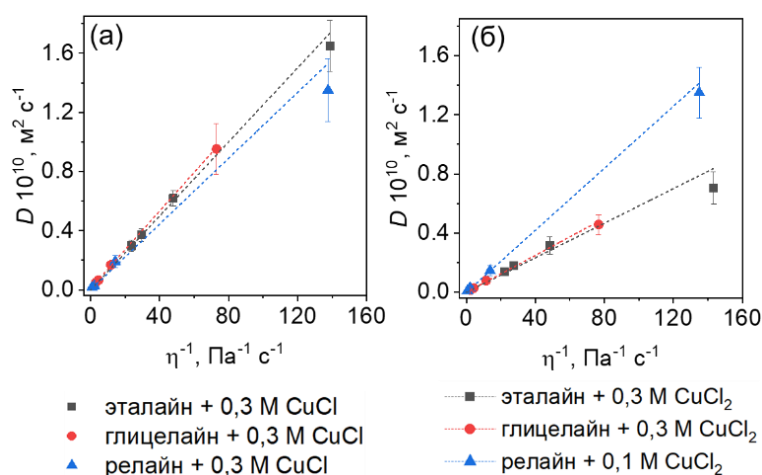


Рисунок 12 – Зависимость скорости диффузии ионов (а) Cu(I) и (б) Cu(II) от текучести растворов при содержании воды 0 М, 1,4 М, 5,3 М и 16,5 М

Анализ экспериментальных данных (D , η) проведен в рамках гидродинамических моделей Стокса–Эйнштейна и Сазерленда (Рисунок 13). Для Cu(I) коэффициент Сазерленда (θ) в эталайне и глицелаине близок к 4 (граничный случай движения сферы с идеальным скольжением). В безводном релайне $\theta < 4$, но с добавлением воды (16,5 М) возрастает до ~ 6 , что свидетельствует о переходе к механизму, описываемому уравнением Стокса–Эйнштейна (движение сферы с идеальным прилипанием). Для Cu(II) в эталайне и глицелаине θ превышает 6, что указывает на заниженные экспериментально определенные значения D и может быть связано с большим зарядом комплексов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (по сравнению с $[\text{CuCl}_2]^-$), усиливающим электростатические взаимодействия ионов Cu(II) с компонентами ГЭР. В безводном релайне для ионов Cu(II) , как и в случае Cu(I) , θ ниже 4. В этих условиях экспериментальные данные указывают на возможный вклад альтернативного механизма диффузии ионов меди. Ранее для описания диффузии в вязких средах была предложена модель, основанная на статистической теории жидкого состояния, согласно которой диффузия частиц обеспечивается наличием многочисленных флуктуационных пустот («дырок») в жидкости. Рассчитанные с помощью этой теории значения средних радиусов дырок оказываются существенно ниже радиусов комплексных ионов Cu(I) и Cu(II) в эталайне и глицелаине, в то время как в релайне при низком содержании воды радиусы дырок и частиц

близки. Таким образом, в случае безводного релайна возможен существенный вклад дырочного механизма диффузии ионов Cu(I) и Cu(II), а при добавлении воды его роль снижается.

Таким образом, в главе установлены взаимосвязи между составом и свойствами ГЭР, массопереносом ионов меди и скоростью электроосаждения, что позволяет глубже понять механизмы электродных процессов в ГЭР и создать основу для целенаправленного управления электроосаждением металлов путём варьирования состава растворителя.

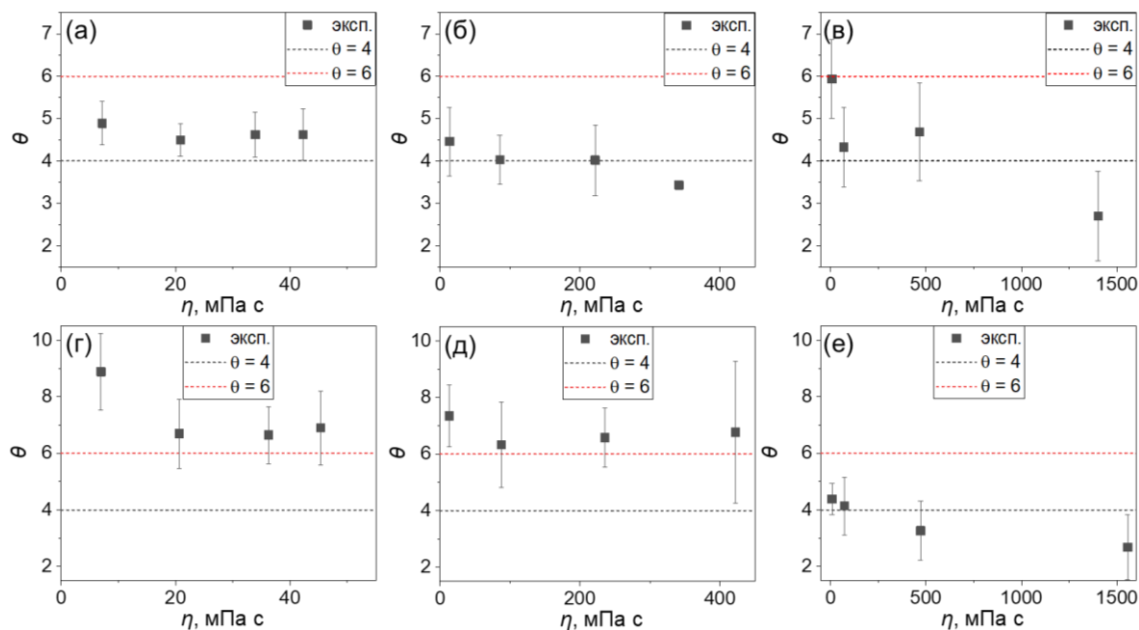


Рисунок 13 – Зависимость коэффициента Сазерленда ($\theta = k_B T / (\pi r \eta D)$), где k_B – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж К $^{-1}$), T – температура (К), r – радиус диффундирующей частицы (м), η – динамическая вязкость (Па с), D – коэффициент диффузии (м 2 с $^{-1}$) от динамической вязкости в растворах (а) эталайн + 0,3 М CuCl, (б) глицелайн + 0,3 М CuCl, (в) релайн + 0,3 М CuCl, (г) эталайн + 0,3 М CuCl $_2$, (д) глицелайн + 0,3 М CuCl $_2$, (е) релайн + 0,1 М CuCl $_2$, содержащих различное количество воды (0 М, 1,4 М, 5,3 М и 16,5 М)

ВЫВОДЫ

1. Выявлены научные основы управления процессами контактного и электрохимического осаждения меди в ГЭР на основе холинхлорида.
2. Показано, что электрохимическая стабильность ГЭР на основе ХХ слабо зависит от природы ДВС (ЭГ, глицерин или мочевины) и главным образом определяется материалом электрода. Наибольшая ширина электрохимического окна зафиксирована на инертном СУ ($\Delta E_{\text{разл}} = \sim 3$ В в эталайне и глицелайне и $\sim 3,6$ В в релайне), тогда как Pt катализирует катодное разложение компонентов ГЭР, снижая $\Delta E_{\text{разл}}$ более чем на 1 В.
3. Установлено, что последовательность равновесных потенциалов комплексных ионов металлов в эталайне (Ni > Cu ~ Co > Sn > Fe > In) отличается от электрохимического ряда

активности в водных средах ($\text{Cu} > \text{Sn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{In} > \text{Fe}$), что обуславливает возможность реакций контактного обмена, термодинамически невозможных в водных растворах.

4. Установлено, что реакция КО Cu на Fe и углеродистой стали в эталайне протекает существенно медленнее, чем в водных сульфатных растворах. Выявлены принципиальные различия в механизме и скорости КО и изменениях морфологии поверхности в зависимости от исходной соли, CuCl или CuCl_2 . На нержавеющей стали КО Cu сильно замедлено как в эталайне, так и в водных растворах вследствие выраженной пассивности поверхности.

5. Показано, что вследствие низкой скорости КО Cu на Fe и сталях в эталайне этот процесс не оказывает влияния на морфологию и адгезию электроосажденной меди: при осаждении в потенциостатическом режиме на Fe и углеродистой стали формируются покрытия с хорошей адгезией, тогда как на нержавеющей стали адгезия покрытий остается слабой из-за оксидного барьерного слоя.

6. Продемонстрирован эффективный способ меднения нержавеющей стали в эталайне: двухимпульсный потенциостатический режим с перемешиванием обеспечивает высокую адгезию покрытий. Добавление воды дополнительно улучшает адгезию и ускоряет осаждение за счет снижения вязкости, что указывает на принципиальную возможность меднения сталей в атмосферных условиях без необходимости создания инертной атмосферы.

7. Проведены количественные оценки влияния природы ДВС (ЭГ, глицерин, мочевины) и содержания воды на вязкость ГЭР, скорость диффузии комплексных ионов Cu(I) и Cu(II) и электроосаждение меди. Добавление воды (до 16,5 М) резко снижает вязкость всех ГЭР за счёт разрушения водородных связей, что приводит к ускорению диффузии и, как следствие, к значительному росту скорости осаждения металла. Морфология осадков эволюционирует от сглаженной в вязких системах к зернистой с четкими гранями кристаллитов в менее вязких смесях ГЭР-вода.

8. Установлено, что диффузия ионов $[\text{CuCl}_2]^-$ в смесях эталайн-вода и глицелайн-вода адекватно описывается частным случаем гидродинамической модели Сазерленда, соответствующим движению частицы с идеальным скольжением. В случае диффузии $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ в эталайне и глицелайне с различным содержанием воды экспериментальные данные выходят за границы применимости модели Сазерленда вследствие специфических взаимодействий между заряженными комплексами Cu(II) и компонентами растворителя. Для релайна обоснован существенный вклад дырочного механизма диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) , особенно в безводных условиях, тогда как при добавлении воды его роль снижается.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в журналах:

1. Филиппов В., Руднев А. Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 48-57.
2. Filippov V. L., Shapagin A. V., Rudnev A. V. Galvanic replacement reaction between an Fe substrate and Cu(I) and Cu(II) ions in a deep eutectic solvent // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – V. 965. – Article No. 118372.
3. Filippov V. L., Rudnev A. V. Electrochemical behaviour of metal ions in ethaline-based solutions: Impact of electrode material // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – V. 974. – Article No. 118761.
4. Filippov V. L., Ponomarev N. I., Shapagin A. V., Kostikova G. V., Rudnev A. V. Immersion and electrochemical deposition of copper on steels in ethaline-based solutions // Electrochimica Acta. – 2025. – V. 525. – Article No. 146112.

Тезисы докладов:

1. V.L. Filippov, M.R. Ehrenburg, A.V. Rudnev. Electrodeposition of Metals from Ethaline-Based Solutions: Effect of Electrode Material // 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry – online, Германия, 12–16 сентября 2022.
2. V.L. Filippov, M.R. Ehrenburg, A.V. Rudnev. Electrodeposition of Cu-Zn Alloy from Ethaline // 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry – online, Германия, 12–16 сентября 2022.
3. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Особенности электроосаждения металлов в глубоких эвтектических растворителях // XVII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2022». Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2022. – С. 150–151.
4. В.Л. Филиппов. Контактное и электрохимическое осаждение меди из растворов на основе глубокого эвтектического растворителя // XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2023». Сборник тезисов докладов. – М.: МГУ. – 2023.
5. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Особенности контактного и электрохимического осаждения меди из растворов на основе эталайна // II Международная научно-практическая конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии». Сборник тезисов докладов. – М.: РХТУ. – 2023. – С. 133–135.
6. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Контактное осаждение меди из растворов на основе эталайна, содержащих CuCl и CuCl_2 // III Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии». Сборник тезисов докладов. – Тмб.: ТГТУ. – 2023. С. 84–86.

7. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Контактное осаждение меди на железе из глубокого эвтектического растворителя // Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2023. С. 346–347.
8. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Формирование медных покрытий в растворах на основе этилалана // XVIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2023». Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2023. – С. 128–129.
9. Н.И. Пономарев, В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Контактное осаждение меди на железе и сталях в растворах на основе этилалана // XXXIV Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Сборник тезисов докладов. – Екб.: УрФУ. – 2024. – С. 271.
10. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Контактное осаждение меди в растворах на основе этилалана // 11-й Международный фрумкинский симпозиум по электрохимии в рамках XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Сборник тезисов докладов. – С.: ФТ «Сириус». – 2024. – С. 146.
11. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Контактное и электрохимическое осаждение меди на железе и сталях в глубоком эвтектическом растворителе // III Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2024. – С. 36.
12. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев. Контактное и электрохимическое осаждение меди на железе и сталях в этилалане // XIX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия– 2025». Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2025. – С. 139–140.
13. В.Л. Филиппов, А.В. Шапагин, Т.В. Голубитченко, А.В. Руднев. Влияние донора водородной связи на электроосаждение меди в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида // IV Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии». Сборник тезисов докладов. – Тмб.: ТГТУ. – 2025. С. 64–66.
14. В.Л. Филиппов, Т.В. Голубитченко, А.В. Руднев. Электроосаждение меди в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида: влияние донора водородной связи и содержания воды // XX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2026». Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2026. – С. 225–226.

Филиппов Вадим Леонидович

Электрохимическое и контактное осаждение меди в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук