

МЕТЕ – 2023

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-технической конференции
«**СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ**»

15–19 мая, 2023 г.

Минск, Республика Беларусь



MATERIALS

International Scientific and Technical Conference
“**MODERN ELECTROCHEMICAL
TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT**”

May 15–19, 2023

Minsk, Republic of Belarus



Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический
университет»

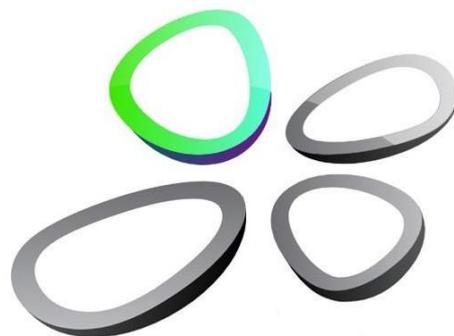


МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-технической конференции

«Современные электрохимические технологии и оборудование – 2023»

15-19 мая 2023 г.
г. Минск, Республика Беларусь



METE - 2023

MATERIALS

International Scientific and Technical Conference

«Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2023»

May 15-19, 2023
Minsk, Republic of Belarus

УДК 621.357.74:005.745(06) ББК 34.663я43

Современные электрохимические технологии и оборудование :
материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–19 мая 2023 г. /
Белорус. гос. технол. ун-т ; отв. за изд. И.В. Войтов. – Минск: БГТУ,
2023. – 272 с. ISBN 978-985-897-111-3.

Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции. В представленных материалах отражены современные технологии нанесения гальванических покрытий, защиты материалов от коррозии, новейшие разработки в области химических источников тока, получении наноструктурных и нано-размерных материалов. В докладах также нашли отражение актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств. Представлены современные подходы по разработке оборудования для проведения электрохимических процессов.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области электрохимических технологий, синтеза новых материалов для химических источников тока, гальванотехники и обработки поверхности, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

Члены редколлегии:

ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов

Почетный ректор, проф., канд. хим. наук

И.М. Жарский

зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.

наук А.А. Черник

ISBN 978-985-897-111-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2023



Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции. В представленных материалах отражены современные технологии нанесения гальванических покрытий и других технологических составляющих процесса, разработки создания нового и модернизации действующего гальванического оборудования, его составных частей, альтернативные процессы нанесения защитных, декоративных и функциональных покрытий. В докладах рассмотрены актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств. Представлены современные подходы по разработке обо-

рудования для проведения электрохимических процессов.

Большое количество докладов на данной конференции посвящено вопросам защиты от коррозии, как в атмосферных условиях, так и под воздействием различных промышленных условий. В материалах нашли отражение актуальные вопросы в области химических источников тока, как литиевых, так и высокотемпературных топливных элементов. Данные научные направления являются сейчас крайне актуальными как в Республике Беларусь, так и в мире.

Новые разработки в области электрохимических процессов и технологий невозможны без наноразмерных и наноструктурированных материалов, обеспечивающих высокие характеристики топливных элементов, систем защиты от коррозии, современных сенсоров, гальванических покрытий. Исследования в данных областях также представлены в сборнике докладов.

Представленные доклады способствуют развитию как фундаментальных, так и прикладных научных исследований в области электрохимических технологий.

Председатель организационного комитета
Международной научно-технической
конференции, ректор БГТУ

И. В. Войтов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ В ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ

В 2022 году подготовлен и издан уникальный «БОЛЬШОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК» в 4-х томах общим объемом 2034 страницы (282.4 уч.-изд.л.). Авторы справочника: И.В. Войтов, А.И. Волков, С.М. Турабджанов (ректор Ташкентского государственного технического университета).

В своей научной и преподавательской работе мы неоднократно сталкиваемся с необходимостью иметь в своем распоряжении многочисленные физико-химические таблицы, включающие современные наиболее достоверные данные. Это определило структуру и содержание справочника, состоящего из **15 разделов**, составленных в табличной форме и включающих сведения по неорганической (свыше 7600 веществ), физической, органической, биологической и аналитической химии.

В справочнике собран материал ведущих научных центров, Web-данные наиболее важных ресурсов в Интернете. Оригинальные работы зарубежных авторов представлены в основном сведениями, опубликованными за последние 20-30 лет. Существенно обобщен обширный материал отечественных ученых и систематизированы сведения, полученные за последние годы мировым химическим сообществом.

В справочнике приведены физические свойства веществ, охарактеризованы их атомные и молекулярные свойства; представлены термодинамические свойства атомов, молекул, ионов, радикалов; указаны константы ионизации кислот и оснований, окислительно-восстановительные потенциалы, термодинамические константы веществ в различных агрегатных состояниях. Справочник содержит сведения, необходимые для безопасной работы с химическими веществами, данные о токсичности и огнеопасности химических реактивов, предельно допустимые концентрации вредных веществ, допустимые уровни радиационного загрязнения продуктов питания и другие актуальные данные. Многочисленные таблицы содержат краткий пояснительный текст и ссылки на наиболее достоверные источники информации

В первом томе приведены основные константы и единицы физико-химических величин, представлена номенклатура химических соединений, атомные и молекулярные свойства веществ. **В шестом**

разделе обобщены сведения о свойствах неорганических веществ. Отдельно представлены физико-химические характеристики соединений редкоземельных элементов, бор- и углеродсодержащих сверхпроводников, фуллеренов, перексидов и надпероксидов, актиноидов, галогенидов урана и тория, ниобатов, нитридов и некоторых новых соединений, синтезированных в последние годы. В материал **шестого раздела** по органической химии включены физические константы важнейших органических соединений и растворителей, даны идентификации соединений по их температурам кипения и плавления. Многочисленные таблицы содержат пояснительный текст и ссылки на наиболее достоверные источники информации. В электронном виде типографией БГТУ в 2023-24 гг. запланировано издание обширного материала по физическим свойствам органических соединений и их термодинамическим константам в виде отдельных томов.

Во втором томе рассмотрены разделы по термодинамическим константам веществ, биохимии и элементоорганическим соединениям. Для удобства пользования физико-химическим справочником сохранена сквозная нумерация глав. **В седьмом разделе** приведены обновленные термодинамические константы более 3500 веществ во всех агрегатных состояниях (газ, жидкость, твердое состояние, состояние водного раствора). Таблицы содержат обновленные значения четырех основных термодинамических свойств веществ при 25 °С: стандартной энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости, стандартной энергии Гиббса для индивидуальных веществ. Для большинства твердых веществ указана конкретная кристаллическая система (сингония). Помимо значений свойств ранее неизученных веществ, в справочник включены и вновь определенные значения исследованных ранее термодинамических свойств. Библиография содержит примерно 350 названий, включая литературу до 2021 года. Даны рекомендованные CODATA (The Committee on Data of Science and Technology) термодинамические характеристики и взаимно согласованные и уточненные величины.

Систематизированы сведения по современным химическим реакциям, которые могут быть полезными инженерно-техническим работникам и специалистам в области металлургии, химии, геологии.

В восьмом разделе второго тома содержится материал по свойствам аминокислот и биоактивных соединений, пиримидиновых и пуриновых оснований, термодинамические и транспортные свойства водных растворов аминокислот. В нём даны характеристики биологически активных природных веществ и фармацевтических ингредиентов.

тов. Рассмотрена структура алкалоидов, их физиологической активности и известные физико-химические свойства. Представлены наиболее распространенные антиоксиданты.

В многочисленных таблицах приведена потребность человека в биологически активных веществах, указана рекомендуемая суточная доза важнейших витаминов для поддержания здоровья человека и указаны нормы минералов и микроэлементов, даны их основные свойства.

Данный раздел справочника содержит описание свойств элементоорганических соединений, в том числе свойства важнейших галогенсиланов и элементоорганосилоксанов, фосфорилированных спиртов, эфиров, кетонов эпоксисоединений. Обстоятельная информация содержится по алкоксидам металлов, представлены физические константы некоторых металлоорганических соединений.

Перед таблицами дана краткая информация по соответствующим величинам и, где необходимо, пояснения при их пользовании. Элементы и их соединения в большинстве таблиц расположены в алфавитном порядке и (или) на основе молекулярных формул. Под каждой таблицей помещен список литературы на сведения, заимствованные из наиболее достоверных источников.

В девятом и десятом разделе («Жидкое и твердое состояния вещества») охарактеризованы свойства веществ в жидком и твердом состояниях. Приведены характеристики водных растворов и расплавов, а также зависимость плотности многих соединений от температуры. Отражены сведения по растворимости неорганических и некоторых органических соединений, указан состав и температура кипения азеотропных растворов, представлены критические параметры веществ.

В настоящем справочнике описаны свойства чистых металлов и твердых сплавов, полупроводниковых материалов и оксидных промышленных стекол, оптических кристаллов и материалов для техники СВД, твердых энергетических материалов и некоторых минералов. В таблицах указан широкий комплекс свойств твердокристаллических материалов (оксидов, карбидов, нитридов, боридов, силицидов).

В 11 разделе третьего тома «Электрохимия» данного тома включает самые обширные из существующих таблицы стандартных потенциалов, включающие многочисленные окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием лантаноидов и актиноидов, оксидов и гидроксидов, а также других твердых фаз. Для соединений элементов всех групп Периодической системы построены диаграммы Латимера.

В нем приведены характеристики промышленного электросинтеза неорганических веществ и процессов переноса в растворах электролитов; представлены химические источники электрической энергии.

Представленный Вашему вниманию одиннадцатый раздел содержит:

- характеристики переносных и термодинамических свойств электролитов;
- обновленные и уточненные данные по электропроводности;
- самые обширные из существующих таблицы стандартных потенциалов, включающие многочисленные окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием лантаноидов и актиноидов, оксидов и гидроксидов, а также других твердых фаз;
- построенные диаграммы Латимера при различных значениях рН для соединений элементов всех групп Периодической системы;
- обновленные термодинамические характеристики сильных электролитов в водном растворе;
- материал по химическим источникам тока и др.

Раздел 12 «Аналитическая химия» содержит сведения необходимые для решения практических задач традиционного химического анализа, является отправным пунктом для всей научной химико-аналитической работы. В нём приведены многочисленные данные по константам ионизации кислот и оснований, важнейшим характеристикам многочисленных комплексных соединений. Обобщены сведения, применяемые при спектрофотометрических методах анализа элементов. Систематизированы литературные данные, посвященные методам разделения и концентрирования – экстракции, флотации, соосаждения на коллекторах-носителях, отгонки, ионного обмена и др. Приведен обзор отдельных классов органических соединений, определяемых методами объемного анализа. Материал справочника содержит многочисленные работы по использованию оксимов, гидроксамовых кислот и их производных в качестве реагентов в неорганической аналитической химии. Данный раздел содержит практические и лабораторные данные, в том числе и медико-биологические, а также вопросы стандартизации и качества выпускаемой продукции.

Представленный в **13-15 разделах** справочный материал включает сведения ведущих научных центров, Web-данные наиболее важных ресурсов в Интернете. Материал, взятый из оригинальных статей и специальной литературы приведен с соответствующими ссылками.

Узловые вопросы минералогии и кристаллографии, основные достижения и пути дальнейшего развития минералогии в России и за рубежом, а также главнейшие проблемы теоретической и практической

минералогии детально изложены в нижеприведенных книгах по минералогии [1,2]; кристаллографии и кристаллохимии [3-9]; рентгеноструктурному анализу [10]; росту и морфологии кристаллов [11].

Материал **4 тома** содержит данные по свойствам химических реагентов и сведения, необходимые для безопасной работы с химическими веществами. В данном справочнике приведен список пищевых Е-добавок, сгруппированных по функциональным классам, указан характер их вредного воздействия. В **13 разделе** приведена обстоятельная информация по физико-химическим свойствам кислотно-основных индикаторов. Включены таблицы по термоэлектрической термометрии, которые служат для калибровки различных типов термопар по новой Международной температурной шкале МТШ-90 (ITS-90).

Сведения по кристаллической структуре почти 17300 соединений представлены в материале **14 раздела** «Кристаллография», где обобщены литературные сведения по структуре соединений лантаноидов и актиноидов, отражена характеристика твердых и тугоплавких материалов, минералов и оптических кристаллов, соединений вольфрама и молибдена, ниобия и тантала. Здесь приведены кристаллохимические характеристики гидридов, фосфидов, пниктидов, кислород- и халькогенсодержащих соединений, фторсодержащих кристаллов и др.

В **разделе 15** «Минералогия» представлены обзорные работы по свойствам и структуре природных объектов, отражающие успехи минералогии и смежных наук за последние годы. Приведены названия почти 4000 минералов. Более 7000 наиболее распространенных минералов охарактеризованы химическим составом и кристаллической структурой. Отличительной особенностью представленных данных является их тематическая направленность рассмотрения на базе термодинамических расчетов и структурных изменений. Особое внимание было уделено химическим соединениям, имитирующим природные объекты. Авторы стремились приспособить термодинамический метод и структурный анализ к решению специальных вопросов в области физической и прикладной химии, геохимии.

Авторы стремились, насколько это возможно, придерживаться определений и символов, рекомендованных Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). В томах систематизированы новейшие номенклатурные правила по неорганическим и органическим соединениям, приведена научная аббревиатура и химические символы, принятые мировым химическим сообществом. Исходя из прагматических соображений, в справочнике приводятся не только систематические, но и несистематические, а также тривиальные названия химических соединений, встречающиеся в отечественной химиче-

1. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии. – М.: Изд-во Книжный дом «Университет», 2008 – 721 с.
2. Булах, А. Г., Кривовичев, В. Г., Золотарёв, А. А. Общая минералогия. – М.: Академия, 2008. – 416 с
3. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.: Изд-во Книжный дом «Университет», 2005. – 520 с.
4. Ворошилов, Ю. В., Павлишин, В. И. Основы кристаллографии и кристаллохимии. – Киев: КНТ, 2011. – 568 с.
5. Лорд, Э.Э., Маккей, А.Л., Ранганатан, С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: Физматлит, 2010. – 264 с.
6. Урусов, В. С., Ерёмин, Н. Н. Кристаллохимия. Краткий курс. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 258 с.
7. Урусов, В. С., Ерёмин, Н. Н. Атомистическое моделирование кристаллических структур минералов, их дефектов и твёрдых растворов. – М.: ГЕОС, 2012. – 428 с
8. Словохотов, Ю. Л. Основы кристаллохимии. – М.: Изд-во Книжный дом «Университет», 2021. – 608 с.
9. Миловский, А. В., Кононов, О. В. Минералогия – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 312 с.
10. Пушаровский, Д. Ю. Рентгенография минералов. – М.: Геоинформмарк, 2000. – 292 с.
11. Синтез минералов: В 3 т. – Александров: ВНИИСИМС, 2000.

ОСНОВНЫЕ ТРЕНДЫ РАЗВИТИЯ СИСТЕМ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ: СОСТОЯНИЕ ДЕЛ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Стремительная скорость энергетического перехода в мире, обусловленная как экологическими аспектами, так и подстёгиваемая бурным развитием портативных электронных систем и транспортных средств, требует разработки новых материалов и принципов накопления электрической энергии. Мировой рынок на глазах демонстрирует экспоненциальный рост систем накопления энергии. По прогнозам аналитиков, за ближайшее десятилетие потребность в Li-ионных аккумуляторах (по запасаемой мощности) увеличиться более чем на порядок. На сегодняшний день активно используются 3 основных портативных системы накопления электроэнергии: свинцово-кислотные аккумуляторы; суперконденсаторы и Li-ионные аккумуляторы. Свинцовые и литиевые аккумуляторы функционируют на принципе окислительно-восстановительных химических реакций, в суперконденсаторах реализуется физический принцип накопления заряда. У каждого типа накопителей есть преимущества и недостатки. На сегодняшний день, Li-ионные системы являются лидерами по основным эксплуатационным характеристикам, не смотря на высокую стоимость технологии и ограниченность сырьевых ресурсов. В НПЦ по материаловедению был разработан новый метод синтеза графеноподобного углерода. Данный метод не имеет аналогов в мире и обеспечивает высокую производительность, экологичность при низкой себестоимости. Как известно, графит – основной материал анода в Li-ионных аккумуляторах, имеет слоистую структуру с малым межслоевым расстоянием. Это и позволяет иону лития проникать в межслоевое пространство анода, поэтому литий, как самый легкий из металлов, и рассматривается сегодня в качестве «рабочего» иона. Наша технология позволяет расщепить слои графита и сформировать графеноподобный углерод с уникальными свойствами.

Возвращаясь к обсуждению Li-ионные накопителей, кроме понятных конкурентных преимуществ требуется подчеркнуть и недостатки:

- Стремительное увеличение стоимости сырья (за последние 3 года стоимость карбоната лития увеличилась более чем в 10 раз).

- Многие месторождения лития уже контролируются «крупными игроками», которые являются практически монополистами в области выпуска коммерческих аккумуляторных систем. Также наблюдается тенденция к ограничению продажи сырья (на законодательном уровне) в пользу выпуска продукции с высокой надбавленной стоимостью (готовая аккумуляторная ячейка).

- Ограниченность содержания лития в земной коре делает этот ресурс ограниченным. Стремительное увеличение количества портативных устройств и стремительная электрификация автомобильного рынка приведет к нехватке лития.

Сегодня весь мир смотрит в сторону «пост-литиевой эпохи» и ищет более дешевые аналоги на основе менее ограниченных ресурсов. В НПЦ по материаловедению предложено использовать натрий-ионную технологию для накопления энергии. Натрий более распространен по сравнению с литием (в 1000 раз) и значительно дешевле (более чем в 30 раз) – что обеспечит удешевление аккумулятора. Принцип работы Na-ионного аккумулятора аналогичен Li-ионному аккумулятору (возможность использования схожего оборудования). В данных исследованиях заложена реализация принципа опережающего, а не догоняющего развития, предложена идея развития пост-литиевой технологии. На первом этапе были разработаны анодные материалы – на основе графеноподобной матрицы. Предложено инновационное решение по исключению дендритообразования металлической фракции на аноде – использование жидкометаллических сплавов Na-K. Основная причина преждевременного выхода из строя аккумуляторов (с возможным воспламенением) – рост дендритов восстановленного металла на аноде – часто встречается при использовании технологий сверхмощных быстрых зарядок и при эксплуатации при низких температурах. Получены экспериментальные образцы анодных материалов с жидкометаллическим Na-K наполнением. Также отметим, что исполнение анодов из потенциал-образующего металла (натрий) позволяет приблизиться к теоретической, максимальной емкости по натрию.

Предварительные результаты, полученные при исследовании катодных и анодных материалов (исследования проводятся отдельно, не в собранной ячейке – для отдельного анализа катодных и анодных процессов и для экономии материалов и времени) указывают на перспективность предложенных подходов. Так, удельная емкость наших катодных материалов (до 120 мАч/г) соответствует известным аналогам для Li-ионных материалов (80-220 мАч/г), в то время как

по анодной емкости соответствует практически лучшим аналогам Li-ионных анодов.

При дальнейшем развитии тематики требуется переходить к масштабированию, но при этом требуется учитывать и технологические риски. Так, при переходе от лабораторной технологии к опытной партии могут появиться технологические и технические проблемы, которые не могут быть обнаружены на уровне НИР. Иными словами, не все то, что продемонстрировало работоспособность на лабораторном уровне может быть эффективно использовано при масштабировании. Для примера можно привести ряд работ, которые демонстрировали значительное увеличение емкости и мощности Li-ионного аккумулятора при добавлении в анодный материал оксида кремния. Однако, при масштабировании и переходе к опытным образцам данное увеличение практически нивелируется, например проблемами разрушения анодного материала за счет значительного расширения кремния при интеркаляции ионов лития в последний. Хотя на лабораторном уровне эта проблема не заметна (объемы и мощности не те). И обратный пример – когда использование не самого перспективного с точки зрения лабораторной технологии, но эффективно масштабируемого материала привело к значительному снижению стоимости аккумулятора – пример состав катодного материала железо-литий фосфат. Таким образом, масштабирование не менее сложная задача по сравнению с НИР.

УДК 620.22; 544.6

В.С. Безбородов¹, С.Г. Михалёнок¹, Н.М. Кузьменок¹, А.А. Черник,¹
В.В. Жилинский,¹ А.В. Пянко¹, И.М. Жарский¹, А. Талеб², В.И. Лапаник³

¹БГТУ, г. Минск, РБ;

²Парижский университет, г. Париж, Франция;

³НИИ ПФП имени А.Н. Севченко, г. Минск, РБ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭЛЕКТРООПТИКЕ

Известно, что управление и контроль технологических процессов, используемых при производстве разнообразных материалов и устройств, осуществляется, как правило, с помощью двух подходов, основанных на варьировании составов систем или варьировании условий получения и обработки конечных продуктов.

Первый метод является традиционным и широко используется для получения материалов и устройств различного целевого назначения. Второй подход, связанный с организацией и упорядочением процессов, представляется более универсальным, активно развивается в последние годы, поскольку позволяет создавать более совершенные материалы и устройства с уникальными свойствами. В этой связи, несомненно, что управление технологическими процессами является важнейшей задачей на пути к созданию новых функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами и разработке новых поколений разнообразных устройств на их основе

Сложные системы при определенных условиях способны реализовать согласованное поведение и конкретный путь развития. Спонтанное формирование новых типов систем и структур, переходы от хаотических (беспорядочных) режимов функционирования к порядку и организованной структуре в неравновесных системах, возникновение новых динамических состояний материи были детально изучены И. Пригожиным – лауреатом Нобелевской премии по химии (1977 г.) «за работы по термодинамике необратимых процессов, особенно за теорию диссипативных структур» [1]. Было показано, что неравновесные термодинамические системы (диссипативные структуры) при определенных условиях, поглощая вещество и энергию из окружающего пространства, могут совершать качественный скачок к упорядочению и самоорганизации.

Одним из подходов к контролю структуры самоорганизующихся систем является управление градиентными полями, определяющими силы притяжения и отталкивания ее элементов, а также, по нашему мнению, использование анизотропных материалов, которые будут способствовать созданию наведенной анизотропии, самоорганизации и

упорядочиванию системы. Фундаментальный фактор анизотропии является определяющим в развитии современного материаловедения и приборостроения, в совершенствовании технологических процессов, используемых в различных сферах промышленного производства.

Опираясь на более чем 45 летний опыт исследований различных типов жидкокристаллических материалов, мы разработали оригинальную *методологию* создания не только жидкокристаллических, анизотропных материалов для разнообразных устройств отображения, включая электрооптические, сенсоров, датчиков, но и изучили перспективы их практического использования в электрохимии, трибологии, медицине, других областях науки и техники.

При этом следует добавить и отметить, что предлагаемые методология, подходы получения новых материалов и анизотропных веществ базируются на закономерностях эволюционного развития природных органических соединений; многочисленных данных, полученных в последние десятилетия при изучении жидких кристаллов и упорядоченных сред; на использовании анизотропии молекул полифункциональных соединений для дизайна новых молекулярных структур (инженерия молекул), пленок, жидких кристаллов [2], мембран, мицелл и т. д.; для создания анизотропных ансамблей молекул и биологических систем.

Экспериментальные факты свидетельствуют, что для успешного и эффективного продолжения данных исследований наиболее целесообразно использовать полифункциональные анизотропные соединения и материалы [3], характеризующиеся простотой получения и доступностью исходных реагентов, высокой ориентационной упорядоченностью молекул, разнообразием свойств и широким спектром практического использования.

Доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации фрагментов молекул различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез соединений с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидроксидных, других функциональных или полярных групп в центральной и терминальных частях молекул. Это позволяет получать анизотропные мономеры, красители, эффективные добавки к смазочным материалам и нанокompозитам, анизотропные поверхностно-активные вещества (АПАВ) и т.д., характеризующиеся высокой упорядоченностью молекул друг относительно друга, что является несомненным отличительным достоинством указанных соединений и позволяет широко использовать их в различных областях науки и техники.

Результаты наших исследований показали, что анизотропные свойства и хорошее упорядочение молекул АПАВ, анизотропных синтетических и природных полимеров дают возможность получения оригинальных высокоупорядоченных композитов, представляющих несомненный практический интерес. Было установлено, что АПАВ позволяют значительно повысить коррозионную стойкость стальных покрытий, благодаря хорошей адсорбции гидрофильных групп на поверхностях и плотным барьерным упорядоченным слоям алкильных фрагментов [4]. Анизотропные ПАВ, полимеры могут также быть успешно использованы для замены различных элементов конструкций, связующих и активных материалов (электролитов) источников тока, устройств накопления и сохранения энергии: конденсаторов, литий-ионных батарей, солнечных панелей и т. д. Ожидается, что использование АПАВ, анизотропных синтетических и природных полимеров в качестве функциональных составляющих и компонентов современных энергетических устройств и систем, дисплеев и устройств отображения информации приведет к новой парадигме развития инновационных материалов. Данное предположение и перспективы широкого использования анизотропных полимеров в различных областях науки и техники опираются на новых подходах к их функционализации, модификации, упорядочению и самоорганизации, а также на синтезе разнообразных функциональных производных, представляющих практический интерес.

Дополнительно, нами в качестве перспективных вариантов создания и формирования структурированных поверхностей и пленок был изучен метод электрохимического анодирования неорганических материалов в присутствии АПАВ. В процессе исследований был разработан способ создания упорядоченных структурированных поверхностей: наносетчатых пленок алюминия, оксидов In_2O_3 и SnO_2 (ITO), поры которых могут иметь различные диаметр, глубину и поверхностный рельеф [5]. Было установлено, что формирование структурированных пленок на указанных поверхностях с диаметром пор 150–200 нм позволяет получать однородную ориентацию молекул анизотропных соединений. Используя данные плёнки в качестве ориентирующих поверхностей, можно достичь улучшения качества ориентации молекул нематических жидких кристаллов, временных и электрооптических параметров жидкокристаллических устройств отображения информации. При этом по сравнению с традиционными методами создания ориентирующих покрытий, электрохимическое анодирование, позволяющее получать различные плёнки с регулярной рельефной поверхностью, является более простым и экономичным методом.

Таким образом, управление процессами самоорганизации и упо-

рядочения систем является важнейшей задачей на пути к созданию новых поколений материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, к формированию функциональных наноматериалов и разработке устройств на их основе. По нашему мнению, очевидным подходом к контролю структуры самоорганизующихся систем является не только управление градиентными полями, определяющими силы притяжения и отталкивания ее элементов, но и использование анизотропных соединений, которые будут способствовать созданию наведенной анизотропии и организации систем.

Несомненно, сотрудничество ученых междисциплинарных областей, таких как химия, физика, инженерия, биотехнология, информатика и экология, исследования свойств анизотропных материалов, изучение взаимосвязи между свойствами и строением молекул открывают новые возможности и перспективные направления создания материалов, высококачественных устройств различного целевого назначения с улучшенными параметрами.

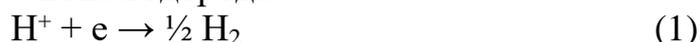
ЛИТЕРАТУРА

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Безбородов В.С. Химия жидкокристаллических материалов / В.С. Безбородов. – Мн.: БГТУ, 2017.– 277 с.
3. Bezborodov V.S., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Lapanik V.I., Sasnouski G.M. Liquid Crystals. v. 42, p.1124-1138 (2015).
4. H. Pianka, S. Falah, S. Zana, V. Bezborodov, S. Mikhalyonok, N. Kuz'menok, A. Chernik, Y. Xue, A. Taleb. Anticorrosion Efficiency of Inhibitor Coatings Based on Ammonium Cation with Different Substituents: The Influence of Wettability and Molecular Structure. Coatings, V. 11(12), P. 1512 (2021)
5. V. Bezborodov, V. Zhyllinski, A. Chernik, N. Bogomazova, I. Zharski, A. Smirnov, A. Stsiapanau, V. Lapanik, S. Mikhalyonok. International Symposium. Digest of technical papers. Eurodisplay 2015. Ghent, Belgium. P26, p. 93 (2015).

ФИЗИКО-ХИМИЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Большое количество публикаций посвящено ингибированию кислотной коррозии железа соединениями различной природы, однако нет оснований полагать, что описанные в литературе экспериментальные факты получили исчерпывающую теоретическую трактовку. Для понимания механизма ингибирования необходимо прежде всего определить закономерности тех процессов, которые лежат в основе кислотной коррозии.

Кислотная коррозия металлов обусловлена протеканием на поверхности двух сопряженных процессов, в ходе которых происходит восстановление окислителя – иона водорода:



и окисление восстановителя – корродирующего металла:



Исследования последних лет показали, что достаточно хорошо изученные реакции (1) и (2) на самом деле имеют особенности, которые ранее не были учтены.

Маркусом было предложено связывать величину энергии активации переноса заряда с энергией реорганизации растворителя [2]:

$$E_a = N_a (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4R'} \right) \quad (3)$$

Здесь N_a – число Авогадро; Δe – переносимый заряд, равный заряду электрона; ε_o и ε_s – оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость; a – радиус иона; R' – расстояние центра иона до поверхности электрода.

Предполагается, что переход протона происходит следующим образом: сначала – классическая реорганизация растворителя, потом – подбарьерный (туннельный) перескок протона. Для частиц, ведущих себя квантовым образом (электроны, протоны), подбарьерный путь наиболее выгоден.

В реакции катодного восстановления водорода (1) принимают участие не ионы водорода, его гидратированные формы, причем степень гидратации протонов, находящихся в плотной части двойного слоя, не определена [1]. Л.И. Кришталик [3] показал, что при переходе от H_3O^+ к H_9O_4^+ энергия реорганизации уменьшается примерно вдвое.

Экспериментально это подтверждается существенным ускорением реакции выделения водорода на галлии из твердого $5,5 \text{ H}_2\text{O} \times \text{HClO}_4$ с замороженными протонными кластерами по сравнению с чистым льдом и жидким раствором HClO_4 такого же состава [4]. Таким образом, при анализе закономерностей катодного выделения водорода необходимо учитывать кооперативную природу деполяризатора – протона не как индивидуальной частицы в виде моно- или дигидрата, а как элемента «протонной» подсистемы кислого электролита [5].

Рассмотрим теперь реакцию (2), т.е. анодное растворение металла. Принятый в литературе способ интерпретации данных по анодному растворению железа после первых работ А.Н. Фрумкина и соотр. [6] заключается в составлении схемы, предусматривающей адсорбцию нуклеофильных частиц N (воды, анионов фона, молекул или ионов ингибиторов) и их участие в стадиях последовательного отрыва одного электрона в каждой электрохимической стадии.



Кинетическое уравнение, с учетом того, что стадии (4) и (5) относятся к атомам металлов на «активных центрах» поверхности и подчиняются закономерностям теории замедленного разряда. Однако детальные исследования реакций электровосстановления ионов металлов и растворения показали, что в акте восстановления (окисления) поверхностного атома металла переноса электронов на межфазной границе не происходит. Поэтому допущение об образовании однозарядных ионов металла по схеме типа (4) в процессе окисления-восстановления не имеет достаточного физико-химического обоснования [1].

Дело в том, что каждый из атомов металла является ион-атомом, передавшим один или несколько электронов в кооперативную электронную подсистему, поэтому при анодной поляризации окисляется не отдельный атом, а снижается плотность электронных состояний на уровне Ферми. С учетом того, что от металлической матрицы наиболее легко отрываются ионы, находящиеся на поверхности металла в полукристаллических положениях (кинках), а время жизни иона в кинке существенно меньше времени адсорбции нуклеофильной частицы (молекулы воды или аниона), Г.В. Халдеевым [7], Р.М. Лазоренко-Маневичем [8,9] было допущено, что эти частицы не принимают участия в элементарных стадиях анодного процесса.

При этом переноса электронов между покидающим поверхность металла ион-атомом не происходит [1]. Собственно разрядом (актом

деполяризации анода как кооперативной системы с принудительно заниженным поляризацией уровнем Ферми) является вхождение в поверхностный слой электролита иона железа уже в состоянии сольватации:



Поэтому, аналогично тому, как термин “замедленный разряд” для находящейся в объеме электролита частицы деполяризатора подразумевает интегральный процесс ее разряда-ионизации, наиболее медленной стадией которого является реорганизация растворителя, деполяризация анодно поляризованного растворяющегося электрода имеет интегральный характер, включая собственно транспорт вещества (и заряда, в случае иона) с его сольватацией/десольватацией (следовательно, и реорганизацией растворителя) в приэлектродной области.

Таким образом, сольватация (гидратация) иона вблизи поверхности электрода является необходимой “краевой стадией” как процесса переноса вещества в объем электролита, так и переноса заряда на межфазной границе. Иначе говоря, поглощение уходящего с поверхности иона растворителем должно представлять собой существенно важную стадию электрохимического растворения, в ряде случаев определяющую ход всего процесса в целом [10]. Следовательно, аналогично перенапряжению электрокристаллизации [11], можно говорить о “перенапряжении сольватации”, с которым, по-видимому, может быть в некоторых случаях отождествлено перенапряжение стадии разряда-ионизации.

Ранее было показано, что ингибиторы кислотной коррозии различной природы – галогенид-ионы, азотсодержащие и серосодержащие соединения, а также «зеленые» ингибиторы различного состава – десорбируются при анодной поляризации в одинаковом интервале потенциалов [12]. Все перечисленные ингибиторы способны адсорбироваться на поверхности металла за счет химических сил, как иодид-ионы, СО и фенилтиомочевина.

С учетом изложенного можно считать, что использование в качестве ингибиторов электронодонорных частиц приводит к тому, что адсорбированные на металле нуклеофильные молекулы (ионы):

- повышают электронную плотность на уровне Ферми, а тем самым снижают поляризацию анода;
- тормозят движение ступеней растворения;
- изменяют подвижность и концентрацию молекул воды в приэлектродном слое;

– способствуют реконструкции поверхностного слоя атомов металла, что приводит к изменению работы выхода и тока обмена.

Таким образом, при обсуждении механизма действия ингибиторов кислотной коррозии целесообразно учитывать физико-химию собственно электрохимических процессов катодного выделения водорода и анодного растворения металла, а также влияние адсорбции нуклеофильных частиц на структуру границы металл-электролит.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gileadi, ECS Transactions, 2006,1, no. 6, P. 3-15. doi 10.1149/1.2214470.
2. Marcus R.A. J. Chem. Phys. 1956. V.24 .no 11. P.966-978. doi:10.1063/1.1742723.
3. Кристаллик Л.И. // Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.
4. Kalman S., Katalin V-P. Magy. Kem. folyor. 1995. V. 101, № 1. P. 31-35.
5. М.А. Плетнев, С.М. Решетников. Защита металлов, 2004, Т.40, №5, С.513-521.
6. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. // Disc. Faraday Soc. 1947. V.1. P.259.
7. Халдеев Г.В. Структурная коррозия металлов. Пермь: Изд-во Пермского ун-та., 473 с.
8. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1998. Т.34. № 9. С.933.
9. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1998. Т.34. № 9. С.939.
10. Давыдов А.Д., Энгельгардт Г.Р. // Электрохимия. 1986. Т. 22. №12. С. 1664.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975. 416 с.
12. Pletnev M.A. Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, 9, no. 3, P. 842–866.

Ф

О

Р

М

И

В

О

В

А

Н

И

В

Н

В деревообработке широко используются резцы фрезерного инструмента из сплава карбида вольфрама WC-Co. Однако полностью соответствовать требованиям современной обработки древесины, связанной с использованием высоких скоростей резания, такие инструменты не могут. В настоящее время достигнуто существенное улучшение характеристик инструментальных материалов путем нанесения модифицированных покрытий с применением различных технологий их осаждения, среди которых одной из основных тенденций является развитие гибридных (комбинированных) технологий [1]. Целью данной работы было сформировать на поверхности ножей фирмы Leitz (Германия) концевой фрезы для деревообработки комбинированные гальвано-ионно-плазменные никель - наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) Ni-ДНА /ZrC покрытия и исследовать их структуру и элементный состав.

ZrC покрытия осаждались методом конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой (КИБ) на установке ВУ-МБС «Булат» на поверхность ножей фрезы по стандартной методике [1]. Затем на поверхности сформированных ZrC пленок были получены химическим способом Ni-ДНА покрытия. Перед осаждением Ni-ДНА покрытий проводилась стандартная подготовка образцов [1]. Химическое осаждение никеля проводили при высокой температуре (96°C) из раствора на основе гипофосфита натрия следующего состава: NiSO₄ · 7H₂O (200,0 г/л), NaCl (20,0 г/л), H₃VO₃ (20,0 г/л), Na₂H₂PO₂ (25,0 г/л) с добавлением шихты ДНА (~1 г/л) марки «УДА-ВК» фирмы ЗАО «Синта» (г. Минск, Беларусь) с последующей термообработкой при температуре 350°C в течение 90 мин.

Фазовый состав синтезированных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku) в Cu-K_α излучении в скользящем режиме под углом 5°. Морфология покрытий и элементный состав образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного спектрального рентгеновского анализа (ЭДС) с использованием электронного микроскопа Hitachi S-4800.

РСА сформированных Ni-ДНА /ZrC покрытий показывает на лиграмме отчетливо наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллографическим отражениям от плоскостей решеток карбида вольфрама

WC и металлического никеля α -Ni. С учетом исследований наноалмазных пленок [2] можно заключить, что интенсивный пик никеля от плоскости (111) содержит при $43,9^\circ$ пик наноалмаза от (111), в то время как пик наноалмаза от (220) при дифракции около $2\theta \sim 75,3^\circ$ перекрывается с пиком WC и Ni (220). Также наблюдается текстура {111} покрытия Ni-ДНА. Наличие широкого галло в области 2θ , равном $40-54^\circ$, как показывает рисунок 1 свидетельствует о достаточной аморфизации сформированного Ni-ДНА слоя, содержащего ДНА и графитоподобную фазу, подтверждая исследования [3]. Таким образом, сформированное Ni-ДНА /ZrC покрытие содержит отдельные фазы ZrC, α -Ni, Ni₃P и Ni-ДНА соединение с аморфной структурой.

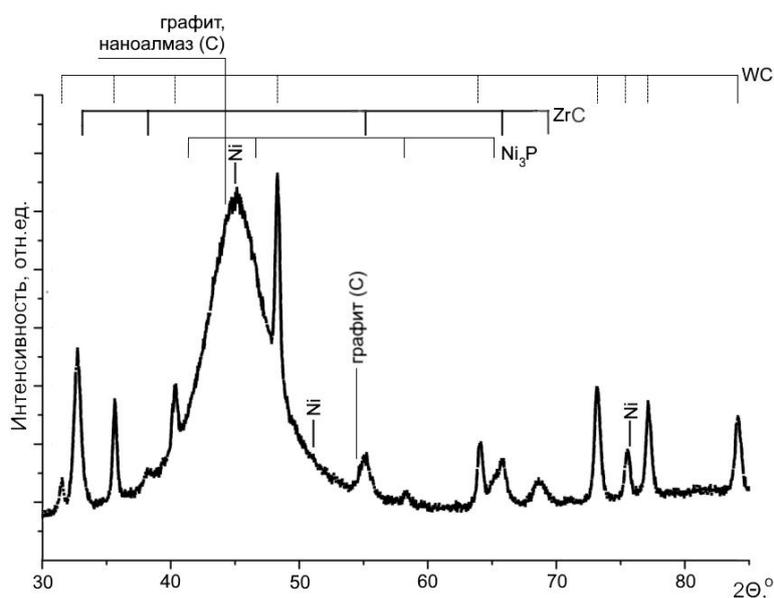


Рисунок 1 – Рентгенограмма Ni-ДНА /ZrC покрытия

Ni-ДНА /ZrC покрытие имеют слоистую столбчатую структуру, состоящую из ионно-плазменного слоя ZrC, который не перемешивается с верхним гальваническим Ni-ДНА слоем и основой (рис. 2). Толщина Ni-ДНА слоя (7,49 мкм) значительно превосходит толщину ZrC (1,49 мкм) слоя Ni-ДНА /ZrC покрытия (рис. 2а). Кроме того, столбчатая структура ZrC слоя отличается от столбчатой структуры Ni-ДНА слоя (рис. 2а, б). Распределение рентгеновского излучения элементов Ni, Zr, W и C (рис. 2в) вдоль линии АВ (рис. 2б) показывает изменение концентрации Ni, Zr, W элементов на границе

слоев, а также незначительное увеличение содержания углерода вблизи поверхности верхнего слоя и заметный рост его концентрации в основе.

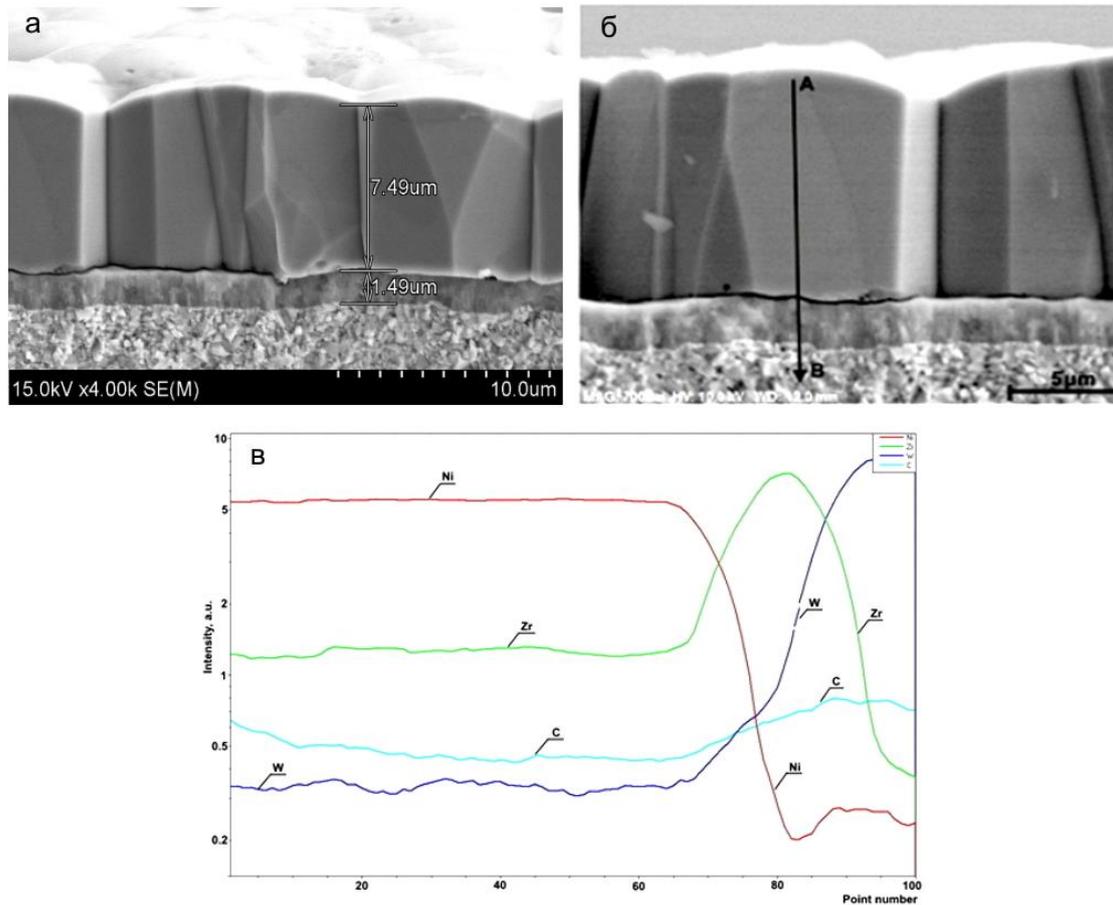


Рисунок 2 – Микроструктура Ni-ДНА /ZrC покрытия: СЭМ-снимок излома ножа с покрытием (а), (б) и распределение рентгеновского излучения элементов (Ni, Zr, W, C) вдоль линии АВ (в)

Поверхность верхнего Ni-ДНА слоя покрытия (рис. 3) имеет характерную структуру в виде глобулярных образований, сформированных, как доказано в исследованиях [4], фосфидом никеля.

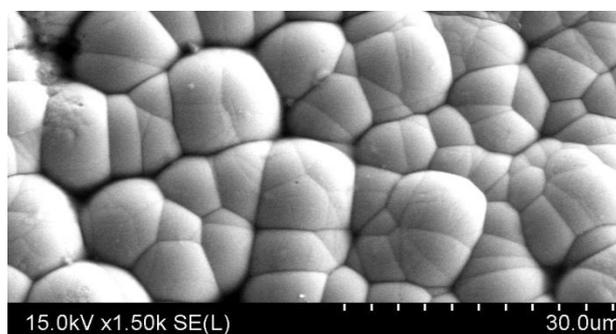
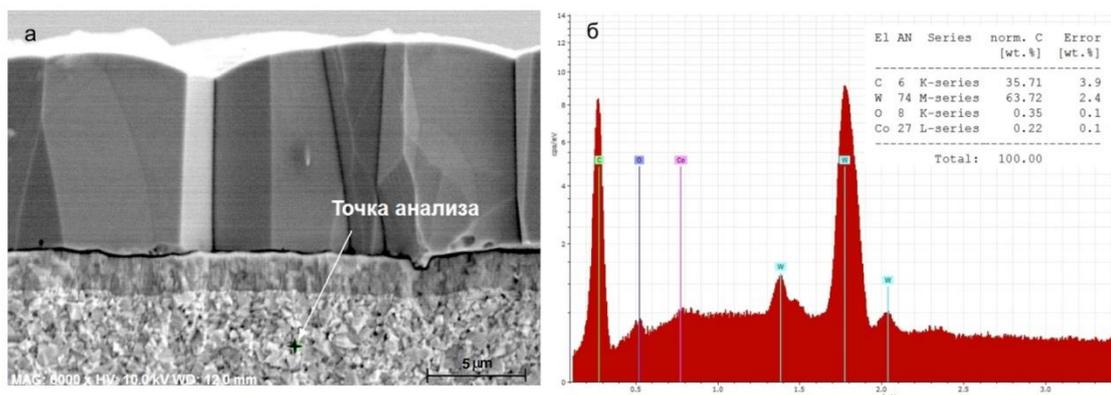


Рисунок 3 – Морфология поверхности Ni-ДНА /ZrC покрытия (Ni₃P) и кластерами наноалмазов

СЭМ-снимки излома образца (рис. 4а) показали мелкокристаллическую структуру ножа фирмы Leitz. Выполненный рентгеноспектральный микроанализ химического состава ножа (рис. 4б) показал наличие в нем $\Sigma 65$ вес.% W и $\Sigma 35$ вес.% C, что соответствует согласно исследованиям [5] содержанию $\Sigma 75$ вес.% W_2C , $\Sigma 15$ вес.% W и $\Sigma 10$ вес.% WC и, следовательно, составу твердого сплава карбида вольфрама W_2C .



**Рисунок 4 - Микроструктура материала основы:
СЭМ-снимок излома ножа с покрытием (а),
ЭДС и элементный состав ножа (б)**

В результате на ножах из твердого сплава W_2C сформированы

С
Л
О
И
С
Т
Ы
Е
К
О
И
Н
Р
О
В
а
Н
Н
Ы
е
П

ЛИТЕРАТУРА

1. Structural and mechanical properties of the ZrC/Ni-nanodiamond coating synthesized by the PVD and electroplating processes for the cutting knives / V. Chayauski [et al.] // JMEP. – 2019. – Vol. 28, no. 3. – P. 1278–1285.
2. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates / X. Shen [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2017. – No. 73. – P. 7–14.
3. Мамаев, В.И. Никелирование / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев / под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – 198 с.
4. Tseluikin, V.N. On the structure and properties of composite electrochemical coatings. A review / V.N. Tseluikin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – Vol. 52, no. 2. – P. 254–266.
5. Гусев, А.И. Упорядочение низшего карбида вольфрама W_2C / А.И. Гусев, А.С. Курлов // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85, вып. 1. – С. 40–45.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Sn-Ni И Sn-Ni-TiO₂

Гальванический сплав олово-никель находит широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря совокупности физико-химических и механических свойств, таких как: высокой коррозионной стойкостью практически во всех агрессивных средах, хорошей адгезией к подложке, декоративностью, паяемостью и твердостью [1].

В последнее время значительное количество исследований посвящено гальваническим покрытиям с антибактериальными и гидрофобными свойствами. Для придания таких свойств широкое распространение получил наноструктурированный диоксид титана [2, 3], который является активным фотокатализатором и способен под воздействием мягкого ультрафиолетового излучения (солнечный свет, UVA лампа) стимулировать химические реакции разложения органических соединений. Благодаря своим высоким фотокаталитическим свойствам диоксид титана в составе композиционных электрохимических покрытий способен расщеплять микроорганизмы, убивать бактерии, плесень и вирусы.

Таким образом, целью работы являлось исследование электрохимических параметров процесса осаждения сплава Sn-Ni и композиционного электрохимического покрытия Sn-Ni-TiO₂, изучение влияния диоксида титана на физико-химические и механические свойства формируемых покрытий.

Для электрохимического осаждения покрытий Sn-Ni и Sn-Ni-TiO₂ использовали фторид-хлоридный электролит [4]. Рабочая плотность тока составляла 1 А/дм², толщина осажденных покрытий достигала 9 мкм. Для исследования электрохимической кинетики использовали жидкостной термостат, поддерживающий температуру электролита в диапазоне 25–70°С и потенциостата Autolab PGSTAT 302N.

Известно, что сплав олово-никель осаждается за счет сближения электродных потенциалов осаждения олова и никеля путем комплексообразования. При этом совместное осаждение ионов Ni²⁺ и Sn²⁺ протекает с эффектом деполяризации (рис. 1)

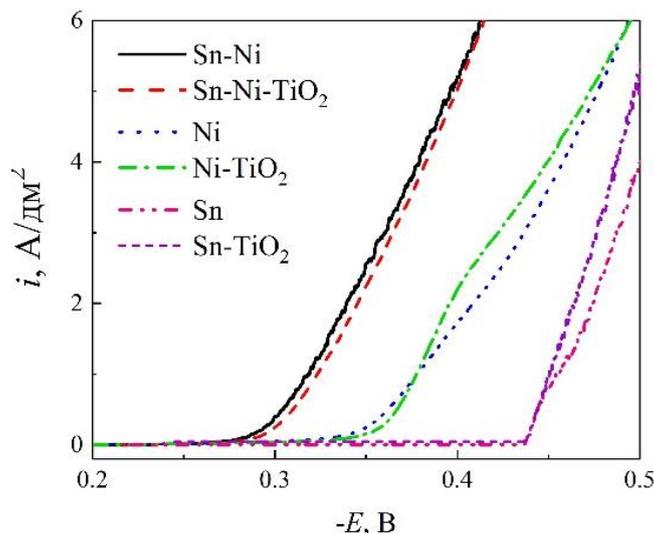


Рисунок 1 – Поляризационные кривые при 70°C процесса осаждения Sn, Ni, Sn–Ni и композиционных покрытий на их основе с 2 г/л TiO₂

Из рисунка 1 установлено, что введение 2 г/л диоксида титана, синтезированного гидротермальным методом, не влияет на ход катодных поляризационных кривых. Установлена зависимость выхода по току осаждения сплава олово-никель от плотности тока (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость выходов по току сплава олово-никель от плотности тока осаждения

$i, \text{A/дм}^2$	Вт (Sn–Ni), %

Установлено, что при повышении плотности тока осаждения сплава происходит линейное снижение выхода по току. Это связано с изменением фазового и элементного состава покрытий. При плотности тока 4 А/дм² соотношение олова и никеля в сплаве практически одинаковое, а при плотности тока 1 А/дм² достигает оптимального соотношения 65 (Sn) : 35 (Ni) масс.%.

Таким образом, при увеличении плотности тока осаждения сплава наблюдается значительное повышение содержания никеля и

при этом происходит ухудшение декоративных свойств покрытий. При оптимальном содержании компонентов в сплаве покрытие осаждается блестяще-серым, а при нарушении – матово-черным.

Установлено, что наиболее оптимальной рабочей плотностью тока осаждения сплава олово-никель является до 1,5 А/дм². При повышении плотности тока происходит изменение фазового и элементного состава покрытий, ухудшаются декоративные свойства. Стоит отметить, что при введении во фторид-хлоридный электролит 2 г/л диоксида титана, синтезированного гидротермальным методом, не происходит изменения хода катодных поляризационных кривых, а также сохраняются все закономерности электроосаждения, что и для сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюкова, Н.М., Липай, М.С., Соколов, В.Г., Исследование сплавов на основе никеля, применяемых в электронном приборостроении, Технические науки: проблемы и перспективы: материалы I Международ. Науч. Конф., Санкт-Петербург: Реноме, 2011. С. 89.

2. Moma J., Baloyi J. Photocatalysts – applications and attributes modified titanium dioxide for photocatalytic applications // London: IntechOpen, 2019. P. 156.

3. Мурашкевич, А.Н., Алисиенок, О.А., Жарский, И.М. Получение и исследование гидрозолей диоксида титана. Свиридовские чтения. 2009. № 5. С. 161.

4. Пянко, А.В., Макарова, И.В., Харитонов, Д.С., Алисиенок, О.А., Черник, А.А., Макеева, И.С. Композиционное покрытие олово–никель–диоксид титана. Неорганические материалы. 2019. Т. 55 (6). С. 609.

О.А. Козадеров, ст. науч. сотр., докт. хим. наук;
Н.В. Соцкая, доц., канд. хим. наук;
Л.В. Юденкова, науч. сотр., канд. хим. наук;
Н.С. Буйлов, науч. сотр., канд. ф.-м. наук;
А.Е. Тинаева, асп.; Е.А. Ильина, магистрант
ВГТУ, г. Воронеж, РФ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ: ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ИХ КОМПОЗИЦИЙ

Электроосаждение меди широко используется для получения функциональных покрытий, в том числе при изготовлении печатных плат, микрочипов и межсоединений в микроэлектронной промышленности. Высокие требования к равномерности, шероховатости поверхности, необходимость заполнения топологических окон с высоким аспектным соотношением обуславливает необходимость тщательного подбора состава электролита. Введение органических добавок (ускорителей, ингибиторов, выравнивателей), адсорбирующихся на поверхности катода, позволяет варьировать кинетику и механизм процесса электроосаждения и, следовательно, изменять структуру, морфологию и свойства образующихся осадков.

Цель работы: с применением электрохимических и физических методов установить характер влияния различных добавок на процесс гальванического меднения и морфологию медного покрытия в зависимости от режима осаждения, природы и концентрации добавки.

Электрохимические исследования проведены в двух сульфатных электролитах с различным соотношением сульфата меди (II) и серной кислоты. Электролит № 1 состава 220 г/л CuSO_4 + 50 г/л H_2SO_4 не агрессивен по отношению к фоторезистам, в нем получают эластичные покрытия с мелкозернистой структурой. Пониженная плотность тока по сравнению с другими электролитами обуславливает его невысокую производительность. Он используется для металлизации печатных плат, имеющих отношение толщины платы к диаметру металлизированных отверстий 2,5 и меньше. Электролит № 2 состава 60 г/л CuSO_4 + 150 г/л H_2SO_4 с повышенным содержанием серной кислоты при уменьшенной концентрации сульфата меди (II) может быть использован для плат с более высоким аспектным соотношением, поскольку характеризуется повышенной рассеивающей способностью. Состав электролитов соответствует требованиям ГОСТ 23770-79 «Платы печатные. Типовые

технологические процессы химической и гальванической металлизации».

В качестве добавок использовали NaCl, а также органические добавки Авангард (А), полиэтиленгликоль (ПЭГ-115) и 2-аминобензотриазол (АБТ). Авангард содержит дисульфидную группу, которая должна способствовать ускорению осаждения меди. Полиэтиленгликоль используется в качестве ингибитора: адсорбируясь на поверхности катода, он образует барьерный слой. АБТ должен выполнять функцию выравнивателя: уменьшать шероховатость поверхности, снижать скорость осаждения меди на выступах, способствуя заполнению металлом микроуглублений.

Для поляризационных измерений при исследовании электроосаждения медных покрытий использовали трехэлектродную ячейку, включающую медный рабочий электрод, платиновый вспомогательный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения. Осаждение проводили с помощью компьютеризированного потенциостата-гальваностата ИРС-Pro L. Потенциостатическое и гальваностатическое осаждение проводили при комнатной температуре. Потенциалы осаждения выбирались на основании потенциодинамических исследований.

На основании проведенных исследований установлено, что добавка Авангард проявляет как ускоряющее, так и ингибирующее действие в зависимости от её концентрации и режимов осаждения. Для сравнительного изучения влияния добавок различной природы на процесс осаждения в электролит вводили также добавки, проявляющие ингибиторные свойства на планарной поверхности (подавители) и на выступах (выравниватели).

Анализ хронопотенциограмм электроосаждения с последовательным введением добавок с разными функциональными свойствами (рис. 1а) показывает, что добавление Авангарда приводит к смещению потенциала осаждения меди в сторону более отрицательных значений по сравнению с раствором, не содержащим добавки. В этом случае он проявляет ингибирующие свойства. Введение хлорида натрия в раствор с Авангардом способствует облагораживанию потенциала осаждения меди, что свидетельствует о проявлении каталитических свойств.

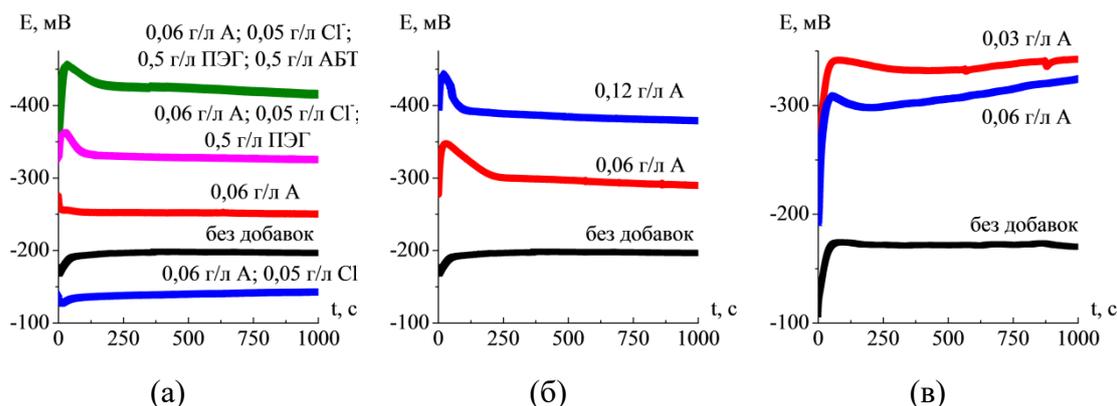


Рисунок 1 – Хронопотенциограммы, полученные при $1,5 \text{ А/дм}^2$
(а) - в электролите № 1 при последовательном добавлении добавок;
(б) - в электролите № 1 с добавками NaCl (0,05 г/л); ПЭГ-115 (0,5 г/л);
АБТ (0,5 г/л), Авангард (0,06 г/л, 0,12 г/л);
(в) – в электролите № 2 с добавками NaCl (0,05 г/л); ПЭГ-115 (0,5 г/л);
АБТ (0,5 г/л), Авангард (0,03 г/л, 0,06 г/л)

Введение добавки ПЭГ-115 приводит к существенному сдвигу потенциала в отрицательную сторону, что свидетельствует о сильных ингибирующих свойствах ПЭГ-115. Наконец, введение АБТ дополнительно разблагораживает потенциал, что подтверждает её ингибирующее действие. В композиции основное воздействие на процесс меднения планарной поверхности оказывают добавки на основе ПЭГ-115 и АБТ. Однако это не снижает роли Авангарда, который предназначен, прежде всего, для ускорения осаждения меди в микроуглублениях, где концентрация ингибирующих добавок за счет диффузионных ограничений должна быть незначительна.

Одновременное введение всех добавок в электролит приводит к смещению потенциала осаждения в отрицательную сторону по сравнению с раствором без добавок (рис. 1б,в). При этом изменение концентрации Авангарда в электролите, содержащем другие добавки, заметно влияет на процесс электроосаждения, несмотря на то, что концентрации его меньше, чем концентрации остальных добавок.

Элементный состав и микрофотографии поверхности медных покрытий, осажденных на медную подложку, были получены на растровом электронном микроскопе JED-2300 Analysis Station JEOL с энергодисперсионной приставкой. По данным элементного анализа образцов медных покрытий содержание Cu составляет 100%.

Методом рентгеновской дифракции (дифрактометр «ДРОН 4.07» с Cu K_{α} -излучением) установлено, что размер кристаллитов синтезированных медных покрытий составляет не менее 100 нм.

Поверхность осадков, полученных в электролитах разного состава без использования органических добавок, обладает зернистой структурой (рис. 2а).

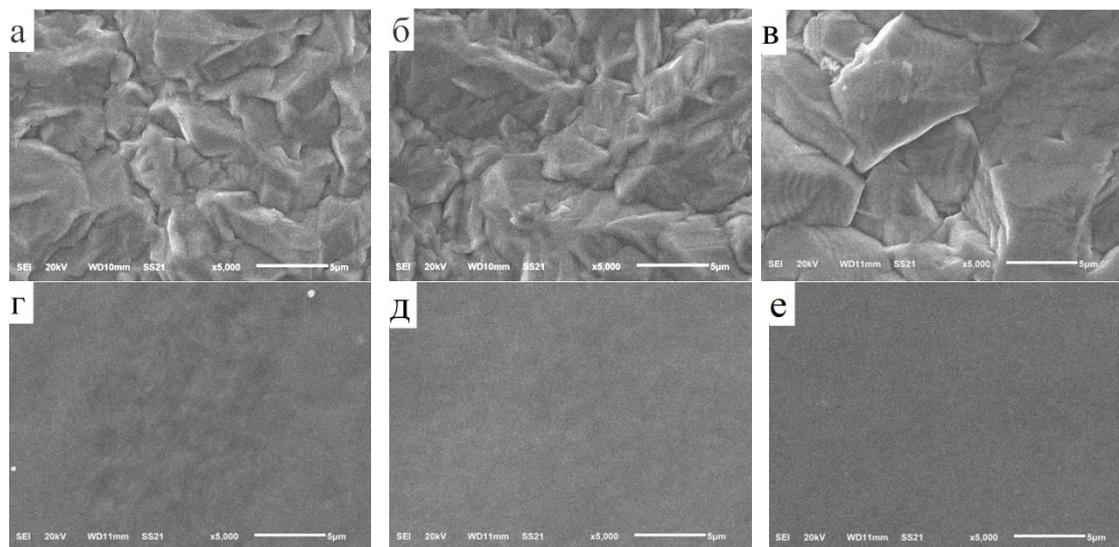


Рисунок 2 – Микрофотографии (x5000) поверхности медных покрытий, полученных в электролите № 1 (а-д) и № 2 (е): (а) - без добавок; (б) - 0,03 г/л Авангард; (в) - 0,06 г/л Авангард, 0,05 г/л NaCl; (г) - 0,12 г/л Авангард, 0,05 г/л NaCl, 0,5 ПЭГ-115; (д) - 0,12 г/л Авангард, 0,05 г/л NaCl, 0,5 ПЭГ-115, 0,5 г/л АБТ; (е) - 0,06 г/л Авангард, 0,05 г/л NaCl, 0,5 ПЭГ-115, 0,5 г/л АБТ

Применение органической добавки Авангард приводит к оформлению зерен в кристаллы с четкими гранями (рис. 2б). С ростом концентрации добавки размер кристаллов увеличивается, при этом процесс оформления и укрупнения зерен зависит от состава электролита. Влияние добавки NaCl проявляется в существенном увеличении размеров кристаллитов с частичным размыванием межзеренных границ (рис. 2в). Органическая добавка ПЭГ-115 существенно сглаживает поверхность медных покрытий, однако на ней наблюдаются неглубокие поры (рис. 2г). Комплексное использование органических добавок Авангард, NaCl, ПЭГ-115 и АБТ в обоих исследуемых электролитах позволяет получить наиболее гладкие бездефектные медные покрытия (рис. 2д,е).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ СПОСОБЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ СЪЕМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ АЭС

Важнейшим фактором устойчивого экономического развития является внедрение новых эффективных технологий, которые позволяют экономить используемые ресурсы и имеют высокие экономические и экологические показатели. К таким технологиям можно отнести и электролитно-плазменную обработку (ЭПО) металлических поверхностей. Исследования, проведенные в научном учреждении «ОИЭЯИ – Сосны» [1, 2], показали, что ЭПО – это перспективный способ дезактивации съемного оборудования АЭС конфигурации любой сложности. Данный способ отвечает всем требованиям, предъявляемым к методам дезактивации оборудования АЭС:

- 1) обеспечивает эффективное удаление радиоактивных загрязнений;
- 2) не вызывает существенной коррозии и разрушения дезактивируемого материала изделий;
- 3) количество радиоактивных отходов минимально;
- 4) способ дезактивации экономичен, безопасен, не приводит к распространению радиоактивных загрязнений, допускает возможность полной автоматизации процесса;
- 5) продолжительность обработки изделия не превышает 5 минут за один этап;
- б) в технологии используются безопасные водные растворы солей умеренной концентрации (в отличие от применяемых в настоящее время на АЭС электрохимических способов дезактивации).

Отработка технологии ЭПО на экспериментальных и опытно-промышленных установках показала, что наличие и устойчивость парогазовой оболочки (ПГО), образующейся вокруг обрабатываемой детали при ЭПО, является необходимым условием для осуществления процесса обработки поверхности. Важнейшими параметрами, определяющими устойчивость ПГО, являются электрические, температурные и гидродинамические условия в приэлектродной зоне (анодом в данной технологии является обрабатываемая деталь, катодом – стенки рабочей ванны с электролитом) и электролите, влияние на которые оказывает

геометрическая форма обрабатываемых поверхностей и способ расположения полируемых деталей в рабочей ванне. Поэтому при разработке технологического регламента [3] дезактивации съемного оборудования методом ЭПО и для внедрения метода в технологический процесс на АЭС необходимо создать инструмент, который позволит предсказать поведение электролита в процессе обработки в зависимости от сложности конфигурации детали и ее ориентации в объеме электролита. В качестве такого инструмента предлагается использовать физико-математическое моделирование процесса ЭПО [4, 5].

Система ЭПО материалов представляет собой сложный физический объект, в котором наблюдаются явления переноса вещества, электрических зарядов и тепловой энергии. Важнейшей особенностью процессов переноса в ЭПО является также наличие сингулярных поверхностей (металл – жидкость, жидкость – ПГО, ПГО – металл), которые служат поверхностями разрыва для одной или более величин (плотности, скорости и т. д.) и являются в общем случае движущимися. Таким образом в системе ЭПО существуют три основных физических поля: электрическое, тепловое и поле концентраций электролита – функционально связанные друг с другом тремя способами:

- 1) через влияние одного поля на физические параметры другого;
- 2) через влияние одного поля на граничные условия другого;
- 3) через создание одним полем источников для другого.

Математическое описание этих полей задается уравнениями математической физики: электрическое поле электролита описывается уравнением Гаусса, когда зависимость плотности тока от напряженности поля считается линейной, а пороговое значение напряженности поля определяется из условия аperiодической неустойчивости Тонкса–Френкеля; для описания движения электролита за счет изменения его плотности используется уравнение Навье–Стокса в приближении Буссинеска; для теплового поля электролита и электродов задается уравнение теплопроводности (закон Фурье); поле концентрации электролита задается уравнением диффузии (второй закон Фика), которые в каждой конкретной задаче должны быть дополнены своими начальными и краевыми условиями. Компьютерная реализация предложенной модели проведена с помощью программного комплекса COMSOL Multiphysics 5.5 [4].

В работе [4] с использованием разработанной модели были проведены расчеты параметров электролита при ЭПО детали в форме конуса при его различных расположениях в рабочей ванне (в случаях, когда ось конуса перпендикулярна и параллельна свободной поверхности

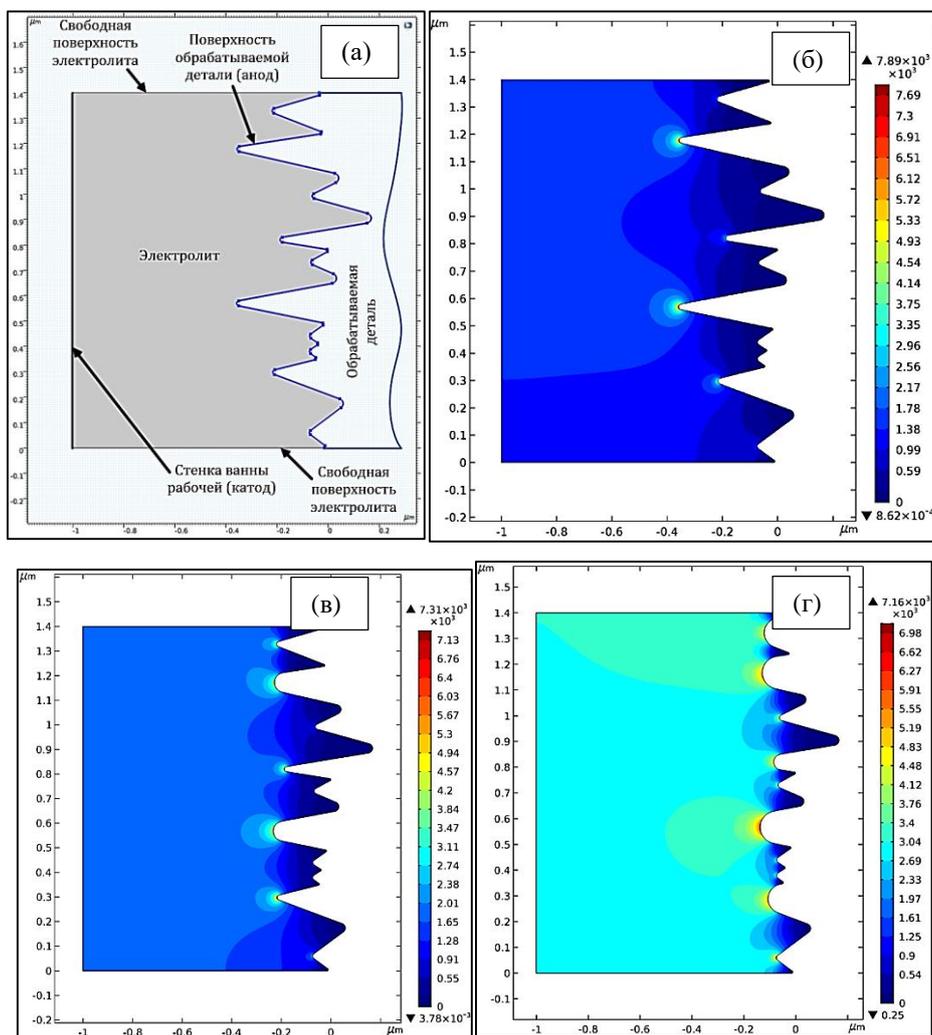
электролита) в двумерном приближении. Результаты расчетов показывают, что при различных расположениях изделия в объеме электролита поля плотности электрического тока в электролите существенно отличаются. Это приводит к образованию принципиально различных гидродинамических потоков электролита в ванне. Данный эффект подтверждается и результатами проведенных экспериментальных исследований. Расположение изделия в форме конуса в рабочей ванне, когда его ось перпендикулярна плоскости свободной поверхности электролита, приводит к тому, что внутренний объем изделия начинает работать как насос: через нижнее основание происходит подъем электролита с нижней части объема ванны, и направляется через верхнее основание к свободной поверхности ванны. Что приводит к выбросу пара и брызг электролита через свободную поверхность, образованию неустойчивой циркуляции электролита во внутреннем объеме конуса, и часто к нарушению процесса полировки вследствие срыва ПГО вокруг обрабатываемой детали. При повороте изделия на 90° данные эффекты не наблюдаются, все гидродинамические потоки электролита стабильны и устойчивы.

В работе [5] проведен расчетный анализ влияния геометрии обрабатываемой детали на процесс ЭПО при одинаковой общей площади обрабатываемой поверхности $0,23 \text{ м}^2$ и сравнение результатов математического моделирования с экспериментальными данными, полученными на опытно-промышленной установке. Анализ показывает, что наибольшие сила потребляемого тока и скорость гидродинамических потоков наблюдаются при полировке трубчатых изделий. Установка торцевых заглушек на эти детали позволяет существенно снизить указанные параметры. Наиболее стабильные параметры электролита наблюдаются при ЭПО листового изделия. Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [5]: различие в абсолютных величинах плотности тока и температуры электролита составляет не более 3%.

В ходе проведения экспериментальных исследований ЭПО было обнаружено, что при обработке деталей потребляемая электрическая энергия с течением времени снижается. Причины данного эффекта до конца еще не изучены, однако существуют две основные теории: 1) во время проведения ЭПО концентраторами напряженности электрического поля являются микровыступы на поверхности полируемого изделия. Совместное воздействие на микровыступы среды электролита и концентрация электрических разрядов приводит к их сглаживанию, и тем самым к перераспределению плотности электрического тока на по-

верхности детали. Данный эффект приводит к общему снижению потребляемой энергии; 2) при увеличении температуры электролита толщина образующейся вокруг поверхности детали ПГО увеличивается, соответственно снижается его коэффициент электропроводности, что также приводит к общему снижению потребляемой энергии при ЭПО.

С помощью разработанной физико-математической модели (модель дополнена уравнением «сглаживания» микровыступов геометрии со скоростью, пропорциональной нормальной плотности тока на поверхности детали) проведен анализа влияния формы шероховатости на плотность электрического тока (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Расчет влияния формы шероховатости на плотность тока при ЭПО:
 а) расчетная область; б) эпюра плотности тока (А/м²) при 0 с расчета; в) 250 с; г) 550 с**

В начальный момент времени максимальная плотность электрического тока наблюдается на вершинах самых высоких микровыступов

поверхности (рисунок 1 (б)), и, как следствие, эти же вершины начинают сглаживаться с максимальной скоростью. С течением времени обработки высота максимальных выступов приближается к высоте более низких неровностей, что приводит к перераспределению плотности электрического тока на всей поверхности детали (значение «пиковых» токов на всех неровностях поверхности практически уравниваются, рисунки 1 (в), (г)) – вследствие чего значение общей максимальной плотности тока в электролите со временем снижается.

Проведенные исследования показывают, что предложенная физико-математическая модель ЭПО и способ ее компьютерной реализации позволяют получить реалистичные выходные данные, которые хорошо согласуются с результатами практических экспериментов, выполненных в научном учреждении «ОИЭЯИ – Сосны» на установках электролитно-плазменной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nagula, P.K. Electropulse method of decontamination of nuclear power plant equipment / P.K. Nagula, D.L. Tretinnikov, O.V. Kalenchukova // J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2015. – Vol. 9. – P. 227–236.
2. Каленчукова О.В. Некоторые особенности физико-химических процессов, протекающих при электролитно-плазменной обработке нержавеющей стали / О.В. Каленчукова, П.К. Нагула, Д.Л. Третинников // Известия Национальной академии наук Беларуси. – 2016. – №3, серия физико-технических наук. – С. 46–52.
3. Nagula P. Technological regulations of application of electrolyte-plasma treatment for surfaces decontamination of NPP removable equipment // J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2020. – Vol. 14. – P. 48–55.
4. Третинников Д.Л. Моделирование процессов при электроплазменной обработке поверхностей нержавеющей стали / Д.Л. Третинников // V International Scientific Conference Material Science «Nonequilibrium phase Transformation». – 2019. – P. 45–48.
5. Tretinnikov D. Physic-mathematical modeling of transport phenomena in electrolytes during metal surface decontamination by electrolyte-plasma treatment // J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2020. – Vol. 14. – P. 56–74.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРО- И ФОТОЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В настоящее время материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности, в том числе в технологиях водородной энергетики. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используются в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах и электролизерах. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных на оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Наноструктурированные олово и оксиды олова, оксиды железа известны как эффективные катализаторы окисления и элементы сенсоров. Оксиды титана, железа и цинка проявляют отличные фото- и фотоэлектрокаталитические свойства.

Для получения материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», так и многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т. д.). Электрохимические подходы, в том числе нестационарный электролиз, также используются для синтеза наноструктурированных материалов.

Разработанный в ЮРГТУ(НПИ) метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных или нейтральных растворах под действием переменного импульсного тока. В этих условиях многие переходные металлы разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла, благородные металлы диспергируются с образованием наночастиц металла. Такой подход к синтезу наноструктур характеризуется простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимо-

сти использования поверхностно-активных веществ с целью предотвращения агломерации активных частиц.

В докладе будут рассмотрены основные принципы и механизмы формирования наночастиц металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, их сплавы), наночастиц оксидов металлов (на примере оксидов Sn, Ni, Zn, Cu, Fe, Ti) в условиях нестационарного электролиза. На основе полученных данных о механизмах формирования частиц и данных о влиянии основных параметров процесса на их структурные и функциональные характеристики предложены методики синтеза соответствующих материалов и показаны перспективы их использования в технологиях водородной энергетики [1-5].

*Работа выполнена в рамках стратегического проекта
«Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ)
при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»*

ЛИТЕРАТУРА

1. Ulyankina, A., Leontyev, I., Maslova, O., Allix, M., Rakhmatullin, A., Nevzorova, N., Valeev, R., Yalovega, G., Smirnova, N. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018. V. 73. N. 111
2. Alexandra B. Kuriganova, Igor N. Leontyev, Marina V. Avramenko, Nikita A. Faddeev and Nina V. Smirnova, Graphene structures prepared via pulse alternating current technique // *Mendeleev Commun.* (32) 2022, 308–310.
3. T. Molodtsova, M. Gorshenkov, E. Kolesnikov, I. Leontyev, V. Kaichev, D. Zhigunov, N. Faddeev, A. Kuriganova, N. Smirnova Fabrication of nano-In₂O₃ phase junction by pulse alternating current synthesis for enhanced photoelectrochemical performance: Unravelling the role of synthetic conditions // *Ceramics International*, 49 (2023) 10986-10992.
4. Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kubrin, S., ...Ulyankina, A., Smirnova, N. One-step access to bifunctional γ -Fe₂O₃/ δ -FeOOH electrocatalyst for oxygen reduction reaction and acetaminophen sensing // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 140 (2022) 104569
5. Faddeev, N.A., Kuriganova, A.B., Leont'ev, I.N., Smirnova, N.V. Palladium-Based Electroactive Materials for Environmental Catalysis // *Doklady Physical Chemistry* 507 (2022) 139–146

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК SnS_x ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Среди новых технологических подходов к производству электронных устройств значимую позицию занимают электрохимические процессы такие, как традиционное катодное осаждение, анодное растворение, анодное окисление, а также многостадийные технологии с чередованием этапов анодной и катодной поляризации обрабатываемого объекта. Эти процессы используются для получения закономерно микро- и нанопорядоченных пористых полупроводников и диэлектриков, для прецизионного открытого и трафаретного удаления материалов, для создания мембран и трехмерных конструкций, для синтеза металлических нанобъектов различной мерности (наностержней, нанопленок, нанокластеров), а также для зондовой нанолитографии. На базе электрохимических процессов внедрены такие эффективные промышленные процессы, как LIGA, FIPOS и другие.

Разработка научно-технических основ технологии изготовления оптоэлектронных устройств на основе актуальных фотоактивных пленочных гетероструктур структур включает изучение процессов формирования функциональных пленочные или сегментных элементов на основе полупроводниковых оксидов и халькогенидов таких металлов, как Zn, Cd, Sn, и других.

В качестве перспективного материала для фотовольтаических устройств изучается моносulfид олова SnS, который характеризуется слоистой кристаллической структурой, атомные слои которой связаны только силами Ван-дер-Ваальса. Указанные особенности электронной структуры позволяют использовать SnS для создания объемных и пленочных гетеропереходов [1]. В таком случае пленки SnS должны обладать достаточно высоким коэффициентом поглощения в видимом диапазоне оптического спектра на уровне не менее 10^3 см^{-1} , а также характеризоваться достаточно низким поверхностным электросопротивлением на уровне не более $10^4 \text{ Ом}/\square$. Для использования таких пленок в составе фотовольтаических гетероструктур, например, ZnS/SnS, CdS/SnS или ZnO/SnS, важно обеспечить значение ширины запрещенной зоны для пленки поглощающего узкозонного слоя SnS в диапазоне от 1 до 1,5 эВ.

Целью данных исследований являлось электроосаждение и изучение свойств светопоглощающих пленок моносульфида олова толщиной от 200 до 500 нм с пониженным электросопротивлением.

В наших исследованиях проводились эксперименты по формированию пленок на планарных подложках в виде стеклопластин со слоем ИТО ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$) толщиной 50–150 нм, полученных на научно-производственном унитарном предприятии «Дисплей» (г. Минск). Электроосаждение пленок SnS_x осуществлялось в импульсном потенциостатическом режиме с использованием комплексного электролита при концентрации компонентов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,03 моль/л, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 моль/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 0,06 моль/л и $\text{pH} = 1,5$ – $2,2$. Потенциал осаждения составлял величину порядка $-1,0$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Продолжительность импульса поляризации составляла 15 с, а выдержки при потенциале разомкнутой цепи – 5 с. Количество циклов поляризации при импульсном электроосаждении составляло от 120 до 150 в зависимости от омического состояния подложки ИТО/стекло.

Фазовый состав сформированных микроразмерных пленок определяли с помощью рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия). Микрофотографии поверхности и сколов образцов, а также данные рентгеновского микроанализа были получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 и анализатора Quantex, которые обеспечивают разрешение до 1 нм, погрешность содержания элементов 0,1 ат. % при ускоряющем напряжении 30 кВ.

При электроосаждении были получены полупрозрачные и непрозрачные пленки, цвет которых варьировался от светло-серого до серо-черного. Существенное различие толщины пленок связано с различным омическим состоянием использованных подложек, которое в свою очередь определяется двумя основными факторами, а именно, практически линейно обратно зависит от толщины электропроводящего слоя ИТО на поверхности стекла и нелинейно прямо зависит от содержания олова в оксиде In_2O_3 .

В наших экспериментах более низкоомные подложки с поверхностным электросопротивлением менее 50 Ом/□ помечены ИТО1, а более высокоомные – ИТО2 и ИТО3 (таблица). Для подложек первого типа получены непрозрачные сульфидные пленки толщиной свыше 400 нм (рисунок а, б), которые характеризовались формированием глобулярной структуры с субмикронным размером структурных элементов. На

поверхности более высокоомных пленок ITO2 (рисунок *в, з*) осаждались более мелкозернистые сульфидные пленки толщиной порядка 200 нм, кроме образца 2 (таблица).

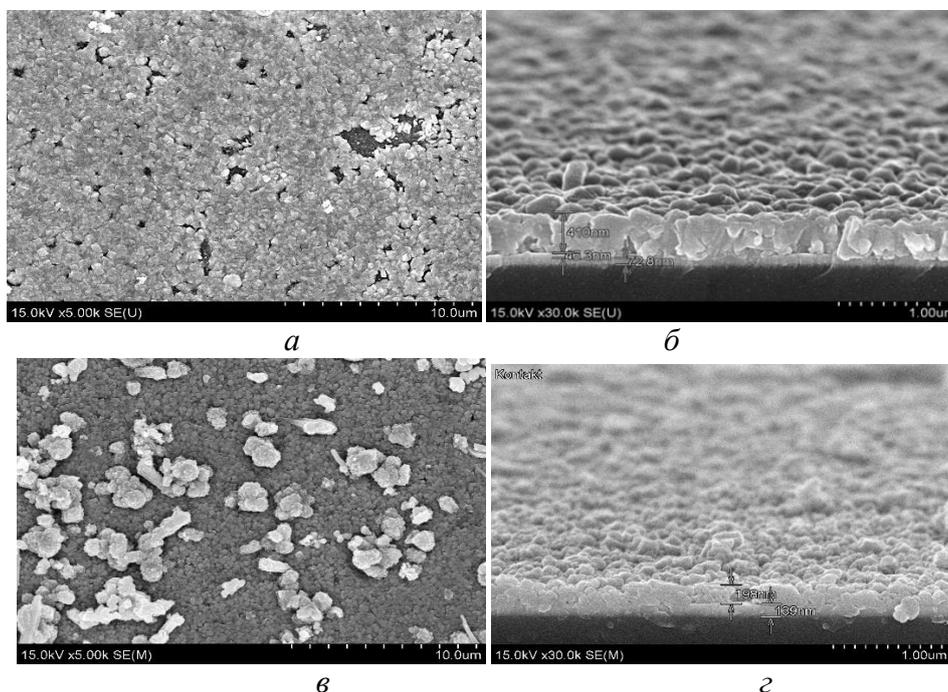


Рисунок – Электронномикроскопические изображения поверхности (*а, в*) и скола (*б, з*) образцов (1)120SnS_x/ITO1 (*а, б*) и (5)120SnS_x/ITO3 (*в, з*)

Кроме того, следует отметить, что на поверхности пленок идентифицировалось образование гетерофазных светлых включений, представляющих собой предположительно частицы элементарной серы. Такой эффект характерен для электроосажденных пленок SnS [2] и, скорее всего, обусловлен протеканием процессов гидролиза тиосульфат-иона в объеме электролита, при котором элементарная сера является продуктом разложения образующейся при гидролизе тиосерной кислоты.



Повышенное содержание указанных включений серы наблюдалось в случае пленок SnS пониженной толщины (рисунок *в*). Это вероятно обусловлено тем, что при пониженной скорости электроосаждения пленок SnS (таблица) вероятность включения и укрупнения частиц элементарной серы на высокоомной поверхности повышается.

Данные рентгенофазового анализа подтвердили образование на поверхности подложек однофазных пленок орторомбического SnS с преимущественной ориентацией кристаллитов (111).

Таблица – Структурно–химические характеристики электроосажденных пленок SnS_x

Но- мер об- раз- ца	Обозначение образца	Электросо- противле- ние пленки ITO, Ом/□	Толщина пленки, нм	Содер-жа- ние основ- ных эле- ментов, ат. %		Хими- ческий состав	Ско- рость осаж-де- ния, нм/мин
				Sn	S		
1	120SnS _x /ITO1*	38	410	22,8	21,4	SnS _{0,94}	10
2	150SnS _x /ITO1	43	423	24,2	21,3	SnS _{0,88}	8
3	120SnS _x /ITO2	51	268	13,8	17,5	SnS _{1,27}	7
4	150SnS _x /ITO2	59	214	6,3	10,0	SnS _{1,58}	4
5	120SnS _x /ITO3	67	198	6,3	9,2	SnS _{1,46}	5
6	150SnS _x /ITO3	71	143	1,3	2,2	SnS _{1,67}	3

* номер указывает на омическое состояние пленки ITO

Вместе с тем, данные EDX-анализа (таблица) указывают на существенные отклонения стехиометрического соотношения Sn:S в исследованных образцах (таблица). В целом этот результат согласуется с повышенной шириной области гомогенности, характерной для полупроводников класса A^{IV}B^{VI}. Измерения поверхностного электросопротивления пленок SnS_x показали, что с уменьшением их толщины монотонно увеличивается поверхностное электросопротивление от 200 до 800 кОм/□. Для непрозрачных пленок коэффициент оптического поглощения достигал значений $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, показано, что при импульсном электрохимическом осаждении субмикронных пленок SnS_x на подложках ITO/стекло для получения стехиометричных моносльфидов SnS_x, где $x \approx 1$, с толщиной более 400 нм при интегральной линейной скорости осаждения порядка 10 нм/мин необходимо использовать подложки ITO/стекло с поверхностным электросопротивлением не более 50 Ом/□. При этом пленки характеризовались удовлетворительными оптическими свойствами, но повышенным электросопротивлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber / R.E. Banai, M.W. Horn, J.R.S. Brownson // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2016. – Vol. 150. – P. 112–129.
2. Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications / B.Ghosh [et al.] // Applied Surface Science. – 2010. – № 256. – P.4328–4333.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПРОВОДОВ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ И ТЕЛЛУРА

Сурьма и теллур являются материалами с ярко выраженными термоэлектрическими свойствами [1, 2]. В последние десятилетия активно исследуются методы создания наноструктурированных термоэлектрических материалов. Исследования показывают, что ограничение размеров наноструктур до значений меньше длины свободного пробега фононов, ведет к уменьшению теплопроводности [3]. Использование диэлектрических матриц с низкой теплопроводностью в качестве темплейтов для заполнения термоэлектриком, таких как пористый анодный оксид алюминия [4], может усилить этот эффект, при этом сохранить электропроводность материала, тем самым увеличить добротность термоэлектрика [5]. В данной работе представлены методы электрохимического синтеза и исследования наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе соединений сурьмы и теллура в пористом анодном оксиде алюминия.

Формирование темплейта проводили методом двухстадийного анодирования алюминиевой фольги марки А999 в 0.3 М растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме 40 В с записью хроноамперограмм (рис. 1). На первой стадии анодирование проводили на глубину 5.5 мкм. Далее удаляли дефектный поверхностный оксидный слой в селективном травителе на основе оксида хрома и ортофосфорной кислоты. На второй стадии анодирование проводили в двухсторонней Н-образной электрохимической ячейке в электрохимических условиях идентичных анодированию первой стадии с контролем тока при помощи мультиметра Keysight 34401a. Анодирование проводили на глубину 24.3 мкм алюминия, что, с учетом коэффициента объемного роста алюминия для таких электрохимических условий равному 1.4 ± 0.02 , позволило получить пористую мембрану толщиной 34 ± 0.5 мкм.

В полученных мембранах далее удаляли барьерный оксидный слой в 10% растворе H_3PO_4 при температуре 33 °С в течение 30 минут и наносили методом магнетронного напыления на лицевую сторону пленку меди толщиной 500 нм, необходимую для последующего электрохимического осаждения на нее через поры АОА сурьмы и теллура.

Осаждение сурьмы проводили из раствора 0.16 М SbCl_3 0.8 М винной кислоты при постоянной плотности катодного тока 12 mA/cm^2 . Плотности тока указаны с учетом пористости образца и реальной площади медного катода под порами.

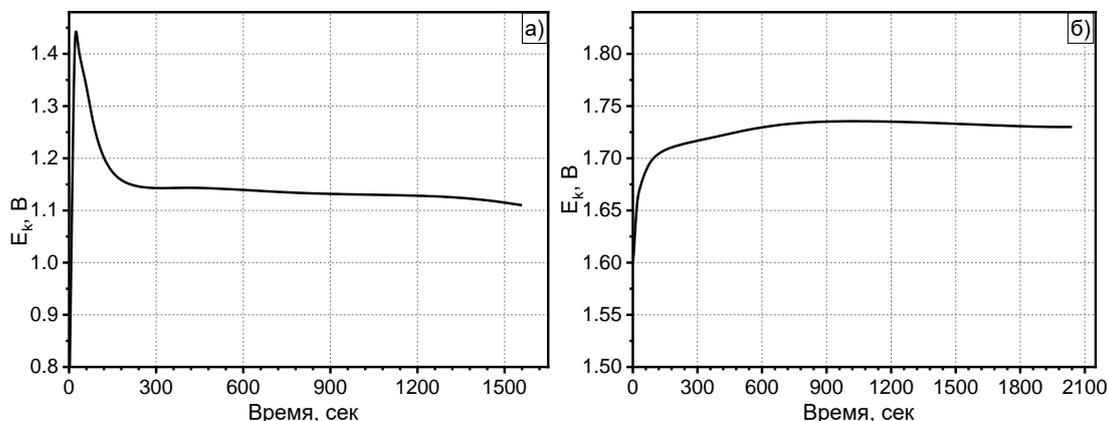


Рисунок 1 – Хроновольтограммы электрохимического осаждения сурьмы на медный подслоя (а) и теллура на сформированные нанопроводники сурьмы (б)

В первые секунды осаждения наблюдался резкий рост потенциала осаждения при постоянной катодной плотности (рис. 1, а). Это обусловлено обеднением ионами сурьмы электролита в объеме пор в первые секунды. Далее катодный потенциал снижался и выходил на стационарное значение 1.15 ± 0.02 В, что объясняется выравниванием концентрации ионов сурьмы в электролите в объеме пор вследствие дрейфа под действием электрического поля. Процесс осаждения сурьмы останавливали, когда оценочная длина сформированных нанопроводов составляла 20 ± 1 мкм.

Далее, на сурьму проводили осаждение теллура из водного раствора 0.126 М NaOH и 0.063 М TeO_2 , $\text{pH} = 10$, при плотности тока 14.35 mA/cm^2 в течение 34 минут (рис. 1, б) с расчетом на рост нанопроводов длиной 15.5 мкм.

Исследована морфология и состав сформированных структур. СЭМ изображения пористой мембраны с осажденными нанопроводами (рис. 2) показали высокую степень заполняемости мембраны, однако высота нанопроводов составила 19.4 мкм и значительно отличалась от расчетной. Было проведено исследование методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, для определения состава и границ залегания слоев теллура и сурьмы.

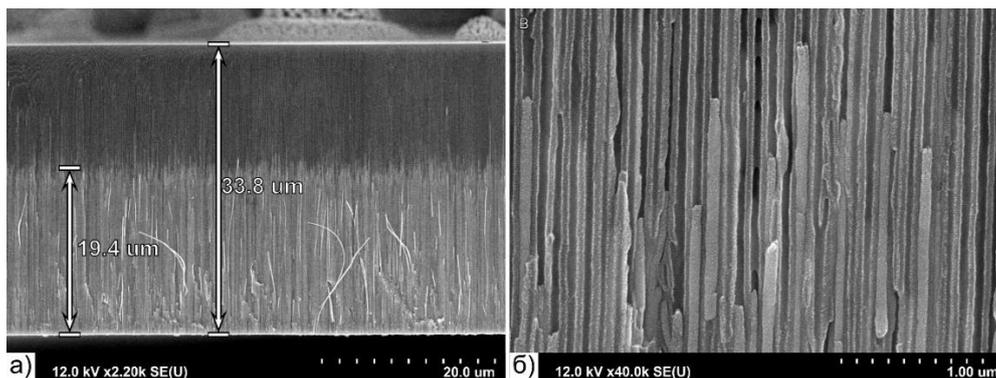


Рисунок 2 – СЭМ изображения нанопроводников сурьмы и теллура в пористой матрице анодного оксида алюминия

Анализ спектров электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и маппинг распределения элементов по образцу показал, что несмотря на последовательное электрохимическое осаждение сурьмы и теллура, теллур обнаружился по всей длине нанопроводов (рис. 3, г, д).

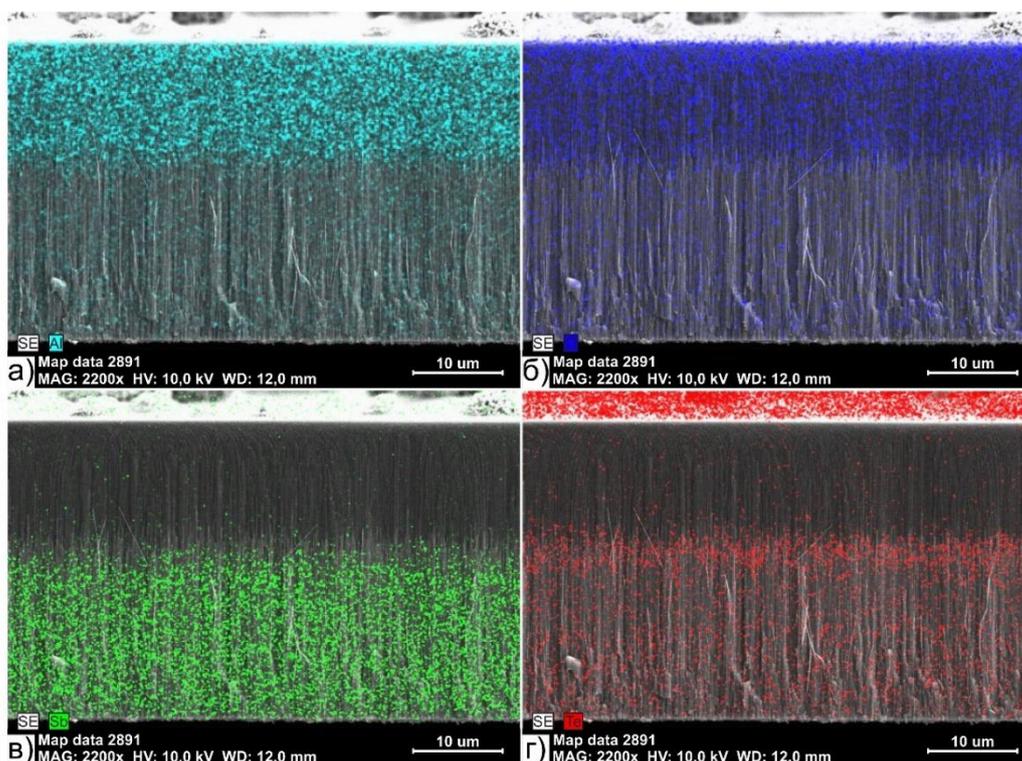


Рисунок 3 – Рентгеноспектральный микроанализ образца пористого анодного оксида алюминия с нанопроводниками сурьмы и теллура. Маппинг (а) алюминия, (б) кислорода, (в) сурьмы, (г) теллура

На рисунке 4 представлено распределение осажденных элементов по глубине матрицы АОА, на котором наблюдается увеличение относительной концентрации теллура на верхней границе нанопроводов,

незначительное снижение концентрации теллура по мере их углубления и постепенное выравнивание до определенного значения по всей протяженности нанопровода. Это явление можно объяснить подтравом стенок пористого оксида в щелочной среде электролита для осаждения теллура, дальнейшей миграцией ионов теллура под действием электрического поля в образовавшихся пустотах между стенками пор и нанопроводами сурьмы вплоть до основания пор и заполнением этих пустот теллуrom.

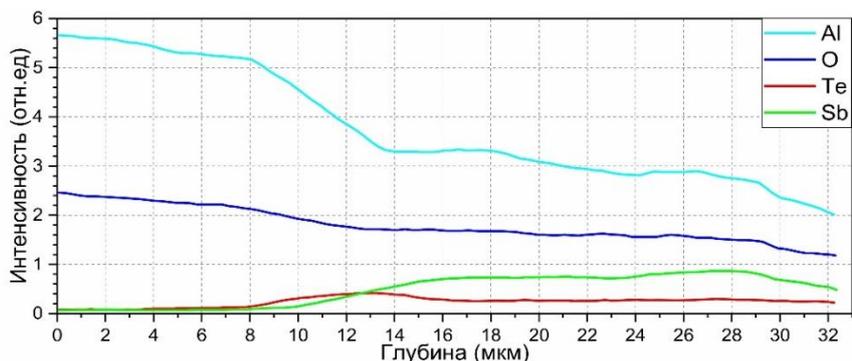


Рисунок 4 – Распределения элементов по глубине матрицы АОА

Полученные нанопровода представляют особый интерес и требуют дальнейшего исследования их термоэлектрических свойств, так как композитные термоэлектрические наноструктуры на основе теллура и сурьмы очень перспективны с точки зрения эффективности преобразования тепла в электрическую энергию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Park K. et al. Electrochemical deposition of thermoelectric Sb_xTe_y thin films and nanowires //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Т. 485. – №. 1-2. – С. 362-366.
2. Wang X. Y. et al. Thermoelectric performance of Sb_2Te_3 -based alloys is improved by introducing PN junctions //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – Т. 10. – №. 27. – С. 23277-23284.
3. Wingert M.C., Chen Z.C.Y., Dechaumphai E., Moon J., Kim J.H., Xiang J., Chen R. Thermal conductivity of Ge and Ge–Si core–shell nanowires in the phonon confinement regime. Nano Letters, 11(12), 2011, pp. 5507–5513.
4. Lee J. et al. Thermal conductivity of anodized aluminum oxide layer: The effect of electrolyte and temperature //Materials Chemistry and Physics. – 2013. – Т. 141. – №. 2-3. – С. 680-685.

5. Chasmar R. P., Stratton R. The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators // International journal of electronics. – 1959. – T. 7. – №. 1. – C. 52-72.

А.Н. Мурашкевич¹, А. О. Кравченко¹,
О. В. Федорова², А. И. Максимовских², Е.С. Филатова²

¹ БГТУ, г. Минск, РБ;

² ИОС имени И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ Si-Ti И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КРАУН-ЭФИРОВ В ПРОЦЕССАХ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Органо-неорганические гибриды в настоящее время привлекают большое внимание исследователей для создания новых функциональных материалов. Активно исследуется включение органических красителей в микро- или мезопористые материалы, такие как цеолит, мезопористый диоксид кремния МСМ–41 и глинистые минералы. Полученные материалы могут проявлять уникальные физико-химические свойства и, как ожидается, будут использоваться в качестве адсорбентов, катализаторов, материалов для фотовольтаики.

Высокая стоимость бензо-краун-эфиров (КЭ) стимулировала разработку методов снижения их потерь в процессах адсорбции путем иммобилизации на полимерную органическую или минеральную подложку. В качестве таковой перспективны смешанные оксиды Si-Ti, Si-Zr, полученные золь-гель методом. Последний предоставляет уникальную возможность введения макроциклического эндорецептора на ранних стадиях золь-гель превращений в системе оксидов, что может положительно влиять на прочность связывания краун-эфиров с неорганической матрицей.

Получение материалов с ионными отпечатками является популярным направлением в области синтеза селективных сорбентов катионов металлов «ion-imprinted adsorbent». Для создания ионного отпечатка в процесс получения органического или неорганического полимера вовлекается комплекс органической молекулы-лиганда с определенным катионом. После завершения процесса поликонденсации из полученного материала удаляются (путем промывки) катионы металла и остаются их отпечатки.

Целью настоящей работы являлся синтез органо-минеральных композитов, где носителем макроциклического эндорецептора, комплексно-связанного с катионом металла или просто КЭ, являлся композит SiO₂–TiO₂ с развитой удельной поверхностью (463 м²/г) и значительной пористостью (0,36 см³/г) и исследование их сорбционных свойств.

Синтез комплексных соединений ДБК с катионами металлов осуществляли нагреванием эквимольных количеств краун-эфира и соответствующей соли металла в диметилформамиде (ДМФА), с последующей его отгонкой в вакууме и сушкой комплекса при 100°C. В качестве носителей комплексов ДБК выступали смешанные оксиды титана и кремния, для формирования которых использован метод золь-гель.

Композит $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /КЭ получали смешением золь оксидов кремния и титана с раствором КЭ в ДМФА с последующей сушкой при температуре 110°C до постоянной массы. Часть образца после смешения компонентов промывали водой для удаления солей, комплексно связанных с КЭ. Предположительно соли, образующие комплекс с КЭ, будут удаляться частично или полностью в процессе промывки, создавая отпечаток на поверхности макроциклического эндорецептора, подготовленный таким образом к участию в процессе сорбции соответствующего катиона металла. Установлено, что ДМФА, выполняющий функцию растворителя КЭ, благотворно влияет на процессы образования смешанного оксида кремния-титана, проявляющееся в увеличении его удельной поверхности.

Ранее показано [1], что сорбция катионов металлов из индивидуальных растворов твердыми КЭ протекает весьма избирательно, наибольшим сродством к исследованным КЭ обладает цезий. В табл. 1 приведены результаты по исследованию сорбции ряда катионов металлов из кислых растворов смеси катионов сорбентами, в которых содержание КЭ составило уже только 23–42 мас.%. Наибольшие коэффициенты распределения установлены для катионов Ba, Nd и Yb, и они заметно выше по сравнению с процессами сорбции катионов металлов твердыми КЭ.

Таблица 1 – Коэффициенты распределения при сорбции из растворов смеси катионов металлов композитами краун-эфир- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Катион металла	Дибензо-18-краун-6- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, М			Дибензо-21-краун-7- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, М		

Известно [2], что введение заместителей в ароматические кольца КЭ, например, бромирование или нитрование, приводит к значительным изменениям селективности комплексообразования и экстракции в отношении катионов металлов, в том числе катионов редкоземельных элементов (РЗЭ). В табл. 2 приведены результаты исследования сорб-

ционных свойств органо-минеральных композитов. в которых органическая составляющая представлена модифицированными бром- или нитрозамещенными дибензо-18-краун-эфирами. В качестве КЭ использовали 4,5-динитродибензо-18-краун-6 (ДНДБК) и дибромодибензо-18-краун-6 (ДБДБК) в виде смеси изомеров, которые получали по известным методикам.

Таблица 2 – Емкость краун-эфир-содержащих сорбентов (мг/г) при адсорбции катионов лантана и гольмия из растворов 0,1 М HCl, содержащих 0,1 М NaNO₃ и по 100 мг/л катионов лантана и гольмия

№ п/п	Сорбент	Катион металла	Емкость мг/г
	ДБК-SiO ₂ -TiO ₂ ДНДБК- SiO ₂ -TiO ₂ ДБДБК- SiO ₂ -TiO ₂ ДБК- SiO ₂ -TiO ₂ ДНДБК- SiO ₂ -TiO ₂ ДБДБК- SiO ₂ -TiO ₂		

Из табл. 2 видно, что сорбционная емкость композитов, содержащих функционализированные производные КЭ несколько ниже, чем ДБК-SiO₂-TiO₂, что может быть связано с различной степенью искажения полости макроцикла при иммобилизации со смешанным оксидом титана и кремния. Удалось установить повышение селективности сорбции катионов РЗЭ, наибольшее сродство установлено для катионов неодима и празеодима. В табл. 3 приведены данные по сорбционной емкости органо-минеральных сорбентов, по отношению к катионам РЗЭ из метанольных растворов, в которых предпринята попытка формирования отпечатка катиона РЗЭ.

Таблица 3 – Сорбция катионов РЗЭ из метанола композитами SiO₂-TiO₂•ДБК с отпечатком катиона металла

Композит до промывки	Состав композита	Элемент	Сорбция, %	Емкость, мг/г
SiO ₂ -TiO ₂ ДБК*BaCl ₂	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток Ba(II)	Ba		
SiO ₂ -TiO ₂ ДБК*SrCl ₂	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток Sr(II)	Ba		
SiO ₂ -TiO ₂ 1.1 ДБК*CsI	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток Cs(I)	Ba		
SiO ₂ -TiO ₂ ДБК *	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток Na(I)			
SiO ₂ -TiO ₂ 1.6 ДБК*LaCl ₃ *2.5 H ₂ O	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток La(III)			

Продолжение таблицы 3

--	--	--	--	--

SiO ₂ -TiO ₂ 1.5 ДБК*EuCl ₃ *5.5 H ₂ O	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток Eu(III)			
SiO ₂ -TiO ₂ 1.5 ДБК*SmCl ₃ *5.5 H ₂ O	SiO ₂ -TiO ₂ -ДБК, отпечаток Sm(III)			

Ранее показано [3], что в процессе формирования отпечатка катиона симметрия краун-эфирного цикла повышается. При этом в композите установлено присутствие значительного количества физически адсорбированной и координационно связанной воды, образующей различные по энергии водородные связи, что может быть связано с формированием новых координационных центров, способных оказывать благотворное влияние на процессы сорбции катионов металлов.

Анализируя результаты исследования можно отметить, что для ряда образцов установлена высокая селективность сорбции катионов лантана и достаточно высокие значения сорбционной емкости. Таким образом, подтверждена эффективность молекулярного импринтинга при создании селективных сорбентов катионов РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант X18P-032, РФФИ (гранты № 18-53-00026_Бел_а и № 16-29-10757_офи_м) и в рамках реализации государственных заданий FUWM-2024-0012 и FUWM-2024-0011, с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП "САОС ИОС УрО РАН")

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Федорова О. В., Максимовских А. И., Корякова О. В., Русинов Г. Л., Мурашкевич А. Н., Рычков В. Н., Чарушин В. В. Композиты краун-эфир- SiO₂-TiO₂ в процессах сорбции катионов металлов из кислых водных растворов // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева 2015. Т. LIX, №№ 5–6. С.92–97.
2. Максимовских А. И., Мурашкевич А. Н., Федорова О. В., Корякова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. В. Синтез и исследование сорбционных свойств композитов на основе оксидов кремния-титана, модифицированных производными дибензо-18-краун-6 // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева 2017. Т. LXI. № 4, с. 66–71.
3. Федорова О. В., Мурашкевич А. Н., Филатова Е. С., Корякова О. В., Валова М.С., Кравченко О. А., Максимовских А. И., Русинов Г. Л. Синтез и исследование смешанных оксидов Si-Ti, модифицированных комплексами дибензо-18-краун-6 с катионами металлов // Ж. неорг. химии. 2022. Т.67. № 10, С. 1379–1389.

УДК 620.178.4/6

Н.А. Абрамова¹, Е.В. Стегно², А.М. Рыцарев³, А.В. Грачев²,
А.Ю. Шаулов², А.А. Берлин²

¹Гос МКБ «Радуга» имени А.Я. Березняка; ²ФИЦ ХФ РАН имени Н.Н. Семенова;
³НИИ ЭМ МГТУ имени Н.Э. Баумана, РФ

СИНТАКТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ «КОМНАТНОГО» ОТВЕРЖДЕНИЯ

Разработка материалов пониженной плотности, которые могут быть использованы в различных областях техники - одно из направлений развития современного материаловедения.

В настоящее время широкое распространение получили многослойные сэндвич - конструкции, обладающие при низкой плотности высокими упруго-прочностными характеристиками. Низкая плотность сэндвич- конструкций достигается различными способами: порообразованием с получением пеноматериалов, сотовых наполнителей на основе стеклопластиков, алюминиевых сплавов или полимеров, полых микросфер различной природы [1].

Выбор применяемого типа заполнителя обусловлен требованиями к весовым и упруго-прочностным характеристикам многослойных конструкций, исходя из условий их эксплуатации [2].

При изготовлении многослойных конструкций широкое применение получили вспененные материалы на основе легких заполнителей – сферопластиков - синтактные пены, применяемые при изготовлении радиопрозрачных антенных обтекателей, панелей кессонной части крыла, агрегатов механизации системы управления и др. элементов конструкций изделий авиационной техники, теплозащитных материалов [3].

Существенными недостатками синтактных материалов на основе органических связующих являются горючесть и низкая термическая устойчивость.

Решение задачи может быть связано с использованием неорганических и гибридных с полиуглеводородными связующих. В качестве таких связующих могут применяться производные полифосфорной (ПФА) и поликремниевой кислот (КЖС), модифицированных одно- и трехвалентными металлами (металлофосфаты, «жидкие стекла») [4, 5].

Применение в качестве связующего фосфатные связующие имеют ряд преимуществ: негорючесть, возможность использования материала при высоких температурах, низкая энергоёмкость процессов формирования, доступность, низкая стоимость.

В качестве отвердителей, позволяющих проведение процесса при «комнатных» температурах (20–90 °С), в работе использованы действующие по различным механизмам соединения: гексафторид натрия / силикат кальция (Na_2SiF_6 / ОЦ), оксид металла (MgO), полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Высокая эффективность использования синтактных материалов в ракетной технике, полученных при $T > 200^\circ\text{C}$, показана ранее [6].

Нами выбраны оптимальные составы связующих, позволяющие получение материалов в «мягких» условиях и определена прочность синтактных сэндвич-конструкций:

– внутреннего слоя, состоящего из связующего, наполненного стеклянными микросферами;

– наружного листового композита, состоящего из связующего, армированного стеклотканью;

– наружного листового композита, состоящего из связующего, армированного стеклотканью, наполненного микросферами.

Прочность на изгиб плоских образцов связующих и полученных на их основе армированных синтактных материалов (содержание стеклоткани 35-45% масс, содержание микросфер 67% об. представлена в таблице 1.

Таблица 1

№	Состав	Условия формирования	Свойства							
			Механика связующего			ρ , г/см ³	Механика армированного			ρ , г/см ³
			σ , МПа	E, МПа	ε , %		σ , МПа	E, МПа	ε , %	
1	КЖС+ Na_2SiF_6 + СФ +ОЦ	Пригруз 63 г/см ² , 20 °С	1±0,5	500	0,7-0,9	0,5	8,9±2	3500	0,7-0,9	0,77
2	КЖС+ Бура + MgO + СФ	Пригруз 110 г/см ² , 90 °С	1,32	830	3,37	0,89	86±17	16660	0,9	1,4
3	ПФА _{н/р} + ПФА _р + ПЭПА+ СФ	Пригруз 63 г/см ² , 20 °С	6,5±2	1300	0,4	0,56	35±5	9600	0,4-0,6	0,67

Проведены также испытания образцов синтактных связующих на сжатие и растяжение.

Определена термостойкость синтактного материала в условиях воздействия высокоскоростного сверхзвукового воздушного потока со скоростным напором $30\,000\text{ кгс/м}^2$ при температуре $T \leq 700^\circ\text{C}$.

Заключение. Разработаны составы и условия формирования синтактных композитов при «комнатных» температурах ($20 - 90^\circ\text{C}$) с использованием трех видов связующих. Проведены испытания на прочность при изгибе, сжатии и растяжении синтактных связующих и армированных композитов.

Показана возможность получения при «комнатных» температурах синтактных композитов сложной формы на основе неорганического и связующего, стабильного при воздействии сверхзвукового потока со скоростным напором 30000 кгс/м^2 и $T \leq 700^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чурсова Л.В., Соколов И.И., Лукина А.И. Разработка полимерных синтактных и пеноматериалов нового поколения с повышенными эксплуатационными характеристиками. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 67-73.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33.
3. Рыженков А.В., Логинова Н.А., Беляева Е.В., Лапин Е.Е., Прищепов А.В. Обзор связующих веществ в синтактных пенах для теплоизоляционных конструкционных объектов энергетики. Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2014 г.
4. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет», 2008 г.
5. Корнеев В.И., Данилов В.В. // Растворимое жидкое стекло. Стройиздат, 1996.
6. Русин М.Ю., Василенко В.В., Ромашин В.Г., Степанов П.А., Атрощенко И.Г., Шуткина О.В. Композиционные материалы радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов // Новые огнеупоры № 10. С. 19. (2014).

УДК 544.478, 621.382.049.77

О. Алисиенок¹, А. Лавицкая¹, Е. Шумская², Л. Хорошко^{3,4},
М. Евсейчик^{3,4}, А. Козловский^{5,6}, М. Здоровец^{5,6}, Е. Канюков

¹БГТУ, г. Минск, РБ; ²ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск, РБ;

³БГУ, г. Минск, РБ; ⁴БГУИР, г. Минск, РБ;

⁵Евразийский государственный университет, г. Астана, Казахстан;

⁶Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан;

⁷Национальный институт «МИСИС», г. Москва, РФ

ПЭТФ-МЕМБРАНЫ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ НАНО- РАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Эффект самоочищения функционализированных покрытий может быть использован в широком диапазоне областей: микроэлектронике, медицине, космических технологиях, пищевой промышленности, а также при производстве бытовых предметов ежедневного использования. Наиболее часто для создания таких покрытий применяют материалы на основе оксидов цинка и титана, благодаря их невысокой стоимости, физической и химической стабильности, пониженной токсичности, технологичности. Наиболее эффективными для практического применения являются наночастицы диоксида титана иммобилизованные на пленках органических полимеров.

В работе полученные на основе ПЭТФ пленок трековые мембраны функционализированные нанодисперсным диоксидом титана, исследованы морфология и структурные характеристики полученных систем.

Методика эксперимента. ПЭТФ пленки с толщиной 123 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)), облучались на циклотроне DC-60 ионами Кг с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом 10^4 см⁻², сенсibilizировались УФ-лампой (253,7 нм), полученные треки растравливались в 2,2 М растворе NaOH при температуре 85 °С в течении 5 минут. ТМ промывали в нейтрализующем растворе и дистиллированной воде. Поверхность ТМ изучалась сканирующим электронным микроскопом JEOL-7500F (СЭМ) на 50 порах на каждом образце, в результате чего было показано, что поры после травления имеют диаметр 500 нм.

Гидрозоли диоксида титана получали двухступенчатым методом. На первом этапе проводили осаждение гидратированного диоксида титана из растворов тетраоксида титана (растворы в воде и изопропиловом спирте). Полученные осадки фильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. На втором этапе полученный осадок гидратированного диоксида титана подвергался пептизации. В каче-

стве кислоты-пептизатора использовали сильные одноосновные неорганические кислоты: азотную и хлороводородную. ПЭТФ ТМ предварительно промывали в ацетоне, сушили. Затем погружали в золь с концентрацией 0,5 мас.% выдерживали в течение 60 сек. Далее пленки промывали в дистиллированной воде методом погружения. Цикл «нанесение золя – промывка» повторяли три раза. Термообработку ПЭТФ ТМ с осажденным TiO_2 проводили в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 15 минут.

Результаты осаждения диоксида титана контролировали посредством изучения поверхности образцов «ПЭТФ-мембрана + TiO_2 » методами СЭМ. Состав и структурные особенности исследовались методами энергодисперсионного анализа (ЭДА, Oxford Instr.).

Результаты и обсуждение. Были получены ионно-трековые мембраны с диаметрами пор 500 ± 15 нм (рис. 1). Из СЭМ-изображения (рис. 1b) видно, что в результате двухступенчатого гидролиза диоксида титана на поверхности полимерной мембраны формируется достаточно равномерное покрытие, состоящее из НЧ TiO_2 , равномерно распределенных по поверхности мембраны.

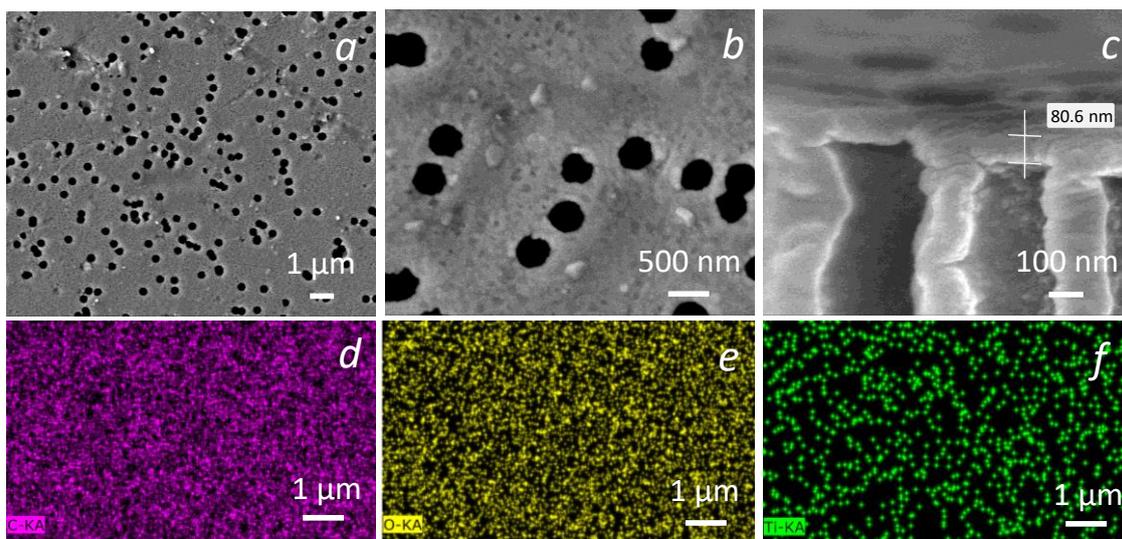


Рисунок 1 – Морфологические и структурные исследования "ПЭТ-ТМ + TiO_2 " систем: СЭМ образцов "ПЭТ-ТМ + TiO_2 " с различным разрешением (а, b), скола пленки(с); ЭДА распределение элементов углерода(d), кислорода(е), титана (f)

СЭМ-изображение высокого разрешения скола модифицированной мембраны (рис. 1с), показывает, что на поверхности мембран формируются отдельные НЧ TiO_2 с размерами до 50 нм. На стенках пор также локализуется TiO_2 в виде отдельных НЧ, однако, НЧ имеют более гладкую форму, чем НЧ на поверхности у которых наблюдаются острые кристаллические грани. Также сколы (рис. 1с) позволяют оценить

толщину слоя диоксида титана на поверхности мембраны. Согласно поперечному сечению ПЭТ-пленки (рис. 1с), толщина слоя диоксида титана на поверхности мембраны составляет около 80 нм. ЭДА-картирование (рис. 1d-f) поверхности образцов "ПЭТ-ТМ + TiO₂" демонстрирует равномерное распределение диоксида титана по поверхности мембраны.

Учитывая, что основные практические применения воздухопроницаемых пленок с самоочищающимися и антибактериальными поверхностями связаны с использованием жидких сред, было проверено изменение угла смачивания до и после функционализации ПЭТ-ТМ зо-лем TiO₂. Исходный ПЭТ-ТМ характеризуется углом смачивания 64,6±2,5 градуса (рис. 2). Наноструктурированное покрытие из диоксида титана изменило морфологию поверхности и увеличило СА до 92,4±3,2 градусов, что улучшило гидрофобные свойства ТМ. При этом угол смачивания близкий к 90 градусам в системах "ПЭТ-ТМ + TiO₂" указывает на слабые гидрофобные свойства.

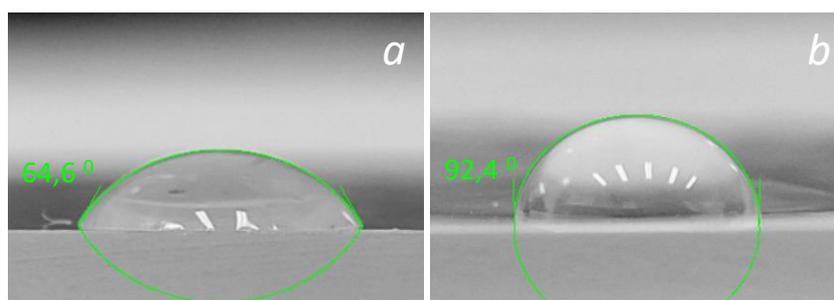


Рисунок 2 – Определение угла смачивания образцов: ПЭТ-ТМ (а); "ПЭТ-ТМ + TiO₂" (b).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kozlovskiy, A. PET ion-track membranes: Formation features and basic applications / A. Kozlovskiy et al. // Springer Proceedings in Physics. – 2019, vol. 221. – pp. 461–479.
2. Kaniukov, E. Characterization of pet track membrane parameters / E. Kaniukov et al. // Proceedings in Physics. – 2017, vol. 195. – pp. 79–91.
3. Korolkov, I. V. Preparation of hydrophobic PET track-etched membranes for separation of oil–water emulsion / I. V. Korolkov et al. // Membranes (Basel). – 2021. – vol. 11, no. 8.
4. Murashkevich, A. N. Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption / A. N. Murashkevich et al. // J Sol-gel Sci. Technol. – 2019. – Vol. 92, No. 2. – pp. 254–263.

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК PEDOT:PSS ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

Для производства танталовых конденсаторов с катодом из проводящего полимера поли(3,4-этилендиокситиофена): поли(4-стиролсульфонатом (PEDOT:PSS) требуется проведение технологического контроля и управление его параметрами. В данном исследовании проводится ряд работ, направленных на изучение влияния высокотемпературной обработки на проводимость тонких пленок PEDOT:PSS для использования в качестве проводящего слоя катода в танталовых конденсаторах.

Для современного производства, стремящегося к компактности, высокую значимость играет способность полимерных материалов принимать заданную форму, их гибкость и легкость, по сравнению с металлами. Танталовые конденсаторы с катодом из проводящего полимера – это относительно новый тип конденсаторов, для производства которых требуется полимер с наилучшими характеристиками. Комплекс поли(3,4-этилендиокситиофен): поли(4-стиролсульфонат) (PEDOT: PSS) обладает подходящей высокой проводимостью: электронной за счет сопряженной электронной системы PEDOT⁺ и ионной благодаря наличию катиона PEDOTⁿ⁺ и аниона PSSⁿ⁻. Он производится в виде устойчивых водных дисперсий, которые в ходе производства многослойно наносятся на танталовый анод, образуя тонкие пленки. Проводимость чистого полимера определяется в научных работах в диапазоне от 0,1 до 1 См/см, измеренной на пленках толщиной 10-30 мкм в зависимости от метода нанесения. На величину проводимости влияют как собственные характеристики полимера, так и различные факторы уже после формирования пленки.

В большинстве работ, в качестве следующей операции после нанесения покрытия используют отжиг при различных температурах с различным временем экспозиции для повышения электропроводности слоев. В условиях мало постоянства, за исключением того, что более высокие температуры используются в течение более короткого времени [1-3]. Отмечается [4], что для полного удаления связанной влаги требуется до 150 °С. В систематическом исследовании [5]

не найдено существенных различий в средних значениях удельного сопротивления образцов отожжённых при 140 и при 160° С. В целом, в литературе практически не указываются причины выбора конкретных температур и времени отжига для пленок исходной суспензии, а результаты разных исследований дают противоречивые данные. Следует отметить, что после обработки выше 250 °С начинается термическая деструкция.

В работе использовалась дисперсия PEDOT:PSS марки Clevis K Nano LV. Тонкие пленки наносились на ситалловую подложку методом погружения (dip-coating). Подложки предварительно выдерживались в очищающей смеси ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$), которая нагревалась на электрической плитке до 70 °С, затем нагрев прекращали и выдерживали еще 10 минут. После промывали в дистиллированной воде. Перед нанесением дисперсия полимера была профильтрована при помощи системы вакуумного фильтрования с использованием фильтровальной бумаги «Белая лента» с размером пор 8-12 мкм, что позволило отфильтровывать крупные коагулированные частицы. Выполненная предварительная подготовка позволила уменьшить стягивание дисперсии от краев к центру подложки и получать более тонкие слои за счет наименьшего влияния сил поверхностного натяжения.

На подложку наносился слой дисперсии, образующий на поверхности тонкую пленку. Подложки высушивали в сушильном шкафу без вакуума при температуре 150 °С в течении 10 минут. После извлечения, в течении 5 минут, подложки выдерживались в атмосферных условиях, затем наносился следующий слой. В результате последовательного нанесения были получены образцы с количеством слоев 1, 2, 4, 6 и 8. Количество нанесенных слоев полимера более 8 приводило к сильной деформации пленки и невозможности проведения измерений. Поскольку толщина покрытий PEDOT: PSS, сформированных на подложках, много меньше площади подложки, электрофизические параметры таких покрытий целесообразно оценить через удельное поверхностное сопротивление тонких пленок ρ_s , Ом/квадрат. В литературе [1-5] для измерения этой величины широко используется четырехзондовый метод. В данной работе использовалась четырехзондовая измерительная головка прибора ИУС-3. Для измерения толщины формируемых покрытий PEDOT:PSS использовался интерференционный микроскоп МИИ-5.

После измерения поверхностного сопротивления образцы, дополнительно отожгли в сушильном шкафу при температуре 180° С в течение 20 минут для повышения электропроводности.

По измеренным величинам поверхностного сопротивления и толщины пленки были рассчитаны данные о проводимости полученных тонких пленок PEDOT:PSS (табл. 1) согласующиеся с литературными.

Из результатов таблицы 1 следует, что тонкие слои PEDOT: PSS при отжиге при 150°C практически не проводят ток. При этом с ростом числа слоев полимера происходит снижение величины сопротивления. Это совпадает с данными [2], где повышение проводимости авторы объясняют достижением порога перколяции, который возникает при увеличении толщины пленки, когда допускается наложение нескольких зерен, улучшается количество межсетевых соединений и возможность перенесения заряда между фрагментами PEDOT на большие расстояния, что приводит к улучшенной проводимости.

Таблица 1 - Результаты измерения поверхностного сопротивления слоев PEDOT: PSS различной толщины до и после отжига при 180 °С

Число слоев	Проводимость, См/см	Проводимость после отжига при 180 °С, См/см
1 слой	-	-
2 слоя	-	6,64
4 слоя	11,90	9,62
6 слоев	12,69	14,24
8 слоев	14,18	15,02

Проведение дополнительного отжига при 180 °С, действительно увеличивает проводимость покрытия. При этом удается получить результаты проводимости даже двухслойного покрытия на ситалле. Сопротивление однослойного покрытия измерить не удалось.

Проведенные измерения толщины многослойных пленок (таблица 2), коррелируются с этим утверждением. С ростом числа слоев возрастает толщина полимерного покрытия, при этом каждый последующий слой наносится тоньше в среднем на 80 нм. Необходимо отметить, что с учетом параметров оптической системы микроскопа (диапазон измерения параметров шероховатости и толщины пленок составляет 0,1 – 0,8 мкм), измерения толщины носят приблизительный характер, но по величине соответствуют литературным данным.

Таблица 2 – Результаты измерений толщины формируемых покрытий PEDOT: PSS

Число слоев полимера	1 слой	2 слоя	4 слоя	6 слоев	8 слоев
Толщина покрытия, нм	100	200	280	450	490

Выводы: Получение тонких пленок PEDOT:PSS методом погружения позволяет получить репрезентативные данные о проводимости полученных пленок увеличивается с увеличением толщины покрытия.

При дополнительном отжиге готовых тонких пленок при температуре 180 °С наблюдается повышение проводимости покрытия. Экспериментально определены: эффективный метод очистки поверхности ситалловых подложки перед нанесением дисперсии полимера и температура отжига, оптимальное количество слоев полимера, при котором возможно измерение проводимости. Эти данные актуальны в связи с многослойным нанесением полимера в ходе технологического процесса производства танталовых конденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu Z., Liu C., Xu J. et al. Improving the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Films by Binary Secondary Doping // *Electron. Mater. Lett.*, - 2016. - V. 12. - № 1. - P. 54-58;
2. Soudan P., Lucas P., Breau L., Belanger D. Electrochemical Modification of Poly(3-(4-Fluorophenyl)thiophene) // *Langmuir*. - 2000. - V. 16. - №9. - P. 4362–4366;
3. Santhakumar K., Induja P., Shivashankar M. and Chandramohan G. Evolution of nanomorphology, conductivity and improved power conversion efficiency of polymer solar cells using modified PEDOT:PSS films // *Int.J. ChemTech Res.* – 2014. - V. 6. P. 3415-3418;
4. Horii T., Li Y., Mori, Y. et al. Correlation between the hierarchical structure and electrical conductivity of PEDOT/PSS // *Polymer Journal*. - 2015. - V. 47. - P. 695–699;
5. Carter J., Kelly C., Jenkins M. Processing optimization of PEDOT:PSS and PEDOT:PSS/Tween 80 films // *Polym J.* – 2022. P. 1-8.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Одной из важных задач современного материаловедения является синтез пьезоэлектрических композитных материалов определенного состава и свойств [1]. Использование пористых матриц для осаждения мультикомпонентных пленок в наноразмерные поры дает возможность контролируемо изменять гидростатические параметры и пьезоэлектрические свойства формируемых нанокompозитов [2]. Пористый анодный оксид алюминия (АОА) представляет собой матрицу с параллельными порами одинакового объема. Сегнетоэлектрический материал, находящийся во множестве пор, способен создать большое внутреннее поле, пропорциональное поляризации. Варьируя размеры пор, заполненные сегнетоэлектриком, и подбирая размер ячеек матрицы, возможно вызвать аномально большой пьезоэлектрический эффект в нанокompозите, способном к линеаризованной электрострикции. Для заполнения пор наиболее перспективными являются полярные материалы, так называемые мультиферроики – соединения на основе Bi, Sr, Te и Fe, в частности, пленки феррита висмута, теллурида стронция и их производные. Такие композиты демонстрирует большую сегнетоэлектрическую поляризацию и антиферромагнетизм G-типа с высокими температурами перехода, что делает его привлекательным для использования в энергонезависимой логике и устройствах памяти [3].

Целью данной работы является синтез и исследование нанокompозитов на основе соединений Bi, Sr, Te и Fe, сформированных в порах матриц АОА методом ионного послойного осаждения (Successive Ionic Layer Deposition (SILD)).

Мембраны АОА для нанесения нанокompозита $Sr_kTe_xBi_yO_z$ получали анодированием алюминиевой фольги в 0,3 М растворе щавелевой кислоты (ЩК) при напряжении анодирования 40 В. Для осаждения $Bi_xFe_yO_z$ мембрану формировали в 0,4 М винной кислоты (ВК) при напряжении 205 В.

Нанокompозит $Sr_kTe_xBi_yO_z$ был осажден в мембрану SILD методом, путем последовательной обработки исходных образцов в растворах-прекурсорах в течение 15 с. при комнатной температуре. В качестве растворов-прекурсоров использовались: 0,05 М $Sr(NO_3)_2$ + 0,005 М $C_6H_{15}NO_3$; 0,05 М TeO_2 + 0,1 М NaOH; 0,05 М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ +

+ 0.01 М С₆Н₁₅NO₃. Всего было проведено 30 циклов последовательной обработки в каждом растворе.

На рисунке 1 представлены результаты EDX исследований сформированных структур. Атомное соотношение Те, Вi и Sr с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Те - 5 ат.%, Вi - 2,53 ат.%, Sr - 1,38 ат.%.

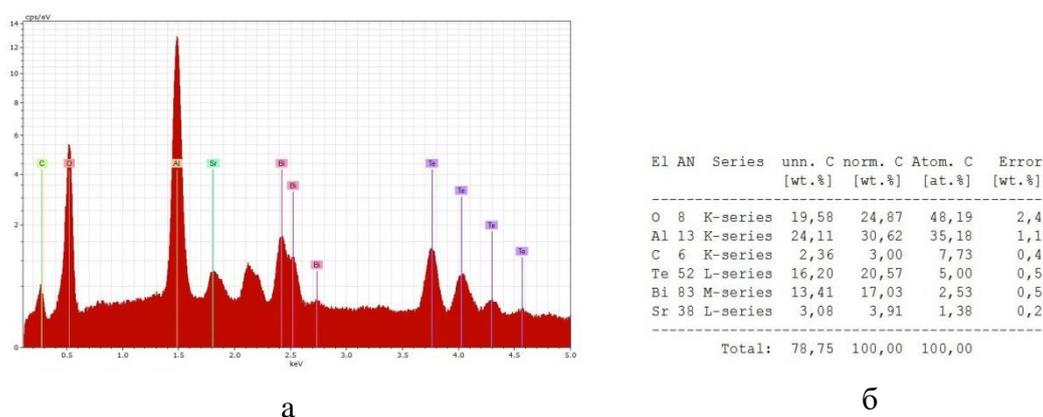


Рисунок 1 – Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа композита Sr_kTe_xVi_yO_z/ПАОА: EDX спектр (а) и таблица данных (б)

На рисунке 2 представлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Нанокompозит Sr_kTe_xVi_yO_z полностью заполнил поры и имеет зернистую структуру с диаметром зерен 20 ± 5 нм.

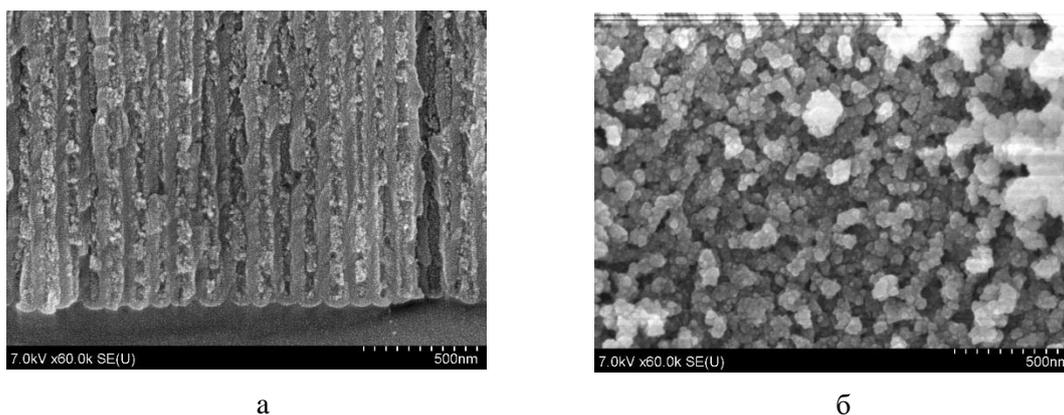


Рисунок 2 – СЭМ изображения композита Sr_kTe_xVi_yO_z/ ПАОА: поверхность (а), скол (б)

Нанокompозит Vi_xFe_yO_z формировали SILD методом [4] следующим образом. Перед осаждением мембрану АОА обрабатывали в ди-

стиллированной воде в течение 5 минут при температуре 70°C. В качестве катионных растворов использовали водный раствор 0.1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве анионного раствора использовали подогретую до 70°C дистиллированную воду. Композиционные пленки получали путем последовательной обработки исходных образцов в катионных и анионных растворах в течение 15 с при комнатной температуре. Один цикл осаждения включал обработку в катионных и анионных растворах с промежуточными промывками в дистиллированной воде в течение 5 с для удаления слабо связанных с поверхностью ионов. Всего было выполнено 50 циклов. Затем образцы сушили на воздухе и в термостате при температуре 70°C в течение 20 минут и 150 °C в течение 30 минут.

На рисунке 3 показаны результаты исследования химического состава композита. Атомное соотношение Bi, Fe и O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Bi – 19,55 ат.%, Fe – 20,32 ат.%, O – 47,25 ат.%.

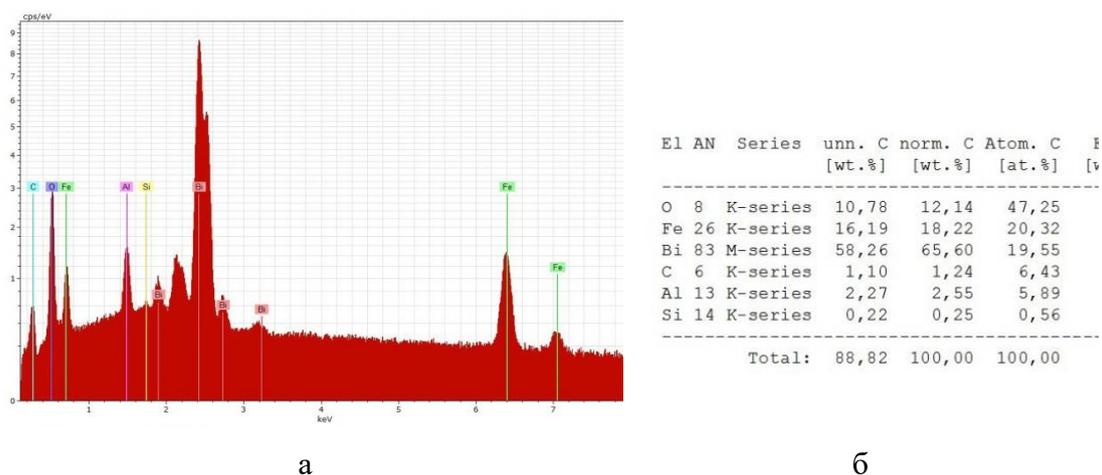


Рисунок 3 – Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа композита $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ /ПАОА: EDX спектр (а) и таблица данных (б)

На рисунке 4 представлены СЭМ изображения полученных структур. Нанокompозит $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ полностью заполнил поры и имеет зернистую структуру с диаметром зерен 10 ± 3 нм. Диаметр пор оксида алюминия составил 250 ± 5 нм. Толщина пленки $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ на поверхности матрицы АОА составила около 1,0 мкм.

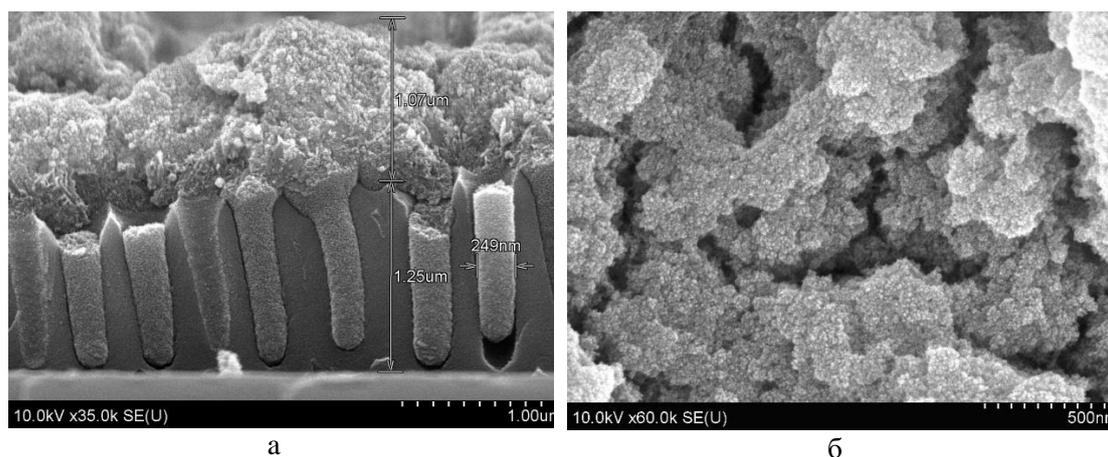


Рисунок 4 – СЭМ изображения композита $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z/\text{ПАОА}$: поверхность (а), скол (б)

Таким образом, химические методы, в том числе метод ионного послойного осаждения, позволяют получать наноструктурированные композиты с управляемой структурой на основе соединений Bi, Sr, Те и Fe в качестве магнитоэлектрических материалов для конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, терморезисторов, устройств СВЧ-техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uchino, K. Piezoelectric composite materials / K. Uchino // *Advanced Piezoelectric Materials*. Woodhead Publishing. – 2017. – pp. 353-382.
2. Bowen, C. R. Type Composites Based on Ferroelectrics: Electro-mechanical Coupling, Figures of Merit, and Piezotechnical Energy-Harvesting Applications / C. R. Bowen [et al.] // *Energy Technology*. – 2018. – Vol. 6. – №. 5. – P.813-828.
3. Kuo, C. Y Single-domain multiferroic BiFeO_3 films / C. Y. Kuo [et al.] // *Nature communications*. – 2016. – Vol.7. – №. 1. – P.12712.
4. Захлебаева А.И. Наноструктурированные композитные пленки на основе оксидов олова, молибдена, никеля в пористых матрицах анодного оксида алюминия / А.И. Захлебаева, Г.Г. Горох, А.А. Лозовенко // Сборник статей по материалам пятой международной школы-семинара “Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия”, под ред. Н.М. Яковлевой, Петрозаводск, Россия, изд-во ПетрГУ, 2021. – С. 189-200.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА-БАРИЯ

В условиях истощения доступных ресурсов, ухудшения экологической ситуации за счет использования низкоэффективных методов получения электроэнергии, расширения требований потребителей к качеству и разнообразию способов энергоснабжения и в связи с возрастающими запросами промышленности создание энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1] – как индивидуальных, так и в системе когенерации и накопления энергии в сочетании с альтернативными источниками переменного действия (солнце, ветер, приливы) – признается одним из наиболее перспективных направлений. Необходимым условием для устойчивого внедрения таких энергоустановок является их долговременное функционирование и снижение себестоимости произведенного киловатта электроэнергии. Переход к от высокотемпературных к среднетемпературным ТОТЭ (СТ–ТОТЭ), работающим в интервале температур 600–800°C обеспечивает значительное снижение деградации функциональных слоев и долговременную стабильность мощностных характеристик устройств в целом. Снижение рабочих температур ТОТЭ, однако, вызывает необходимость решения ряда задач, связанных с оптимизацией катодных [2] и электролитных материалов, что актуализирует поиск новых материалов электролитов и электродов с высокими функциональными характеристиками при пониженных температурах и приемлемой стоимостью. Несмотря на большое количество работ, посвященных разработке эффективных электродных материалов для СТ–ТОТЭ, проблема к настоящему времени не является решенной. Электродные материалы со слоистой структурой, среди которых в первую очередь следует отметить сложные оксиды со структурой слоистого перовскита, перспективны для применения в СТ–ТОТЭ как с кислородионными, так и протонпроводящими электролитами [3]. Слоистые кислороддефицитные перовскиты, к которым относится и фаза $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, характеризуются комплексом уникальных свойств, включая высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также содержат в своей структуре подвижный кислород (δ). В качестве перспективных методов варьирования свойств слоистых перовскитов рассматриваются

изо- и гетеровалентное замещение катионов в А- и В- подрешетках перовскита, а также создание дефицита катионов в их структуре [4].

В данной работе исследовано влияние дефицита катионов в А-подрешетке на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства слоистого перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы состава $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.) на воздухе при 1173 К в течение 40 ч; затем образцы подвергали повторному помолу и прессованию с последующим спеканием при 1273 К в течение 10 ч.

Согласно результатам рентгенофазового анализа все синтезированные образцы катиондефицитных перовскитов были однофазны, а их структура соответствовала структуре двойного перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Параметры кристаллической ячейки при создании катионных вакансий варьировались незначительно в пределах $a = 3.914\text{--}3.927 \text{ \AA}$, $c = 7.697\text{--}7.727 \text{ \AA}$, при этом объем кристаллической ячейки образцов $\text{NdBa}_{1-x}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ увеличивался от 118.5 до 119.2 \AA^3 с ростом x от 0 до 0.1. Определенная по массе и геометрическим размерам кажущаяся плотность образцов изменялась в пределах 6.06–6.39 г/см³, что соответствует 90–96% от рентгенографической плотности. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, составила 2–6 %, при этом наибольшее значение демонстрировал стехиометричный феррокупрокобальтит неодима–бария, что свидетельствует об улучшении спекаемости этого материала при создании катионных вакансий в его структуре.

Удельная электропроводность (σ) катиондефицитных двойных перовскитов на базе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, измеренная четырехконтактным методом, вплоть до температур 990–1050 К носила полупроводниковый характер (рис. 1), при этом коэффициент термо-ЭДС (S), определенный относительно серебра, во всем исследованном интервале температур 300–1100 К был положителен, что свидетельствует о том, что основными носителями заряда в образцах были «дырки», т.е. они являлись полупроводниками p -типа.

Характер электропроводности изученных образцов изменялся от полупроводникового к металлическому вблизи 990–1050 К (T_{max} , таблица), что, обусловлено началом выделения из образцов лабильного кислорода. Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ были рассчитаны величины кажущейся энергии активации проводимости

(E_{σ}), а из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$ – значения энергии активации носителей заряда (E_S). Энергия активации миграции носителей заряда была рассчитана как $E_m = E_{\sigma} - E_S$. Результаты расчета представлены в таблице. Фактор мощности, рассчитанный как $P = \sigma \cdot S^2$, принимал наибольшее значение для $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при 1050 К ($P = 20.5$ мкВт/(м·К²)).

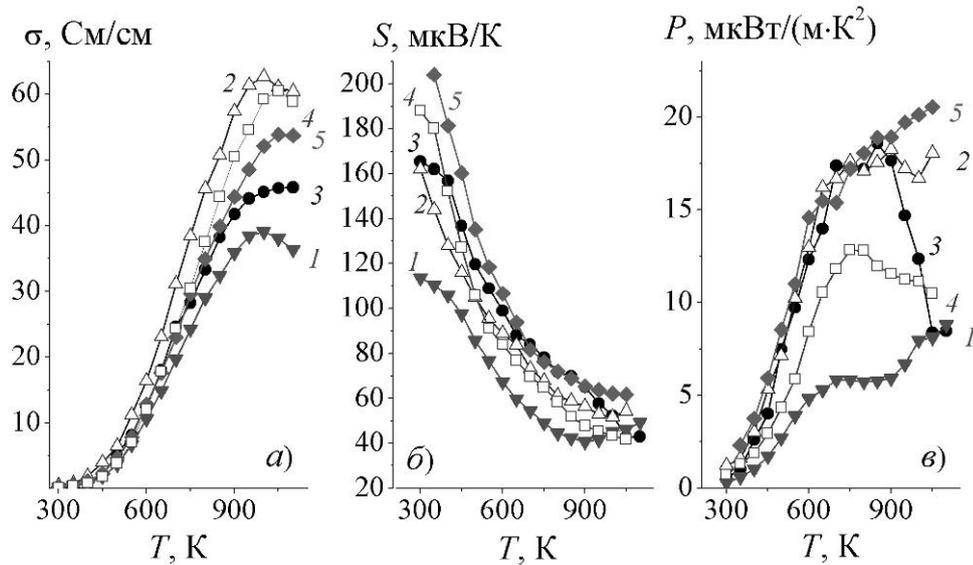


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) керамики $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (3), $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (4), $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (5).

Таблица 1 – Значения удельной электропроводности (σ_{max}), коэффициента термо-ЭДС (S_{min}), температур экстремумов (T_{max} , T_{min}) на зависимостях электротранспортных свойств, энергий активации процесса электропереноса в керамике на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	σ_{max} , См/см	T_{max} , К	S_{min} , мкВ/К	T_{min} , К	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
$\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	39.1	995	40.6	900	0.281	0.051	0.230
$\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	62.6	990	53.9	935	0.267	0.049	0.218
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	45.8	1035	43.5	1050	0.305	0.067	0.238
$\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	60.2	1030	44.8	970	0.308	0.069	0.239
$\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	54.2	1050	60.3	995	0.281	0.087	0.194

По методике [5] на основании значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС образцов были рассчитаны значения подвижности основных носителей заряда и их концентрации (рис. 2).

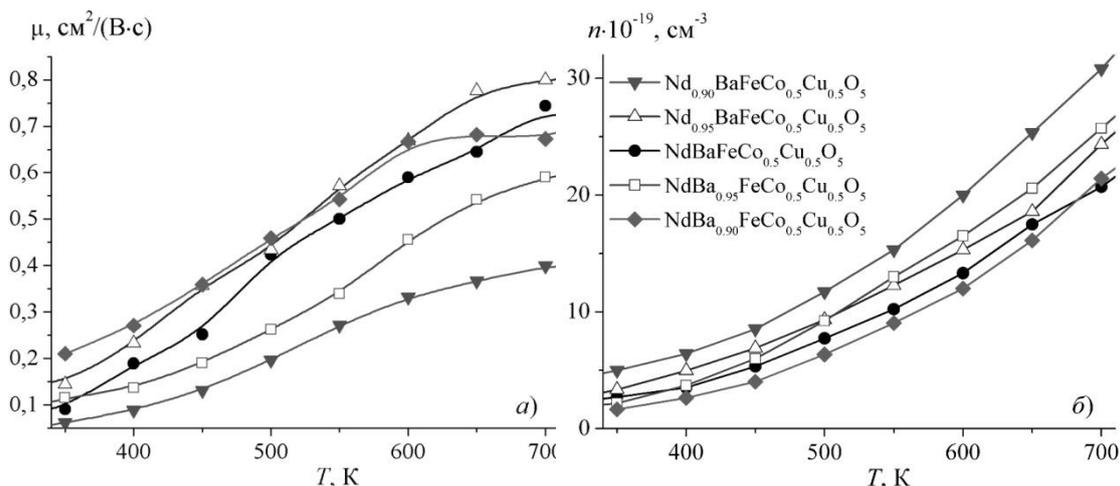


Рисунок 2 – Температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) носителей заряда в катиондефицитной керамике

Таким образом, создание дефицита катионов в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к улучшению спекаемости образцов и, в целом, снижению энергозатрат при переносе заряда в его структуре, увеличению концентрации носителей заряда («дырок») и снижению их подвижности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Classification of solid oxide fuel cells / K.A. Kuterbekov [et al.] // *Nanomaterials*.–2022.– V. 12, N. 7.– P. 1059.
2. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A.I. Klyndyuk [et al.] // *Materials*.– 2022.– V. 15, iss.1.– P. 141.
3. Istomin, S.Ya. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells / S.Ya. Istomin, E.V. Antipov // *Russian Chemical Reviews*.– 2013.– V. 82, N 7.– P. 686–700.
4. Klyndyuk, A.I. Structure and Electrical and Transport Properties of Cation-Deficient Samples of Perovskite Ferrocuprates $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{La}$) / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // *Phys. of the Solid State*. – 2008. – V. 50, N 4. – P. 603–608.
5. Weighted mobility / G.J. Snyder [et all.] // *Advanced Materials*. – 2020. – P. 2001537.

УДК 621.136

С.И. Бутрим^{1,2}, М.В. Козлова^{1,2}, М.А. Соловьев^{1,2}, Д.А. Симкин¹,
А.С. Пушкарев³, И.В. Пушкарева³, С.А. Григорьев^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, РФ; ² НИУ «МЭИ», г. Москва, РФ;

³ HySA Infrastructure CoC, North-West University, Chicago, USA

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ С ТВЕРДЫМ ПО- ЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Водородная энергетика является одним из основных направлений развития устойчивых экологически чистых энергетических систем в мире, а производство водорода - одним из ключевых элементов водородной энергетике (экономики). Получение водорода за счет энергии возобновляемых источников, например, с помощью электролиза воды, будет играть важную роль в энергетике будущего [1]. Поэтому в последнее время особое внимание уделяется производству водорода посредством электролизеров воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), т.к. он позволяет производить высокочистые газы без урона для экологии, потребляя лишь воду и электричество. Кроме того, электролизеры воды с ТПЭ отличаются высокой производительностью, эффективностью и маневренностью и могут сочетаться с источниками возобновляемой энергии [2].

Агрессивные условия работы анода сокращают срок службы электролизеров воды с ТПЭ, что вынуждает использовать дорогостоящие биполярные пластины и газодиффузионные электроды (ГДЭ) на основе Ti. Характерной проблемой электролизеров воды с ТПЭ является рост внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков (МЭБ) при продолжительной работе, который обусловлен пассивацией поверхности анодного ГДЭ на границе с каталитическим слоем, и усугубляется неравномерным распределением плотности тока по электроду. Очевидным решением указанной проблемы является нанесение на их поверхность защитных покрытий из стойких в такой среде материалов, выбор которых ограничен благородными металлами: Pt, Au и Ir [3]. Привлекательным альтернативным направлением является предварительная химическая обработка поверхности ГДЭ, в частности, контролируемое выщелачивание Ti в HCl, которая приводит к образованию поверхностного слоя TiH, повышающего электрохимическую стойкость ГДЭ [4].

В представленной работе приведены результаты электрохимиче-

ских, структурных и морфологических исследований ГДЭ с различными защитными покрытиями. Показано, что предложенная методика травления поверхности ГДЭ является перспективным методом защиты электродов от коррозии и пассивирования.

Работы выполнены в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа №89 от 20.01.2023 по пункту 3п.2.5. «Разработка новых электрокаталитических материалов с улучшенными свойствами для электрохимических устройств с ТПЭ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Cipriani G, Di Dio V, Genduso F, La Cascia D, Liga R, Miceli R, et al. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39:8482–94.
2. Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38:4901–34.
3. Shirvanian P, Berkel F. Novel components in Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolyzers (PEMWE): Status, challenges and future needs. A mini review. *Electrochem. Commun.* 2020, 114, 106704.
4. Bystron T, Vesely M, Paidar M, Papakonstantinou , Sundmacher K, Bensmann B, Hanke-Rauschenbach R, Bouzek K. Enhancing PEM water electrolysis efficiency by reducing the extent of Ti gas diffusion layer passivation. *J. Appl. Electrochem.* 2018, 48, 713.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ УПРОЧНЕННОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Коррозионная стойкость материалов является одним из основных показателей качества изделий, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред. Хромоникелевые стали характеризуются высокой стойкостью к общей коррозии. Однако, при высоких температурах (более 500 °С) или низких значениях рН коррозионной среды некоторые из материалов могут подвергаться локальному коррозионному разрушению, в частности, межкристаллитной коррозии (МКК) рис. 1. В данной работе представлены результаты исследований влияния тока наплавки, а также типа и количества смачивающего компонента на стойкость к окислению борсодержащих слоев, наплавленных на заготовки из хромоникелевой стали.

Одним новых эффективных методов поверхностного упрочнения хромоникелевых сталей является вневакуумная электронно-лучевая наплавка (ВЭЛН) или вневакуумная электронно-лучевая обработка (ВЭЛО) порошковых борсодержащих смесей, позволяющая с высокой производительностью получать на поверхностях стальных заготовок упрочненные слои большой толщины (до 3 мм).

Наплавку борсодержащих порошковых композиций осуществляли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН.

Материал исследуемых образцов вырезали из модифицированного слоя. Исследовали пластины толщиной 1 мм с одинаковой площадью поверхности. Для оценки процессов коррозии, развивающихся на границах раздела покрытие / сталь 12Х18Н9Т, вырезали образцы, сочетающие металл основы и модифицированный электронным лучом слой. Относительную коррозионную стойкость определяли с учетом результатов взвешивания анализируемых образцов до и после анодного травления. В каждом случае исследовали по 35 контрольных образцов и образцов, вырезанных из упрочненного материала. Полученные методом ВЭЛН материалы отличаются типом смачивающих компонентов (Fe, Ni, Cr), их содержанием (5–30 мас. %), а также током наплавки (22–24 мА). В качестве эталонного материала была выбрана сталь 12Х18Н9Т.

Процесс коррозии в поверхностно легированной стали может быть описан следующим образом. Структура образцов с боридами представля-

ется как сложная гетерофазная система рис. 2. Таким образом, в присутствии электролита вдоль границ раздела фаз возникает множество микрогальванопар. Анодными участками являются зоны с наименьшим потенциалом (межборидные пространства). Функцию катодов могут выполнять бориды металла. Скорость анодного растворения определяется разностью потенциалов и соотношением площадей поверхностей фаз, формирующих гальванопары.

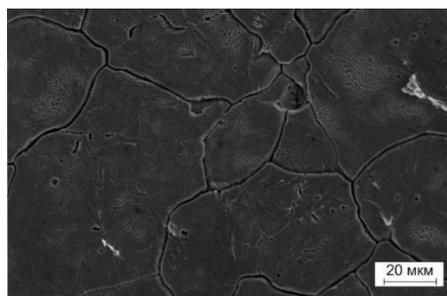


Рисунок 1 – Межкристаллитная коррозия основного материала после анодной реактивации в течение 1 мин в ингибированной серной кислоте

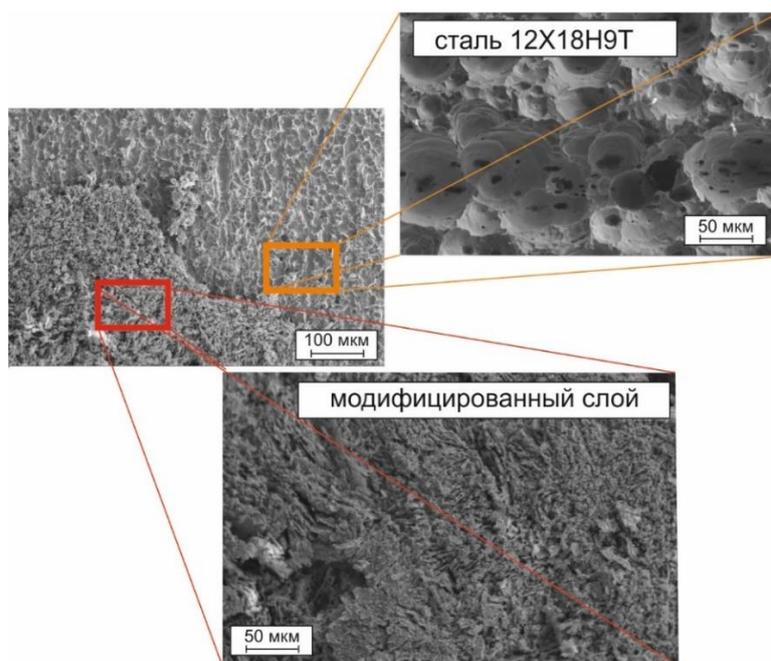


Рисунок 2 – Поверхность наплавленных образцов (аморфный бор + 10 мас. % Fe, I = 23 мА) после анодной реактивации 5 течение мин в ингибированной серной кислоте

Установлено, что коррозионное разрушение наплавленных борсодержащих слоев на хромоникелевой аустенитной стали имеет межкристаллитный характер. Движущей силой коррозии в данных условиях являются процессы растворения анодных зон, присутствующие в

микрогальванопарах. Формирование этих зон происходит при взаимодействии коррозионно-активных компонентов сформированного слоя с ионами серной кислоты и молекулярного кислорода. Коррозионные процессы, характерные для полученных в работе материалов, определяются содержанием структурных составляющих в поверхностно легированных слоях. Бориды металлов Me_2B , возникшие в процессе электронно-лучевой наплавки порошковых смесей, обеспечивают коррозионную стойкость сплавов, уровень которой превышает стойкость хромоникелевой стали 12X18H9T. Одним из основных структурных факторов, лимитирующих процесс коррозии, является присутствие в сплавах боридов хрома, имеющих высокий электродный потенциал.

Выполнено в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России (проект FSUN-2023-0009).

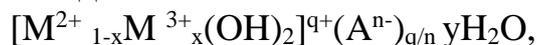
Исследования выполнены на оборудовании ЦКП "Структура, механические и физические свойства материалов" (соглашение с Минобрнаукой № 13.ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wear-resistant nickel-based laser clad coatings for high-temperature applications / A. V. Makarov, Y. S. Korobov, N. N. Soboleva, Y. V. Khudorozhkova. – DOI 10.22226/2410-3535-2019-4-470-474 // Letters on Materials. – 2019. – Vol. 4. – Iss. 9. – P. 470-474.
2. Development of strong, oxidation and corrosion resistant nickel-based superalloys: critical review of challenges, progress and prospects / R. Darolia. – doi.org/10.1080/09506608.2018.1516713 // International Materials Reviews. – 2019. Vol. 64. – Iss. 6.
3. Recent advances in electroless nickel-boron coatings / V. Vitry, J. Hastir, A. Mégret, Sepehr. Yazdani, M. Yunacti, L. Bonin. – doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127937 // Surface and Coatings Technology. – 2022. – N. 127937.
4. Assessment of Corrosion Protection Behavior of Composite Coatings Developed Through Electro and Electroless Approach – A Review / H. Usharani, T.S.N. Sankaranarayanan, K.M. Veerabadran, T.M. Sridhar. – DOI: 10.1007/978-981-16-9302-1_36 // A Treatise on Corrosion Science, Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 1. – P. 470-474.
5. Current Research Status of Corrosion Resistant Coatings / T. Zhang, D. Tang. – DOI: 10.2174/1877610800901010001 // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – Vol. 2.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ГИДРОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Ni-Al СДГ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ, LDH – Layered double hydroxides) представляют собой группу неорганических слоистых соединений основного характера. Обобщённая формула которых может быть представлена в виде:



где M^{2+} и M^{3+} – катионы 2-х и 3-х валентных металлов, A^{n-} – межслоевые анионы, x – соотношение $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ которое варьируется от 2 до 4.

Важной особенностью СДГ является отсутствие поперечных связей между катионными слоями, что позволяет расстояние между слоями расширяться или сжиматься, что позволяет использовать широкий диапазон межслойных анионов. Таким образом, A^{n-} может быть любым, например, галогениды (фториды, хлориды и т. д.), оксоанионы (карбонаты, нитраты и т. д.), оксо- и полиоксометаллаты (дихроматы, $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(V_{10}O_{28})^{6-}$ и т. д.).

Существует большое разнообразие методов синтеза для получения LDH, таких как соосаждение, золь-гель метод, гидролиз мочевины и гидротермальный синтез [1].

Как правило в процессе синтеза СДГ конечный продукт получается в виде порошков, что ограничивает область его применения. Помимо этого, большинство методов синтеза включают в себя несколько стадий и продолжительны по времени.

Сходя из этого, стояла задача подобрать методику синтеза позволяющую синтезировать слоистые двойные гидроксиды на поверхности исследуемого образца, не требующего множества промежуточных стадий и специфического оборудования.

В работе [2], использовался метод гидротермического синтеза CaAl-LDH, интеркалированный этиленгликолем. Так в реакционную смесь состоящую из 0,5 М $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и 0,25 М $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, по каплям прибавлялся раствор содержащий 1,5 М $NaNO_3$ и И М $NaOH$. Реакция протекала при постоянном перемешивании и температуре 70 °С.

В результате авторы отмечают образование суспензии

CaAl-LDH которая после выдержки обрабатывалась раствором депротонированного этилен гликоля.

В представленной методике можно выделить маточный раствор, содержащий ионы 2-х и 3-х металлов, а также раствор осадитель, регулирующий значение pH и скорость синтеза. Однако образование СДГ протекает во всем объеме реакционной смеси.

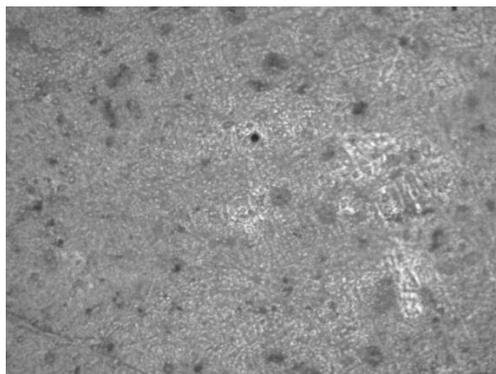
В работе [3], описывается методика синтеза Ni-Fe-Al СДГ. В своей работе, авторы использовали гальванический шлам, содержащий в своем составе Ni-Fe-Al который подвергался выщелачиванию соляной кислотой. Полученный раствор смешивали с раствором осадителем – в данной работе $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Полученная смесь выдерживалась в течении 2-х часов и помещалась в реактор с последующей выдержкой при 160 °С в течении 10 часов.

Как видно, СДГ возможно получать непосредственно из твердых осадков, однако вышеописанный способ опирается на реакцию гидролиза мочевины и требует повышенной температуры реакционной смеси и высокой длительности процесса.

На основании изученных методов предложена следующая методика.

Процесс синтеза Ni-Al СДГ проводился в растворе нитрата никеля и нитрата аммония (0,025 М $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,01 М NH_4NO_3) при температуре раствора 60-80°С и pH близкому к 8 буферным раствором аммиака избегая образования нерастворимого осадка комплексных солей. Далее в маточный раствор помещался алюминиевый образец, выполненный из сплава АД1 или АД31, с последующей выдержкой в реакционной смеси в течении 1-5 часов. На протяжении всего времени синтеза осуществлялся контроль значения pH и его поддержание в пределах 7-8. После стадии синтеза образцы промывали дистиллированной водой, сушили в условиях атмосферного воздуха при комнатной температуре не менее суток и использовали в исследовании полученного покрытия.

В результате частичного растворения алюминиевой основы, высвобождаются ионы Al^{3+} которые концентрируются в приповерхностном слое. Так как значение pH достаточно для процесса гидроксиобразования на поверхности металла формируется тонкая, окрашенная пленка.



**Рисунок 1 – Микрофотография поверхности
алюминиевого образца с нанесенным Ni-Al СДГ**

Исследуя различные временные интервалы продолжительности синтеза, было отмечено, что наиболее плотные и равномерно распределенные осадки получаются в течении 4-х часов. Дальнейшее увеличение времени выдержки способствует ускорению растворения алюминия и увеличению количества высвобождаемых ионов Al^{3+} , что приводит к выпадения осадка Ni-Al СДГ.

На основании полученных данных можно заключит, что предложенная методика синтеза СДГ на непосредственно поверхности алюминия позволяет получать небольшие количества конечного вещества. Однако, исходя и особенностей растворения алюминия и его сплавом, данный метод может быть использован для получения защитных покрытий, препятствующий локальной коррозии.

Так при последующей обработке, межслойное пространство СДГ возможно заполнить ингибиторами коррозии, тем самым создав защитное покрытие, препятствующие протеканию локальной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, Journal of Solid State Chemistry, Volume 269, January 2019, Pages 494-506
2. Ang Liu, Hydrothermal Synthesis of CaAl-LDH Intercalating with Eugenol and Its Corrosion Protection Performances for Reinforcing Bar / Ang Liu, Haohua Gu, Yongjuan Geng, Pan Wang, Song Gao, Shaochun Li// Materials 2023, 16(7), 2913;
3. Tianbao Liu, Synthesis of NiFeAl LDHs from electroplating sludge and Their excellent supercapacitor performance / Tianbao Liu, Hanfeng Zhou, Guoxiong Zhong, Xiuling Yan, Xintai Su, Zhang Lin // Journal of Hazardous Materials, Volume 404, Part B, 15 February 2021, 124113

О.А. Козадеров, зав. кафедрой, д-р хим. наук;
С.Н. Грушевская, доц., канд. хим. наук;
Д.С. Шевцов, мл. науч. сотр.;
М.А. Потапов, мл. науч. сотр.; Д.А. Мачнев, ассист.;
Е.А. Ильина, магистр.; К.А. Ткаченко, студ.
ВГТУ, г. Воронеж, РФ

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ БЕТОНА ФУНКЦИОНАЛЬНО МО- ДИФИЦИРОВАННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Железобетонные конструкции под воздействием агрессивной среды подвергаются интенсивной хлоридной коррозии. Среди всех доступных технологий использование ингибиторов коррозии является одним из наиболее подходящих и эффективных методов защиты от коррозии арматурной стали в бетоне из-за простоты эксплуатации, низкой стоимости и высокой эффективности. Значительная часть применяемых на сегодняшний день ингибиторов производится на основе достаточно токсичных производных азотистой кислоты, солей редкоземельных металлов и прочих неорганических соединений. По экономическим и экологическим соображениям в последние годы органические ингибиторы становятся все более привлекательными в строительной отрасли в связи с их высокой эффективностью защиты, низкой стоимостью и биоразлагаемостью. Механизм действия таких ингибиторов может заключаться как в проникновении глубоко в поры бетона и дальнейшей сорбции ингибитора на поверхности арматуры с образованием тонкого слоя защитной барьерной пленки, так и в закупорке пор бетонных конструкций, предотвращающей воздействие агрессивных сред на защищаемый материал. Для проявления ингибирующего действия органические соединения должны иметь в составе полярные группы, способствующие адсорбции молекул на поверхности стальной арматуры в щелочных условиях (аминогруппы, ароматические кольца, в том числе азолы). При этом соединения должны обладать устойчивостью в щелочных средах и обладать энергией адсорбции, превышающей значение этого параметра для хлорид-ионов. Для сохранения длительного защитного эффекта, особенно в затвердевшем бетоне, соединения должны иметь невысокую растворимость в водных растворах для снижения эффекта «вымывания» под действием капиллярных сил при периодическом увлажнении, т.е. наряду с полярным молекула должна иметь неполярный фрагмент. Перспективными являются разработка и

производство ингибиторов на основе длинноцепочечных жирных кислот, растительных масел и отходов их переработки.

Задачи работы: электрохимические и квантово-химические исследования ингибирующего действия новых структурно модифицированных производных длинноцепочечных карбоновых кислот по отношению к коррозии арматурной стали в присутствии хлоридов.

Синтезированные соединения можно разделить на четыре основные группы:

- I. Аммонийные соли, имеющие в структуре боковой цепи различные функциональные группы;
- II. Алкиламинопроизводные моно- и дикарбоновых кислот;
- III. Функционально модифицированные длинноцепочечные карбоновые кислоты, получаемые из растительных масел;
- IV. Модельные смеси.

Оценка адсорбционной способности соединений проведена с применением программной среды GaussianTM в рамках теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP с использованием базиса 6-31G (d, p). Для всех структур определяли энергии молекулярных высшей заполненной (E_{HOMO}) и низшей свободной молекулярных орбиталей (E_{LUMO}), их разность (HLG), а также потенциал ионизации $IP = -E_{\text{HOMO}}$, сродство к электрону $EA = -E_{\text{LUMO}}$, электроотрицательность $\chi = \frac{1}{2}(IP + EA)$, абсолютную жесткость $\eta = \frac{1}{2}(IP - EA)$ и мягкость $\sigma = 1/\eta$.

Электрохимические измерения ингибирующего действия синтезированных добавок проводили в нескольких рабочих растворах:

1. Водная вытяжка из бетона, приготовленная путем экстракции из цемента марки М-500 дистиллированной водой в пропорциях 1:10 по массе (рН получаемого экстракта 13,0-13,5);

2. Водная вытяжка из бетона, приготовленная по п. 1, с добавлением активирующего компонента – хлорида натрия, концентрация 1 моль·дм⁻³ (рН 12,5-13,0);

3. Водная вытяжка из бетона с добавлением активирующего компонента (1 моль·дм⁻³ NaCl) и исследуемого соединения с прогнозируемым ингибирующим действием по отношению к коррозии арматурной стали. Концентрация органического вещества варьировалась от 0,1 до 2,0 г·дм⁻³ с учетом его растворимости. Уровень рН водной вытяжки из бетона в присутствии 1 моль·дм⁻³ NaCl не меняется после добавления органического вещества (рН 12,5-13,0).

Сравнение данных, полученных в результате исследований во всех трех растворах, дает возможность получить информацию об ингибирующем действии изучаемых органических соединений класса

функционально модифицированных длинноцепочечных карбоновых кислот, получаемых, в том числе, из растительных масел и отходов их переработки, в условиях конкурентной адсорбции органического вещества и хлорид-ионов на поверхности арматурной стали 35ГС в среде, моделирующей поровую жидкость в бетоне.

Поляризационные кривые $E-i$ получали в трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи потенциостатов IPC-PRO и IPC-Comrast в потенциодинамическом режиме в окрестности коррозионного потенциала от $(E_{кор} - 30)$ до $(E_{кор} + 30)$ мВ при скорости сканирования потенциала 0,2 мВ/с. Поляризационное сопротивление R_p определяли как наклон поляризационной кривой в точке, отвечающей коррозионному потенциалу $E_{кор}$ в координатах $E-i$. Далее, по зависимости $2,3 \cdot R_p \cdot i - \Delta E$ (где $\Delta E = E - E_{кор}$ – поляризация) определяли коэффициенты b_a и b_c (тафельские наклоны катодной и анодной полуреакций) как параметры аппроксимации уравнения

$$2,3 \cdot R_p \cdot I = \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \left[\exp\left(\frac{E - E_{кор}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{кор}}{b'_{2c}}\right) \right].$$

По полученным данным рассчитывали константу Штерна-Гири $B = b_a b_c / ((2,3 (b_a + b_c)))$, затем скорость коррозии, отвечающую плотности тока $i_{кор} = B/R_p$. Ингибирующий эффект определяли как относительное изменение скорости коррозии в растворе водной вытяжки из бетона с хлорид-ионами и ингибитором ($i_{кор}$) по сравнению с тем же раствором без ингибитора ($i_{кор}^0$) по формуле:

$$\text{ИЭ (\%)} = 100\% \cdot (i_{кор}^0 - i_{кор}) / i_{кор}^0.$$

Для группы I при постоянстве количества ОН-групп можно отметить увеличение ингибирующего эффекта с ростом длины углеводородного радикала. Увеличение количества ОН-групп до двух при неизменной длине углеводородного радикала немного снижает ингибирующий эффект. Замена углеводородного радикала с алифатического на ароматический при том же количестве ОН-групп повышает растворимость добавки, но снижает ингибирующий эффект. Повышение ингибирующего эффекта достигается путем увеличения концентрации добавки. Увеличение количества ОН-групп в структуре молекулы с тем же ароматическим радикалом снижает ингибирующий эффект добавки. Присутствие в структуре ароматического углеводородного радикала, наряду с N-группой и двумя ОН-группами, приводит к ослаблению ингибирующего эффекта, который, однако, увеличивается с повышением концентрации растворенного вещества.

Для группы II характерно проявление активирующего, а не инги-

бирующего эффекта. При переходе от длинноцепочечных углеводородных радикалов $-C_{16}H_{33}$ к радикалам средней длины $-C_7H_{15}$ активирующий эффект снижается. Перевод добавки в натриевую форму уже приводит к проявлению довольно высокого ингибирующего эффекта. Уменьшение числа COOH-групп от двух до одной при постоянстве длины углеводородного радикала снижает активирующий эффект. Снижение длины углеводородного радикала и исключение NH-группы повышает растворимость и обеспечивает ингибирующий эффект.

Для группы III функционально модифицированных длинноцепочечных карбоновых кислот, получаемых из растительных масел, наличие длинного углеводородного радикала, наряду с двумя N-группами и несколькими OH-группами, обеспечивает проявление достаточно высокого ингибирующего эффекта (~50%), слабо меняющегося при варьировании концентрации растворенного вещества. Возможно, несистемное влияние концентрации вещества связано с образованием не истинного, а коллоидного раствора (эмульсии).

Модельные смеси группы IV содержат в своей структуре длинноцепочечные радикалы сложного строения. Несмотря на низкую концентрацию растворенного вещества, ингибирующий эффект этих добавок остается достаточно высоким – порядка 40%.

В целом можно проследить определенное соответствие между адсорбционной способностью соединений, спрогнозированной по результатам квантово-химических расчетов, и их ингибирующим действием. Максимальная мягкость, а значит, способность адсорбироваться на поверхности металла, зарегистрирована для представителя аммонийных солей. Это согласуется с максимальным ингибирующим эффектом (71%), полученным для этого соединения в электрохимических исследованиях. При сопоставимых значениях адсорбционной способности удается проследить влияние длины углеводородного радикала в рамках одного класса соединений (аммонийные соли) и изменение характера воздействия органической добавки на коррозионный процесс при переходе от аммонийных солей к алкиламинопроизводным дикарбоновых кислот.

*Исследование выполнено за счет
гранта Российского научного фонда № 22-23-01144
<https://rscf.ru/project/22-23-01144/>*

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

На сегодняшний день интерес к жидко-солевым реакторам (ЖСР) стремительно возрос, что связано, в первую очередь, с экономической необходимостью переработки ОЯТ гетерогенных реакторов [1]. С точки зрения физико-химических свойств, наиболее подходящей рабочей средой для ЖСР является эвтектический расплав фторидов лития, натрия и калия, при этом к ним предъявляются высокие требования, в частности к содержанию кислородосодержащих примесей, поскольку их наличие приводит к значительному ускорению коррозионных процессов конструкционных материалов.

Существует два подхода к количественному анализу кислорода во фторидных расплавах – это методы, которые требуют отбора проб расплава и *in situ* методы. Из *in situ* методов перспективными как для удаления, так и для контроля содержания считаются электрохимические методы анализа [2]. Среди методов, требующих отбора проб, наиболее перспективным считается метод восстановительного плавления, поскольку является экспрессным и имеет разработанную аппаратную базу [3]. Так как на сегодняшний день нет аттестованного метода контроля кислорода во фторидных расплавах, цель настоящей работы заключается в рассмотрении различных методологических подходов к решению проблемы анализа кислорода в расплавленных солях на основе эвтектики LiF-NaF-KF (FLiNaK).

Для исследования был приготовлен эвтектический расплав LiF – NaF – KF (46,5 мол.%, 11,5 мол.% и 42 мол.% соответственно), путем сплавления исходных солей, а затем проведен его очистной электролиз. В качестве анода был выбран стеклоуглеродный тигель с расплавом, на котором протекала реакция окисления кислорода с образованием CO/CO₂. Катодом, на котором в процессе электролиза выделялся металлический калий, был графитовый тигель с расплавленным висмутом. Процесс проводился в гальваностатическом режиме, ток между анодом и катодом был выбран с учетом данных предварительно снятой вольтамперограммы и составил 30 мА.

Для вольтамперометрического анализа (КВА) была использована трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего использовался золотой электрод, в качестве вспомогательного – стеклоуглеродный тигель с

расплавом, а квазиэлектродом сравнения служила платиновая проволока диаметром 1 мм. КВА до и после очистного электролиза представлены на рисунке 1. После очистки плотность тока пика, соответствующего выделению кислорода, упала с 26,5 мА/см² до 3,7 мА/см², следовательно, содержание кислородных примесей значительно уменьшилось - более чем в 7 раз.

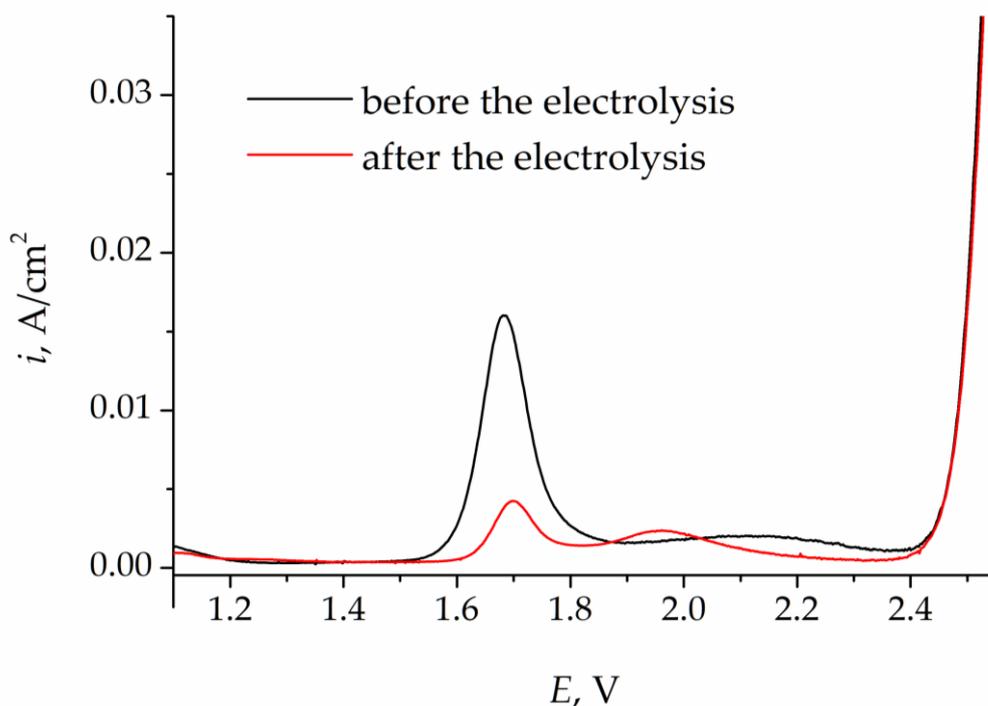
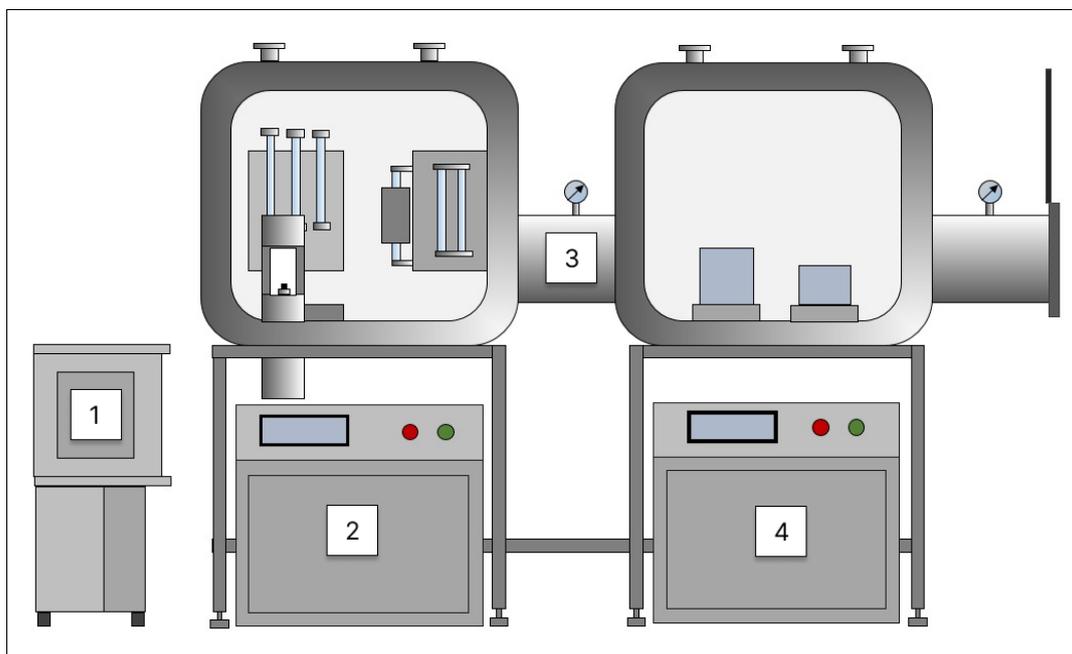


Рисунок 1 – КВА фторидного расплава до и после очистного электролиза

По результатам расчетов по количеству электричества, пропущенного в процессе очистного электролиза, содержание кислорода в исходном расплаве составляло 0,05 мас. %. Следовательно, концентрация кислорода в расплаве после очистки находится на уровне 0,007 мас. %.

Для более точной количественной оценки содержания кислородосодержащих примесей в исследуемом фторидном расплаве, очищенная соль была проанализирована методом восстановительного плавления. Однако поскольку в классическом исполнении данный метод предназначен для определения кислорода в керамике и сталях и при анализе солей возникает ряд таких проблем, как летучесть и гигроскопичность анализируемых солей. Для разрешения этих проблем, на базе ИВТЭ УрО РАН была создана модифицированная боксированная стендовая установка, состоящая из двух перчаточных боксов с инертной атмосферой, соединенных

шлюзом, в которых расположены аналитический блок и блок пробоподготовки (Рисунок 2).



1 – стабилизатор температуры; 2 – аналитический блок;
3 – соединительный шлюз, 4 – блок пробоподготовки

Рисунок 2 – Схема боксированной установки карботермического определения кислорода

Одна из главных проблем, которая решается посредством модификаций оборудования – предотвращение контакта исследуемых образцов с воздухом, так как они хранятся в боксе пробоподготовки. Там же проводится подготовка образцов непосредственно перед анализом.

Ввиду того, что при высоких температурах восстановительного плавления фториды могут возгоняться из реакционного тигля и загрязнять аппаратуру, в аналитическом блоке были установлены дополнительные фильтры, предотвращающие попадание фторидсодержащих соединений на оптический фильтр в окне ИК-датчика, его помутнение и ухудшение пропускающей способности излучения.

С целью устранения потерь недоокисленного СО, что крайне важно, при работе с низкими концентрациями кислорода, была увеличена газовая магистраль, а также организовано многократное прохождение газового потока через реактив CuO .

По результатам анализа концентрация кислорода в исследуемом расплаве до очистного электролиза составила 424 ppm, а после электролиза – 68 ppm. Эти значения хорошо коррелируют с данными, полученными электрохимическим методом, что подтверждает корректность результатов анализа обоими методами

Таким образом было установлено, что значения концентраций кислородосодержащих примесей, полученные разными методами, коррелируют между собой. Приведенные в данной работе результаты могут составлять основу для разработки методик определения концентрации кислорода в расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langworth, G.R., The DMSR Book, How Africa Can Achieve Regional Energy Security with Molten Salt Nuclear Power Technology, 2015.
2. Shen M., Peng H., Ge M., Zuo Y. [et al.]. Use of square wave voltammeter for online monitoring of O²-concentration in molten fluorides at 600 °C // J. of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 748. – P. 34–39.
3. А. М. Вассерман. Определение газов в металлах. Метод восстановительного плавления в атмосфере газа-носителя. М.: Наука, 1976.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ УРАНА (III, IV)
ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ
В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl**

Для аналитического обеспечения высокотемпературных электрохимических процессов в урансодержащих электролитах разработана методика определения концентраций валентных форм урана (III, IV) при их совместном присутствии в расплавах LiCl-KCl.

Для количественного определения степени окисления элементов в их соединениях обычно используют метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Однако метод РФЭС характеризует только поверхность исследуемого образца [1]. Обязательным этапом проведения анализа является построение градуировочных зависимостей. Стандартные образцы, как правило, отсутствуют, а их разработка является длительным и дорогостоящим процессом.

Известен способ определения средней валентности урана в электролитах с помощью окислительно-восстановительного титрования [2], основанного на взаимодействии урана (III) и урана (IV) с избытком титрованного раствора ванадата аммония с последующим титрованием избытка окислителя солью Мора. Оба раствора являются неустойчивыми при хранении и требуют установления точной молярной концентрации непосредственно перед титрованием. Это приводит к увеличению ошибки измерений и времени анализа.

Для решения поставленной аналитической задачи была разработана методика количественного определения валентных форм урана, основанная на косвенном определении урана (III) и урана (IV) при титровании раствором $K_2Cr_2O_7$ пробы, растворенной в растворе $FeCl_3$. В качестве индикатора используется дифениламиносульфонат натрия. Необходимо предварительное определение массовой доли общего урана в пробе. Для этого использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Массовую долю урана (III) в пробе определяют как разность между массовой долей общего урана и массовой долей урана (IV), которую рассчитывают по формуле:

$$\omega(U(IV)) = \left[3 \cdot 10^{-2} \cdot \omega(U) - \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot M_U \cdot c(K_2Cr_2O_7) \cdot V}{m_H} \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\omega(U(IV))$ – массовая доля U(IV) в исследуемой пробе, %;

10^{-2} – коэффициент пересчета концентрации из % в доли единицы.

10^{-3} – коэффициент пересчета объема титранта из см^3 в дм^3 ;
 $\omega(\text{U})$ – массовая доля общего урана в исследуемой пробе, %;
 M_{U} – молярная масса урана, г/моль;
 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация дихромата калия в растворе, моль/ дм^3 ;
 V – объем дихромата калия, израсходованный на титрование, см^3 ;
 $m_{\text{н}}$ – масса исследуемой пробы, г.

Правильность теоретических положений, заложенных в основу методики, подтверждали с помощью ряда экспериментальных исследований. В качестве рабочей пробы использовали модельный солевой плав. Синтез солевых расплавов LiCl-KCl-UCl_3 и LiCl-KCl-UCl_4 осуществляли непосредственным взаимодействием газообразного хлора с металлическим ураном в расплаве $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$. В приготовленных солевых плавах измеряли массовую долю урана методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Далее сплавлением соответствующих навесок плавов LiCl-KCl-UCl_3 и LiCl-KCl-UCl_4 с эвтектическим плавом LiCl-KCl получали модельный солевой плав. Расчетные и экспериментально полученные величины массовых долей урана (III) и урана (IV) в пробах модельного солевого плава удовлетворительно согласуются между собой.

Были оценены показатели точности методики определения урана (III) и урана (IV) при их совместном присутствии в расплавах LiCl-KCl . Относительная погрешность измерения массовых долей U (III) и U (IV) не превышает 10,0 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greczynski, X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing / G. Greczynski, L. Hultman // *Progress in Materials Science*. – 2020. – Vol. 107, – No. 100591.
2. B. Vasin, Application of oxidimetry for determining speciation of transition metals in molten chlorides / B. Vasin, S. Maslov, V. Volkovich, I. Polovov, S. Kazakov, O. Rebrin // *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology*. – 2005. – Vol. 1, – No. 1, – P. 335-340.

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ИНДИФФЕРЕНТНЫХ
ЭЛЕКТРОДАХ В РАСПЛАВАХ LiCl-(KCl)-Li₂O**

Расплавы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов широко применяются для электрохимического восстановления оксидов различных металлов. В этом методе щелочной или щелочноземельный металл, генерируемый на катоде, восстанавливает оксид, а образующиеся оксидные ионы растворяются в солевом расплаве и удаляются в виде продуктов анодной реакции – смеси CO/CO₂ при использовании углеродного анода или газообразного кислорода при использовании инертного анода.

Использование углеродных анодов в расплавах LiCl-(KCl)-Li₂O неизбежно приводит к появлению карбонат-иона и образованию углерода на катоде, что сопровождается снижением катодного выхода по току и загрязнением целевого продукта углеродом [1].

Исследованные металлические аноды, изготовленные из индивидуальных металлов Fe, Ni, Cu, Cr и сплавов на их основе за исключением некоторых благородных металлов, являются нестойкими в атмосфере кислорода при высокой температуре [2].

Перспективным материалом для использования в оксидно-хлоридных расплавах является платина [3], которая используется в качестве анода в большинстве работ по восстановлению оксидов металлов в среде LiCl-(KCl)-Li₂O. Сообщается об успешном использовании керамических анодов из оксидов и смесей на их основе.

Целью настоящей работы являлось исследование анодных процессов на Pt и перспективном керамическом электроде NiO-Li₂O в расплавах LiCl-(KCl)-Li₂O.

Исследования проводили методом циклической вольтамперометрии, потенциостатическим и гальваностатическим электролизом в трёх-электродной ячейке. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно свинцового электрода сравнения (свинец С0 под слоем расплава (LiCl-KCl)эвт.-30 мол. % PbCl₂). Противозлектрод – расплавленный свинец (С0) в чехле из керамики MgO. Потенциал электрода сравнения калибровали относительно потенциала выделения лития на Mo-электроде в исследуемом расплаве.

Образцы NiO-Li₂O готовили термическим разложением NiCO₃·mNi(OH)₂·nH₂O и LiOH·H₂O с последующим формованием полученного пресс-порошка и спеканием при 1350 °С в течение 6 часов.

Исследования на модельном аноде из Pt

Циклические вольтамперограммы на платиновом электроде, полученные в интервале температур 650-550°C в расплавах LiCl-Li₂O и LiCl-(KCl)-Li₂O с добавкой KCl 10 и 20 мол.% имели похожий вид и содержали несколько пиков тока, природа которых была установлена с помощью потенциостатического электролиза при соответствующем потенциале.

Пик тока при развертке потенциала в анодную сторону в области 2.4-2.45 В связан с образованием платината лития по реакции:



В ходе потенциостатического электролиза расплава LiCl-(KCl)-Li₂O (650°C) на Pt-электроде при потенциале 2.41 В (отн. Li⁺/Li) была получена рыхлая желтая плёнка платината лития Li₂PtO₃ (данные РФА). Выполнена оценка скорости образования платината по убыли массы Pt-электрода (6.3 мг·см⁻²·ч⁻¹) и с использованием амплитуды соответствующего пика тока (4.96 мг·см⁻²·ч⁻¹). При понижении температуры электролиза до 550°C наблюдали снижение скорости коррозии платины.

Второй пик тока при потенциалах 2.7-2.8 В соответствовал окислению оксид-ионов до газообразного кислорода при электрохимическом разложении оксида лития в расплаве:



Амплитуда пика тока окисления оксид-ионов на Pt увеличивается со скоростью развертки потенциала, а потенциал пика тока смещается в положительную сторону с понижением температуры и не зависит от скорости развертки потенциала, что говорит о диффузионном контроле электродного процесса.

При обратном сканировании на платиновом электроде в исследуемых расплавах при температурах 550 и 650°C наблюдается катодный пик при потенциалах 2.62-2.67 В, соответствующий катодному восстановлению адсорбированного на поверхности электрода кислорода (реакция (2), протекающая справа налево).

В ходе развёртки потенциала в анодную сторону положительнее 3.0 В начинается анодное растворение (хлорирование) платины по реакции (3):



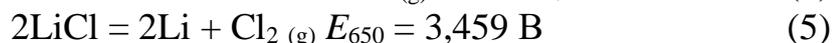
При обратном сканировании отсутствовали процессы, обратные реакции (3), что связано с неустойчивостью ионов Pt²⁺ в оксидно-хлоридном расплаве. В процессе анодного растворения платинового электрода хлорид платины (II) взаимодействует с Li₂O и кислородом, образующимся по реакции (2), с получением платината лития:



Таким образом, при электролизе расплава LiCl-KCl-Li₂O на платиновом аноде одновременно образуются Li₂PtO₃ и O₂. При этом Li₂PtO₃ образуется при более отрицательном потенциале, чем кислород, что неизбежно приводит к потерям дорогостоящей платины.

Исследования на керамическом электроде NiO-Li₂O

Значительное увеличение тока на электроде из NiO-Li₂O в расплаве (80 мол.%)LiCl-(20 мол.%)KCl без добавки оксида лития происходит при потенциалах положительнее 3.1 В. Суммарные реакции, которые могут протекать на аноде из NiO-Li₂O при электролизе, можно представить следующими уравнениями:



На вольтамперограммах, снятых на керамическом электроде в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl с добавлением 0.65 мол.% Li₂O, наблюдается несколько пиков (рисунок 1).

Первый анодный пик при потенциале 2,81 В (650°C) соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода. Природа пика подтверждена в ходе потенциостатического электролиза с анализом газообразных продуктов, выделяющихся на аноде (100% выход по току кислорода). Амплитуда пика тока окисления оксид-ионов увеличивается пропорционально скорости развертки потенциала. При обратном сканировании на вольтамперограммах появляется катодный пик тока, который соответствует восстановлению кислорода до оксид-ионов.

Вторая волна тока на вольтамперограммах при потенциалах положительнее образования кислорода, согласно термодинамическим расчетам, соответствует растворению NiO-Li₂O по реакции (4).

Испытания керамического анода NiO-Li₂O проводили в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 0.25 А/см² (650°C, LiCl-(20 мол.%)KCl). Концентрацию оксида лития в расплаве поддерживали регулярными добавками в интервале от 1.5 до 2.0 мас.%. Потенциал анода при электролизе 2.63÷2.66 В соответствовал потенциалу выделения кислорода, а изменение концентрации Li₂O в расплаве – теоретическому. Концентрация никеля в катодном свинце после электролиза составила 0.0014 мас.%, что соответствует фоновой концентрации. Внешний вид керамического электрода NiO-Li₂O до и после испытаний представлен на рисунке.

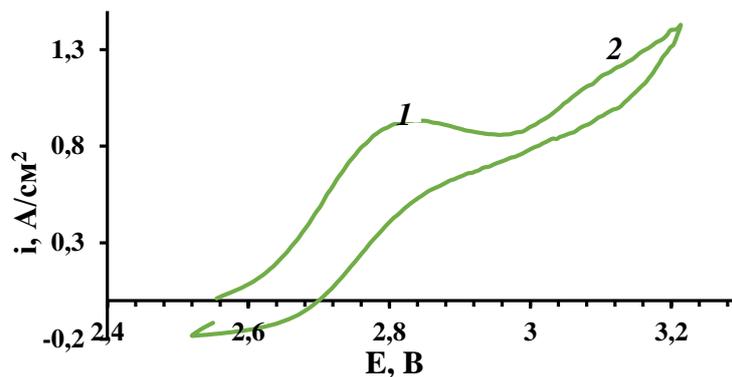


Рисунок 1 – Анодная кривая на электроде NiO-Li₂O в расплаве (80 мол.%)LiCl-(20 мол.%)KCl-(1.43 мол.%)Li₂O при 650°C (0,8 В/с)

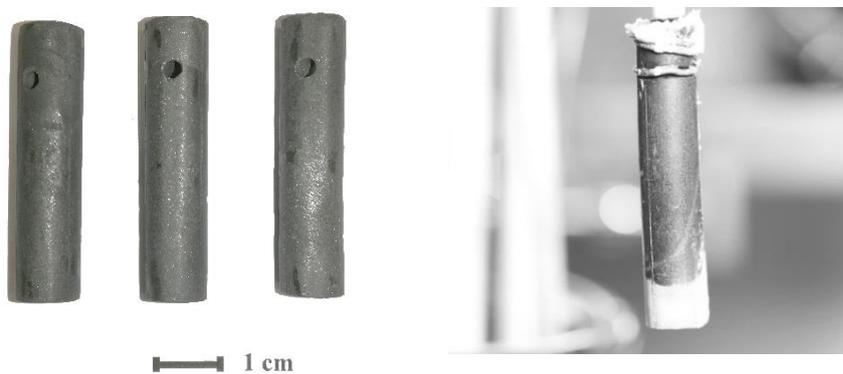


Рисунок 2 – Анод NiO-Li₂O до (слева) и после 35 ч электролиза в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой 2 мас.% Li₂O (650°C)

ВЫВОД

Проведённые эксперименты показали, что керамика NiO-Li₂O в исследуемых условиях является инертным анодным материалом для электролиза оксидно-хлоридного расплава LiCl-KCl-Li₂O. Анод может устойчиво работать в плоть до 3.1 В отн. Li⁺/Li, в отличие от платины которая при 2.4 В окисляется с образованием Li₂PtO₃, а при потенциалах положительнее 3,0 В растворяется в хлоридном расплаве электрохимически.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.-W. Kim, M.K. Jeon, H.W. Kang [et al.] Carbon anode with repeatable use of LiCl molten salt for electrolytic reduction in pyroprocessing. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – Vol. 310. – P. 463-467. DOI 10.1007/s10967-016-4786-5.
2. Ray, S.P. Inert Anodes for Hall Cell. Light Metals.1986.P.287-298.
3. Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue Electrochemical Reduction of UO₂ in Molten CaCl₂ or LiCl. Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, – No. 3, – P. D31-D39. DOI 10.1149/1.2160430.

ВЫСОКОВОЛЬТНОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Анодное оксидирование алюминия - процесс получения на алюминии оксидной пленки химически или электрохимически из растворов кислот и щелочей. В качестве электролита при электрохимическом анодировании применяются: серная, фосфорная, щавелевая, сульфосалициловая кислота и хромовый ангидрид. Анодирование в основном идет при повышенном напряжении, в зависимости от электролита от 24 до 120 В [1].

При обработке изделий в щавелевокислом электролите формируются малопористые, твердые, износостойкие электроизоляционные покрытия [2]. Процесс оксидирования в щавелевокислом электролите по стоимости расходуемых материалов и затратам электроэнергии менее экономичен, чем сернокислотный. В этом случае для формирования пленок большой толщины не требуется глубокого охлаждения электролита, как при использовании сернокислого раствора [2].

Для исследования высоковольтного анодирования были выбраны щавелевая и сульфосалициловая кислоты с концентрацией 10, 50, 100 и 150 г/л. Процесс проводился при трёх разных плотностях тока (1, 2 и 3 А/дм²) в течении 60 минут при комнатной температуре. При проведении эксперимента использовались образцы 5×2 см из сплава АД1.

При визуальном осмотре пластинок видно, что толщина покрытия меняется и меняется не только в зависимости от концентрации и плотности тока [3], а также и от положения образцов в стакане. На это влияет распределение тока и перемешивание. Поэтому, используя толщиномер, произведены замеры толщины покрытия и построена зависимость толщины покрытия от концентрации электролита (рис. 1).

Также была измерена твёрдость покрытия как готовых образцов, так и изначального образца. График зависимости твёрдости от концентрации представлен в на рисунке 2.

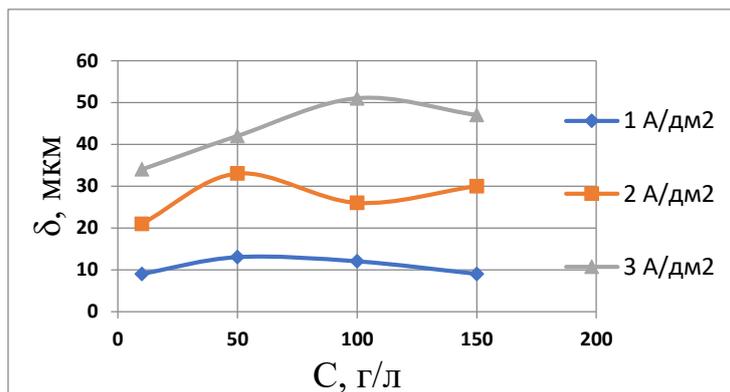


Рисунок 1 – График зависимости толщины покрытия от концентрации электролита

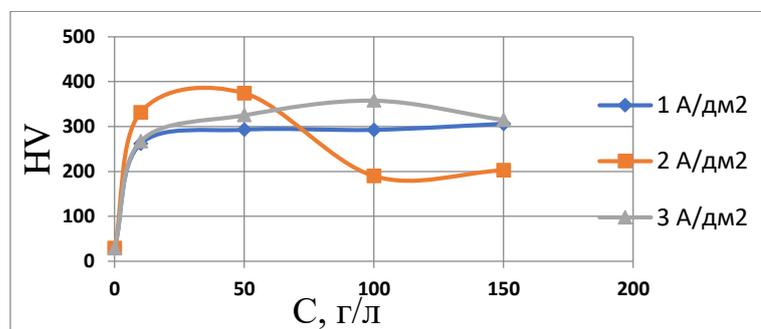


Рисунок 2 – Зависимость твёрдости покрытия от концентрации электролита

Изучив полученные данные можно сделать вывод, что оптимальная концентрация щавелевой кислоты составляет 50 г/л, так как плёнка достигает достаточной толщины и является прочным. При концентрации 10 г/л низкие показатели толщины и твёрдости. Концентрация 150 г/л трудно достижима при комнатной температуре, поэтому электролит надо нагреть, чтобы растворить кислоту, но из-за долгой работы при комнатной температуре щавелевая кислота кристаллизуется, что мешает проведению процесса. При 100 г/л хоть и увеличивается толщина плёнки при 3 А/дм², но значительно снижается твёрдость при 2 А/дм². Вторым изучаемым электролитом является сульфосалициловая кислота с такими же концентрациями: 10, 50, 100 и 150 г/л [3].

Так же был произведён замер толщины и твёрдости представленные на графиках (рис. 3, 4).

Из полученных данных видно, что оптимальная концентрация для сульфосалициловой кислоты – 100 г/л, так как при ней покрытие имеет достаточную толщину и твёрдость. При концентрациях 10 и 50 г/л образцы горят. У концентрации 150 г/л увеличивается толщина, но снижается твёрдость.

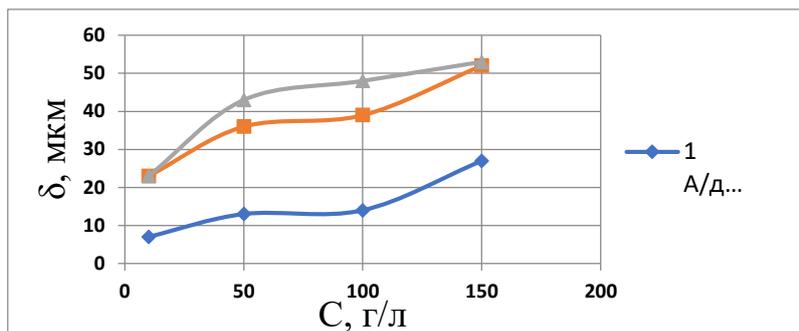


Рисунок 3 - График зависимости толщины покрытия от концентрации электролита

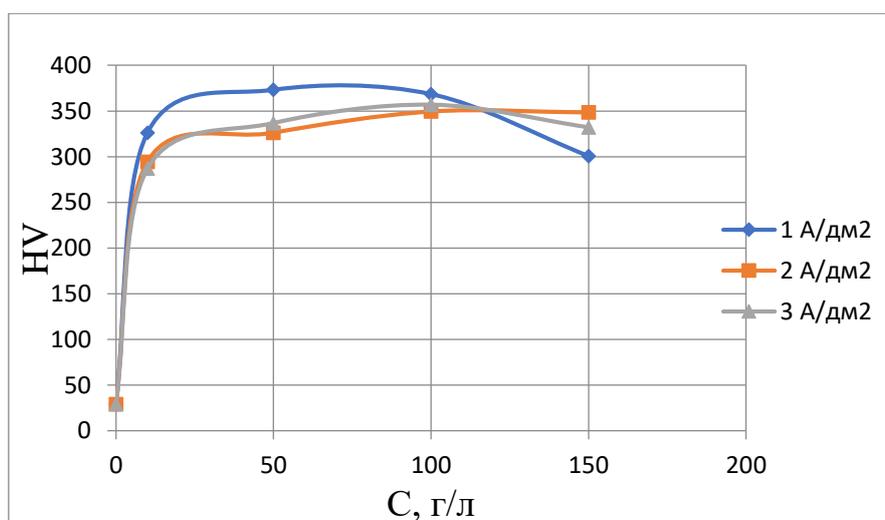


Рисунок 4 – Зависимость твёрдости покрытия от концентрации электролита

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия проведения высоковольтного анодирования алюминия в щавелевокислом и сульфосалициловом электролитах. Показано влияние концентрации электролита и плотности тока на оксидно-алюминиевое покрытие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов: справочник / В.Ф. Хенли; под общ. ред. В.С. Синявского – М.: Металлургия, 1986 – 152 с.
2. Ильин, В.А. Краткий справочник гальванотехника / В.А. Ильин. – СПб.: Политехника, 1993. – 256 с.
3. Томашов Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов / Н.Д. Томашов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1968. – 46 с.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

В последнее время основные исследования в области фотоэлектрохимии ориентированы на повышение активности и спектральной чувствительности фотоактивных материалов. В рамках этого направления наиболее перспективным подходом является создание фотоактивных материалов на основе полупроводниковых гетероструктур, которые способны преобразовывать энергию солнечный света в энергию окислительно-восстановительных реакции [1].

Фотоэлектрохимические гетероструктурные системы могут быть созданы из планарно расположенных двух или более фотоактивных полупроводниковых материалов, взаимодействующих при их фотовозбуждении посредством передачи энергии/заряда. В настоящей работе проводили направленный синтез фотоактивных материалов для формирования планарных гетероструктурных электродов и исследование фотоэлектрохимических процессов с участием созданных моно- и гетерокомпонентных систем.

Для формирования планарных моно- и гетероструктур использовали растворный и электрохимический методы синтеза. Способ синтеза адаптировался под возможность создания тонкого слоя полупроводника на поверхности проводящей подложки (FTO) с оптимальной адгезией к ней. Слои WO_3 , $BiVO_4$ и $CuBi_2O_4$ формировали методом капельного нанесения золь прекурсоров соответствующих материалов с последующим отжигом. Электрохимический метод создания тонких пленок применяли для нанесения Cu_2O и $CuCo_2O_4$ как на проводящие подложки, так и для формирования гетероструктур в комбинации со слоями, полученные из золь. В результате были получены следующие гетероструктурные электроды $FTO/CuCo_2O_4(э/х)/CuBi_2O_4(золь)$; $FTO/CuCo_2O_4(э/х)/Cu_2O(э/х)$; $FTO/Cu_2O(э/х)/BiVO_4(золь)$, $FTO/BiVO_4(золь)/Cu_2O(э/х)$; $FTO/Cu_2O(э/х)/WO_3(золь)$, $FTO/WO_3(золь)/Cu_2O(э/х)$.

Электроосаждение Cu_2O осуществляли на проводящие подложки из водного раствора 0.1 М ацетата натрия (CH_3COONa) и 0.1 М ацетата меди(II) ($Cu(CH_3COO)_2$) [2]. Процесс проводили в трех-электродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата Elins-Pro при приложении потенциала -0.245 В

относительно потенциала электрода сравнения Ag/AgCl в течение 10 минут, в качестве противоиэлектрода использовали платиновую пластинку. По завершении подложку с тонким слоем промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи при 300°C в течение 5 минут.

Пленки CuCo_2O_4 наносили электрохимическим способом при использовании аналогичной ячейки на подложки FTO из водного раствора 10.0 мМ нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) и 2.5 мМ нитрата меди(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) при потенциале -1.0 В относительно электрода сравнения (Ag/AgCl) в течение 5 минут. После нанесения пленку промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и отжигали при 400°C в течение 2 часов в воздушной среде [3].

При формировании гетероструктур из Cu_2O и CuCo_2O_4 в качестве компонентов использовали аналогичные методики электроосаждения. На первом этапе получали тонкий слой электрохимическим способом и на полученные тонкие пленки наносили следующий компонент гетероструктуры (BiVO_4 , CuBi_2O_4 , WO_3) капельным методом. Формирование электродов с обратным расположением компонентов гетероструктур осуществляли электроосаждением при указанных выше условиях на стабильный материал полупроводника, нанесенным капельным способом. Отметим, что электрохимическое осаждение CuCo_2O_4 на слой другого компонента гетероструктуры получить не представлялось возможным в виду больших потенциалов, приводящих к коррозии нижнего полупроводникового слоя.

Синтезированные моно- и гетеро-системы были охарактеризованы методами физико-химического анализа для определения их фазового состава, кристаллической структуры, морфологии поверхности и основных оптических характеристик.

Электроосажденные оксидные материалы, согласно рентгенофазовому анализу, являются однофазными. Фазу CuCo_2O_4 аттестовали по кубической фазе кобальтовой шпинели CoCo_2O_4 (карточка #01-080-1535) с пространственной группой Fd-3m. Относительные интенсивности дифракционных линий кобальтита меди хорошо согласуются с данными для шпинели Co_3O_4 , что затрудняет анализ РФА кобальтита меди. Анализ элементного состава проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показал присутствие в образце меди и кобальта в мольном соотношении Cu:Co ~ 1:2 (рисунок 1), что соответствует составу заявленного кобальтита меди.

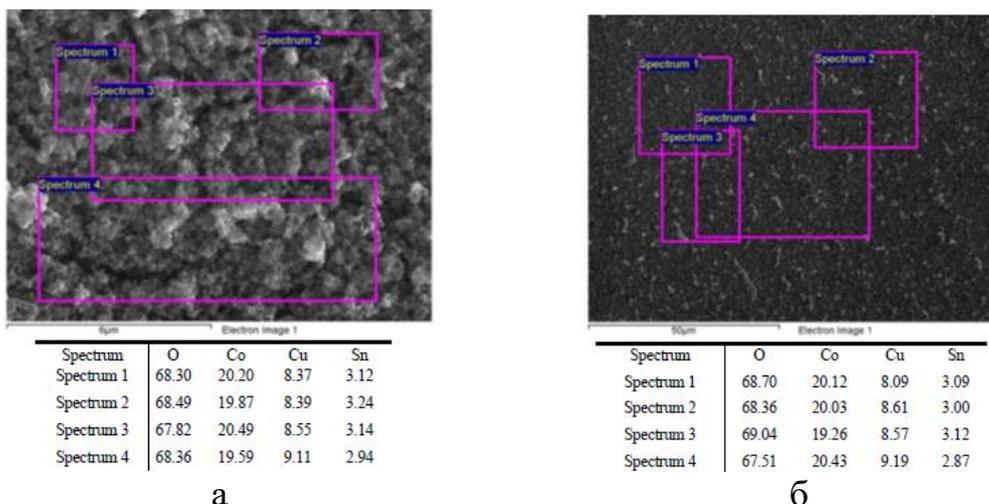


Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности электрода FTO/CuCo₂O₄, результаты анализа химического состава методом EDX (а, б)

Согласно рентгенофазовому анализу компонент гетероструктур, полученных по растворной технологии - CuBi₂O₄, BiVO₄, WO₃, также являются однофазными.

Все гетероструктурные электроды были охарактеризованы методом РФА, по данным которого, в гетероструктурах присутствуют фазы индивидуальных компонентов в неизменном виде.

Моно- и гетеро-компонентные структуры были охарактеризованы методами импедансной спектроскопии, вольтамперометрии, хроноамперометрии, а также УФ-вид-БИК спектроскопией диффузного отражения и поглощения.

Были определены значения оптической ширины запрещенной зоны компонентов путем трансформации оптических спектров в координатах графика Тауца. Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) моноконструктур составила 1,2eV для CuCo₂O₄, 2.1 эВ для Cu₂O, 2,9 эВ для WO₃, 2,6 эВ для BiVO₄ и 1,9 эВ CuBi₂O₄.

На основе анализа зависимостей Мотта-Шоттки определили электронную структуру образцов. Зависимости для материалов BiVO₄ и WO₃ имеют положительный наклон, что соответствует *n*-типу проводимости, а для материалов CuBi₂O₄ и Cu₂O характерен отрицательный наклон линейных участков зависимостей, что свидетельствует о проводимости *p*-типа. Для CuCo₂O₄ наблюдаются два линейных участка на кривой Мотта-Шоттки с положительным и отрицательным наклоном, что подразумевает смену типа проводимости материала при потенциале +200 мВ, что, вероятно, связано с наличием ионов переходных металлов в кристаллической структуре кобальтита меди [4]. На зависимости Мотта-Шоттки для электрода Cu₂O наблюдается изменение наклона в пределах одного типа проводимости, что свидетельствует об

образовании новой фазы. Этот факт подтверждают полученные нами данные циклической вольтамперометрии, а именно присутствие характеристических пиков на кривых вольт-амперной характеристики, а также литературные данные [2]. На спектральных зависимостях фототока направление фототока соответствует характеру и типу проводимости электродов.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что использование методов электрохимического осаждения наравне с методами «мокрой химии» позволяет получать моно- и гетеро-компонентные планарные электроды с неизменным фазовым составом и воспроизводимыми физико-химическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФ № 22-13-00155.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sugang, Meng. Perspective on construction of heterojunction photocatalysts and the complete utilization of photogenerated charge carriers / Jinfeng Zhang, Shifu Chen, Sujuan Zhang, Weixin Huang // Applied Surface Science. – 2019. – 476. – P. 982–992.

2. Lingling, Wu. Photoelectrochemical Stability of Electrodeposited Cu₂O Films // Lok-kun Tsui, Nathan Swami, Giovanni Zangari // J. Phys. Chem. C. – 2010. – 114. – P. 11551–11556.

3. Pawar S.M. Facile electrodeposition of high-density CuCo₂O₄ nanosheets as a high-performance Li-ion battery anode material // B.S. Pawar, Bo Hou, A.T.A. Ahmed, H.S. Chavan, Yongcheol Jo, Sangeun Cho, Jongmin Kim, Jiwoo Seo, Seung Nam Cha, A.I. Inamdar, Hyungsang Kim, Hyunsik Im // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – 69. – P. 13-17.

4. Gautier J.L. Characterization of thin CuCo₂O₄ films prepared by chemical spray pyrolysis. Study of their electrochemical stability by ex situ spectroscopic analysis / E. Trollund, E. Ríos, P. Nkeng, G. Poillerat // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1997. – 428(1-2). – P. 47–56.

УДК 541.6+544.1+544.6

Л.В. Шмыглева¹, Р.Р. Каюмов¹, А.А. Лочина¹, Г.В. Нечаев¹,
А.И. Карелин¹, О.В. Бушкова²
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черногловка, РФ;
ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ СЕМЕЙСТВА НАФИОН ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Поиск новых материалов с высокими ионпроводящими свойствами актуален для создания энергоемких и эффективных электрохимических источников энергии, таких как металл-ионные аккумуляторы. Фундаментальный и практический интерес представляют неводные твердые полимерные электролиты. Среди материалов с униполярной ионной проводимостью значительные перспективы в неводных средах имеют полимерные электролиты на основе иономеров, содержащих перфторированные ионогенные группы (например, $-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$) и один из самых слабых координирующих анионов, обеспечивающий высокую концентрацию противоионов. Это, в свою очередь, способствует эффективному переносу ионов. Кроме того, ионная проводимость таких материалов в значительной степени определяется величинами диэлектрической проницаемости, дипольного момента и вязкости растворителя, что влияет на униполярную проводимость по катионам лития, натрия, калия и др.

Анализ литературы показывает, что, несмотря на достаточно большое количество опубликованных работ по проблеме ионного транспорта и улучшения характеристик полимерных мембран типа Нафион, вопросы поведения и применения таких мембран в апротонных средах и их применения, а также их свойства в солевых формах мало изучены. Поиск закономерностей проводимости мембран в солевой форме и в апротонных средах является важной задачей для проблемы создания твердополимерных литиевых и пост-литиевых аккумуляторов.

В докладе будут представлены результаты исследований влияния пластификации апротонными растворителями кислых и солевых форм мембран Нафион- M^+ (где M^+ – одно-, двух- или трехзарядный катион) на их физико-химические и транспортные свойства.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ФИЦ ПХФ
и МХ РАН (регистрационный № НИОКТР АААА-А19-119061890019-5
и 122112100037-4)*

Е.В. Ковтушенко, И.М. Гаврилин,
И.К. Мартынова, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин
ФГБУН ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, РФ

АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ Ge-Co-P ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В настоящей работе представлены результаты исследования электродов на основе трехкомпонентной системы Ge–Co–P в качестве отрицательных электродов (анодов) в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах.

Исследуемые образцы были изготовлены на титановой фольге, предварительно обработанной в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1:1) при температуре 80 °С в течение 15 мин. Наночастицы In играли роль затравок (центров кристаллизации) для роста наноструктур Ge–Co–P. Наноструктуры Ge–Co–P осаждали при катодной поляризации в потенциостатическом режиме в трехэлектродной ячейке. Пластина Pt использовалась в качестве анода, Ag/AgCl в качестве электрода сравнения. Электролит для нанесения наноструктур Ge–Co–P готовили смешиванием 1 части раствора А и 30 частей раствора Б. Раствор А содержал 0.01 М CoSO_4 , 0.5 М $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ (гипофосфит натрия) и 0.1 М CH_3COONa (ацетат натрия). Раствор Б содержал 0,1 М GeO_2 (германия), 0.1 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (янтарная кислота) и 0.5 М K_2SO_4 (сульфат калия). Осаждение проводили при потенциале –1,1 В в течение 10 мин. Масса полученных наноструктур составляла около 0.6 мг/см².

Электрохимические измерения проводили в герметичных трехэлектродных ячейках, которые содержали три электрода: рабочий электрод (наноструктуры Ge–Co–P), противоэлектрод и электрод сравнения. Оба последних электрода были изготовлены из металлического лития или натрия, накатанных на токоотвод из никелевой сетки. Электроды разделялись сепаратором из нетканого полипропилена. Ячейки собирали в перчаточном боксе с сухим аргоном. Содержание воды и кислорода в боксе не превышает 1 ppm. В качестве электролитов использовали 1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат – диметоксиэтан (7:3) или М NaClO_4 в смеси пропиленкарбонат – этиленкарбонат (1:1). Содержание влаги в обоих электролитах, измеренное методом кулонометрического титрования по К. Фишеру не превышало 15 ppm.

Результаты РФА свидетельствуют, наноструктуры Ge–Co–P являются смесью орторомбической модификации CoGe_2 и тетрагональной модификацией GeP.

На рис. 1 представлены кривые зарядно-разрядные кривые Ge–Co–P, зарегистрированные при различных плотностях тока. Разрядная емкость при плотностях тока 25, 50 и 100 мА/г составила 855, 825 и 780 мАч/г и 425, 375 и 337 мАч/г при внедрении лития и натрия, соответственно.

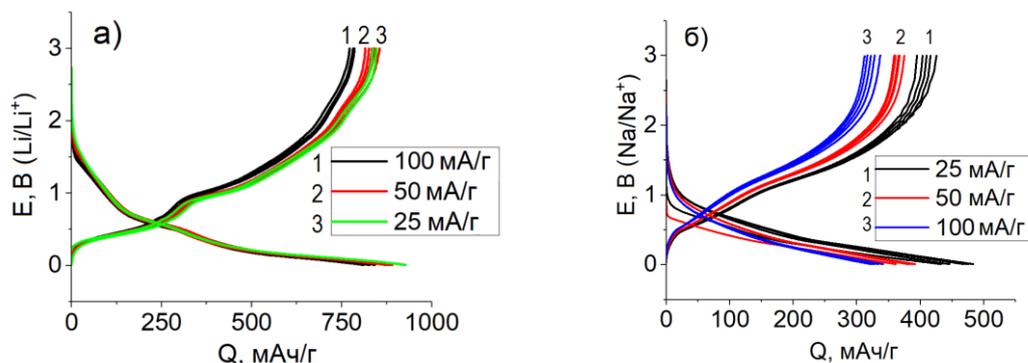


Рисунок 1 – Зарядно-разрядные кривые Ge–Co–P при внедрении лития (а) и натрия (б)

Результаты длительного циклирования при повышенной плотности тока показали, что структуры Ge–Co–P стабильны при внедрении натрия. При внедрении лития на первых десяти циклах регистрировали увеличение разрядной емкости, что связано с пульверизацией Ge–Co–P. При дальнейшем циклировании наблюдали некоторое снижение разрядной емкости, однако средняя деградация за 100 циклов не превысила 0.001% за цикл.

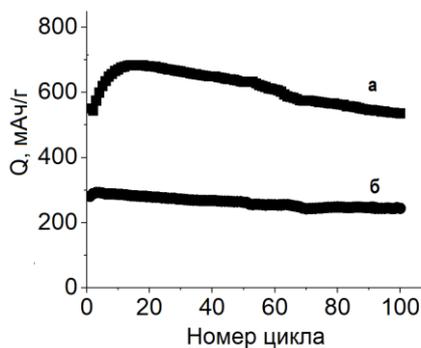
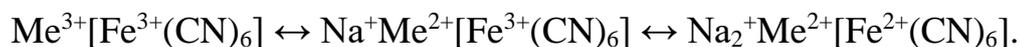


Рисунок 2 – Изменение разрядной емкости Ge–Co–P при внедрении лития (а) и натрия (б); плотность тока 400 мА/г

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда, грант № 21-13-00160.*

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДА НАТРИЯ-НИКЕЛЯ

Натрий-ионный аккумулятор является более дешевой и перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам. Однако при схожем принципе действия для натрий-ионных аккумуляторов необходимы принципы и подходы для создания электродных материалов. Одним из перспективных типов катодных материалов для натрий-ионного аккумулятора являются ферроцианиды переходных металлов, являющихся аналогами берлинской лазури [1]. Накопление и отдача электрической энергии в таких материалах происходит за счёт окисления-восстановления двух редокс-центров. При этом окисление и восстановление сопряжено с процессом интеркаляции и де-интеркаляции ионов натрия:



Прочная каркасная перовскитная структура ферроцианидов обеспечивает высокую скорость диффузии ионов, высокую ресурсную способность [2].

Синтез осуществлялся в одну стадию путем прикапывания трилонатного никелевого комплекса к водному раствору жёлтой кровяной соли ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) в течение 3 часов с последующей выдержкой частиц в маточном растворе в течение 24 часов.

На субмикронном уровне полученный порошок представляют собой частицы размером от нескольких десятков до сотни нанометров (рис. 1), агломерированные в более крупные образования.

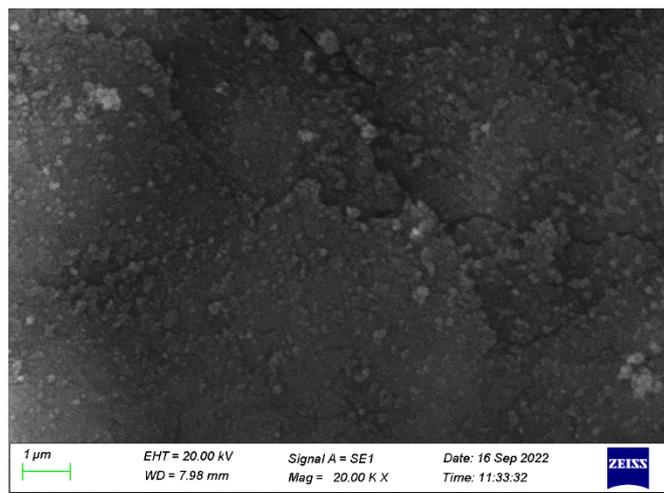


Рисунок 1 – Снимки РЭМ синтезированного $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$

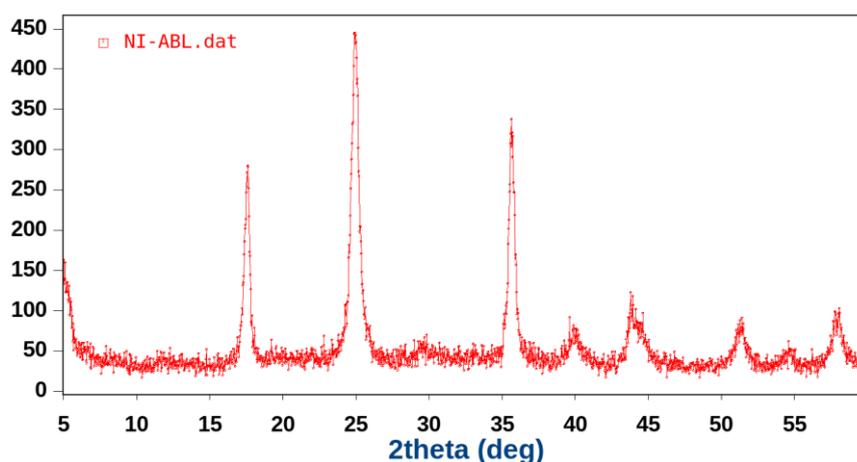


Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма полученного образца

Начальная удельная ёмкость синтезированного катодного материала в 1М растворе NaClO_4 в ПК при гальваностатическом циклировании составила 127 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. К 200 циклу она снизилась до 106 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kubota, K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries / K. Kubota, S. Komaba J. –*Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol. 162, P. A2538–A2550.
2. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability / Otaegui L. [et al.]. – A case of sodium-ion battery cathode. *J. Power Sources*, 2015. – Vol. 297, P. 168–173.

Р.Р. Каюмов, А.А. Лочина,
Д.А. Скворцов, Д.В. Нечаев,
А.Н. Лапшин, Л.В. Шмыглева
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, РФ

ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ КАТИОННЫХ ФОРМ МЕМБРАНЫ НАФИОН

Расширяющаяся область применения химических источников тока (в том числе металл-ионных аккумуляторов) требует интенсивной разработки комплектующих для их эффективной работы. Одной из главных составляющих таких устройств является электролит. В последние годы для повышения пожаро- и взрывобезопасности в мире наблюдается тенденция перехода от жидких электролитов к твердым, в том числе твердополимерным. Среди полимерных электролитов для ХИТ особое место занимает полиэлектролиты. Это материалы, макромолекулы которых содержат в боковых цепях анионы с отрицательным зарядом, а катионы связаны с ними электростатическим зарядом. Такое строение полимера обеспечивает униполярную проводимость по катиону. Для повышения катионной проводимости до необходимого уровня в состав полиэлектролита вводится низкомолекулярный растворитель (пластификатор). Введение в такие модифицированные мембраны специально подобранных полярных апротонных растворителей позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла близких по проводимости к жидким катион-проводящим электролитам, используемым в современных аккумуляторах.

В настоящее время наиболее распространены полимерные мембраны Нафион[®], разработанные фирмой Du Pont. Тefлоновая основа таких материалов представляет собой гидрофобную часть и обеспечивает химическую и термическую стабильность, а также прочностные характеристики. А боковые цепочки полимера, оканчивающиеся сульфогруппой, образуют гидрофобные кластеры, создавая каналы для ионного транспорта. Коммерчески доступная кислая форма Нафиона легко переводится в любую солевую форму. В связи с широким практическим применением таких мембран остро стоит вопрос создания и модификации мембран, которые бы отвечали многим требованиям и запросам рынка.

Для полиэлектролита значимой характеристикой является степень набухания в пластификаторе. Растущее использование смешанных растворителей в электрохимических исследованиях подтолкнуло к оценке пластифицирующих смесей с умеренно высокими диэлектрическими постоянными.

Несмотря на то, что использование индивидуальных растворителей для пластификации Нафiona позволяет в некоторых случаях достигать высоких катион-проводящих свойств, такие проблемы, как узкий интервал рабочих температур и узкое окно электрохимической стабильности, остаются нерешенными. Пластификация мембран бинарными, тройными и даже четвертными смесями растворителей помогает решить эти проблемы.

Самой изученной солевой формой Нафiona является литиевая (остальные формы изучены в меньшей степени). В качестве пластификаторов предпринимались попытки использовать смеси циклических и линейных карбонатов, которые применяются для жидкостных систем. Несмотря на относительно высокую ионную проводимость, достигающую при комнатной температуре 10^{-4} См/см [1,2], из-за высокой летучести и горючести алкилкарбонатов проблемы с безопасностью таких электролитов сохраняются. Применение амидных растворителей в качестве пластификаторов увеличивает значения проводимости до $\sim 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре, но уменьшает электрохимическую устойчивость [1,3,4]. В случае диметилсульфоксида (сильнополярного нелетучего растворителя) при небольшом повышении температуры (≥ 60 °С) происходит растворение полимерной матрицы [3]. В качестве компонентов пластифицирующей смеси могут также выступать такие растворители, как глимы, тетрагидрафуран, сульфолан и др. К сожалению, в литературе крайне мало сведений о температурных зависимостях проводимости полимерных систем на основе Нафiona, пластифицированного апротонными растворителями, и особенно в области отрицательных значений.

Таким образом, проблема получения электрохимически устойчивых и работоспособных в широком интервале температур полимерных электролитов на основе мембран солевых форм Нафiona до сих пор остается актуальной.

В докладе будут представлены последние научные достижения в области применения комплексных пластификаторов для полиэлектролитов на основе мембран, относящихся к семейству Нафion.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием

ЛИТЕРАТУРА

1. Doyle, M. Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties / M. Doyle, M.E. Lewittes, M.G. Roelofs, S.A. Perusich, R.E. Lowrey // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 184. – P. 257.
2. Voropaeva, D.Y. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents, /D.Y. Voropaeva, S.A. Novikova, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev // *Ionics.* – 2018. – V. 24. – P. 1685.
3. Sanginov, E.A. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion / E.A. Sanginov, R.R. Kayumov, L.V. Shmygleva, V.A. Lesnichaya, A.I. Karelin, Yu.A. Dobrovolsky // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 300. – P. 26.
4. Voropaeva, D.Y. Polymer electrolytes for LIBs based on perfluorinated sulfocationic Nepem-117 membrane and aprotic solvents / D.Y. Voropaeva, S.A. Novikova, T. Xu, A.B. Yaroslavtsev // *J. Phys. Chem. B.* – 2019. – V. 123. – P. 10217.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Натрий-ионные аккумуляторы рассматриваются как наиболее перспективные вторичные источники тока, которые могут составить конкуренцию литий-ионным аккумуляторам по стоимости, безопасности и способности работать при пониженных температурах. Принцип действия натрий-ионных аккумуляторов аналогичен принципу действия литий-ионных аккумуляторов и основан на обратимой интеркаляции ионов щелочного металла. Одними из возможных анодных материалов натрий-ионного аккумулятора являются германий, фосфиды германия разной стехиометрии, включая GeP , GeP_3 и GeP_5 , а также композиты состава Ge-Co-P . Германий способен образовывать сплавы с натрием предельного состава Na_3Ge . Процесс взаимодействия натрия с фосфидами германия можно рассматривать как сумму отдельных процессов натрирования фосфора и германия.

Недостатком германия и его соединений является увеличение объема кристаллической решетки при внедрении щелочного металла, что приводит к разрушению анодного материала из-за возникающих внутренних напряжений и, соответственно, сильному падению емкости при циклировании, а также низкой кулоновской эффективностью первого цикла.

Улучшение стабильности германиевых анодов было достигнуто путем синтеза германиевых наноструктур. В частности, нановолокна германия были получены электроосаждением из водных растворов оксида германия на титановые подложки. Полученные структуры представляли собой нити диаметром не более 40 нм. Фосфиды германия были получены методом испарения-конденсации красного фосфора на поверхность нанонитей германия, при температуре 750 °С с последующим медленным охлаждением. Морфология синтезированного фосфида германия (GeP) представляла собой пластинки толщиной около 100 нм. Соединения германия с кобальтом и фосфором (Ge-Co-P) были получены электролизом из водного раствора, содержащего сульфат кобальта и оксид германия. Морфологию Ge-Co-P можно описать как округлые частицы размером от 0.5 до 1.5 мкм. Эти частицы имеют вторичную структуру и состоят из гораздо более мелких первичных частиц.

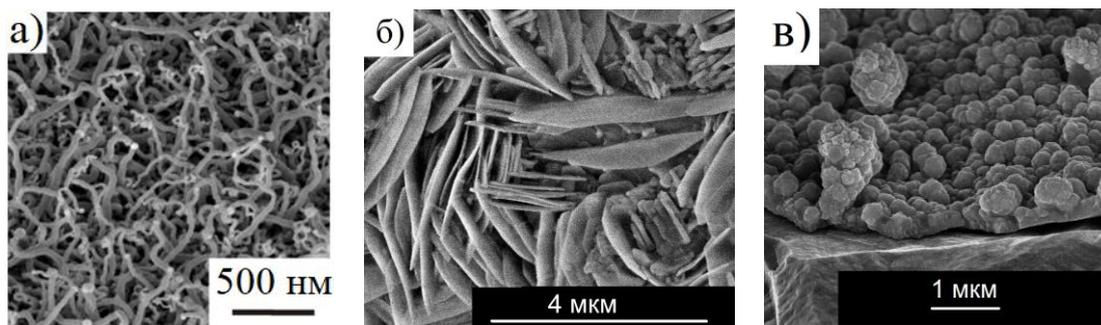


Рисунок 1 - Морфология нанонитей германия (а), фосфида германия (б) и композита Ge-Co-P

Электрохимические исследования анодных материалов проводили в трехэлектродных электрохимических ячейках с натриевым вспомогательным и натриевым электродом сравнения. В качестве электролита использовали 1 М NaClO₄ в смеси пропиленкарбонат – этиленкарбонат (1:1).

Циклические вольтамперограммы синтезированных анодных материалов для начальных циклов представлены на рис. 2. Германий и фосфид германия характеризуются большой необратимой емкостью на первом цикле в отличие от композита Ge-Co-P. Обратимая емкость германия, фосфида германия и композита Ge-Co-P составила 500, 800 и 420 мАч/г, что превышает обратимую емкость твердого углерода при внедрении натрия.

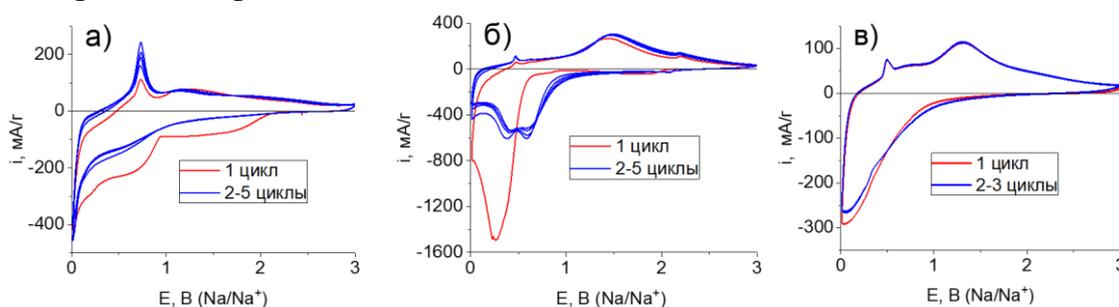


Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы нанонитей германия (а), фосфида германия (б) и композита Ge-Co-P (в). Скорость развертки потенциала 0.1 мВ/с

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00160

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
НИТЕВИДНЫХ НАНОСТРУКТУР Ge
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Нитевидные наноструктуры Ge благодаря своим электрохимическим свойствам являются перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов. В частности, практическая удельная разрядная емкость анода на основе таких структур при комнатной температуре составляет 1300 мАч/г при 1С и около 850 мАч/г при 24С [1]. Кроме того, литий-ионный аккумулятор на основе электрохимической системы «нитевидные наноструктуры Ge-NCA» (многокомпонентный литированный оксид никеля-кобальта-алюминия) способен работать при отрицательных температурах вплоть до -50 °С [2]. Нитевидные наноструктуры Ge получают электрохимическим осаждением из водных растворов GeO₂. Данный способ не требует использования сложного технологического оборудования и высоких температур, а также дорогих и токсичных прекурсоров германия. Кроме того, такой способ позволяет формировать структуры непосредственно на токопроводящей подложке, что позволяет исключить связующие добавки и связанные с ней дополнительные технологические операции. Особенностью этого метода является предварительное формирование на поверхности электрода частиц легкоплавких металлов, которые выступают в качестве центров кристаллизации. Такие частицы служат электродом для восстановления ионов, содержащих Ge, до германия в атомарном состоянии, с их последующим растворением и образованием расплава эвтектического состава. Непрерывная катодная реакция восстановления обеспечивает концентрационное пересыщение расплава германием, в результате чего происходит кристаллизация Ge в расплаве на границе с подложкой.

В данной работе суммируются результаты по формированию нитевидных наноструктур Ge и их применению в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilin, I.M. High-rate and low-temperature performance of germanium nanowires anode for lithium-ion batteries / I.M. Gavrilin, Yu.O. Kudryashova, A.A. Kuz'mina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, V.V. Emets,

R.L. Volkov, A.A. Dronov, N.I. Borgardt, S.A. Gavrilov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021. – 888. – P. 1–11.

2. Kulova, T.L. A $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Ge}$ electrochemical system for lithium-ion batteries / T.L. Kulova, I.M. Gavrilin, Yu.O. Kudryashova, A.M. Skundin, // Mendeleev Commun. – 2020. – 30. – P. 775–776.

УДК 544.623

А.А. Кабанов¹, Е.А. Морхова¹, М.С. Королева¹, А.В. Егорова²

¹ВГБОУ ВО «СамГТУ», г. Самара, РФ;

²ФГАОУ ВО «УрФУ», г. Екатеринбург, РФ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОЛУМБИТОВ MNb_2O_6 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$)

Большинство известных кислород-ионных кристаллических проводников имеют высокую ионную проводимость только при повышенных температурах. Для снижения рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требуются новые материалы с высокой кислород-ионной проводимостью при более низких температурах. При этом в настоящее время известно малое количество структур, которые могут быть классифицированы как чистые кислород-ионные проводники, а большинство материалов с кислород-ионной проводимостью относятся к смешанным проводникам.

Среди кислород-ионных проводников широко изучены оксиды типа флюорита (например, стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония YSZ), перовскиты и фазы Ауривиллиуса. Данные материалы активно применяются в ТОТЭ, однако общей проблемой для них является низкая химическая стабильность в атмосфере CO и CO₂ или при низких парциальных давлениях кислорода. Поэтому важной задачей является поиск новых кристаллических/керамических материалов с кислород-ионной проводимостью, стойких к агрессивным условиям ТОТЭ.

В данной работе мы исследуем вещества из класса колумбитов с общей формулой MNb_2O_6 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$) на предмет кислород-ионной проводимости, так как теоретический анализ показывает возможность кислород-ионной миграции [1].

Ранее в работе [2] измерили диэлектрическую проницаемость MgNb_2O_6 в области умеренных температур (≤ 400 °C) и косвенно указали на присутствия ионной проводимости, что также стимулирует

провести подробные исследования данного класса веществ. Для исследования применялись как теоретические, так и экспериментальные методы, что позволило всесторонне охарактеризовать проводимость в колумбитах.

Теоретические методы включали в себя:

1. Геометрико-топологический (ГТ) анализ каналов миграции ионов кислорода, реализованный в программном пакете ToposPro. Этот подход основан на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры Вороного, вершины и ребра которых соответствуют центрам пустот и каналов между пустотами, соответственно. Система всех вершин и ребер полиэдров Вороного образует так называемую карту миграции. Основным геометрическим критерием является минимальный радиус канала $r_{chan}(\min)$, который определяет ширину «узкого места» между двумя пустотами, доступными для миграции ионов:

$$r_{chan}(\min) = (r_o + r_{env}), \quad (1)$$

где r_o и r_{env} – радиусы рабочего иона (кислорода) и ионов окружения, а γ – коэффициент, учитывающий возможную поляризуемость ионов при прохождении через канал (для кислород-ионных проводников характерно значение 0.90). Таким образом, каналы с $r_{chan}(\min) \geq 1.85 \text{ \AA}$ были исключены.

2. Расчет энергии активации диффузии E_m методом валентных усилий связи (ВУС, англ. BVSE). Расчет был проведен с помощью программы softBV. В рамках ВУС метода мы рассчитали энергию активации диффузии для каждого вида ионов в структуре, чтобы выявить тип ионов с наименьшей энергией активации диффузии и, таким образом, установить вероятный тип ионной проводимости – катионный или анионный.

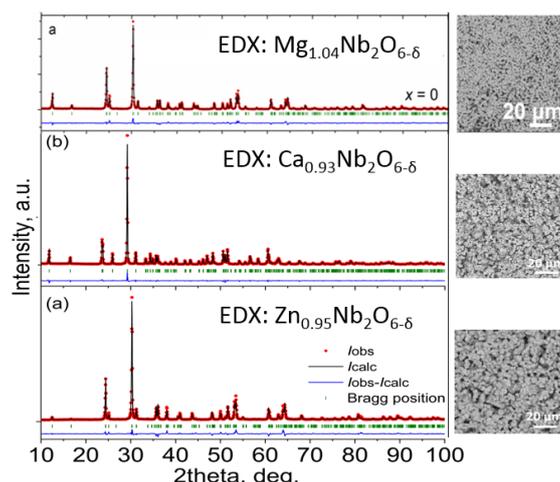
3. Расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП, англ. DFT). Для данных расчетов была применена программа VASP с обменно-корреляционным функционалом в форме GGA-PBE, энергия активации E_m рассчитывалась с использованием метода упругой эластичной ленты (NEB).

Файлы для расчетов методом NEB были подготовлены с использованием скрипта PATHFINDER (<https://pathfinder.batterymaterials.info>). Результаты расчетов приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчетов энергии активации диффузии E_m и ширины запрещенной зоны E_g в рамках ВУС и ТФП подходов

Формула	ВУС			ТФП						
	$E_m (O^{2-}), \text{эВ}$			$E_m (M^{2+}), \text{эВ}$			$E_m (O^{2-}), \text{эВ}$			$E_g, \text{эВ}$
	1D	2D	3D	1D	2D	3D	1D	2D	3D	
MgNb ₂ O ₆	0.10	0.42	0.75	1.63	2.53	-	1.25	1.39	1.44	4.96
CaNb ₂ O ₆	0.21	0.39	1.10	1.46	2.49	5.75	0.22	1.63	2.21	4.89
ZnNb ₂ O ₆	0.19	0.43	1.20	1.14	2.02	5.25	0.25	1.38	1.47	4.72

Для подтверждения теоретических результатов проведен синтез колумбитов $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$) методом Печини, заключающемся в сжигании органо-неорганических прекурсоров: $M(\text{NO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, где $M=\text{Mg}$ ($n=6$), Ca ($n=4$), Zn ($n=6$) (99.9 %), Nb_2O_5 (99.9%) и лимонной кислоты (ЛК). Нитраты нагревали до температуры плавления, затем добавляли Nb_2O_5 и порошок лимонной кислоты в количестве соответствующем соотношению $n(\text{ЛК}):n(M(\text{NO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O})=1:1$. После дальнейшего нагревания и перемешивания образовывалась фаза в виде геля, которая постепенно сгорала и превращалась в порошок. Дополнительное прокаливание всех образцов осуществляли при температурах $T, ^\circ\text{C}$ ($t, \text{ч}$): 650(1), 1000(5), 1100(20), 1250(5) с промежуточным перетиранием. Далее проведен структурный анализ полученных образцов методами порошковой рентгеновской дифракции, а элементный состав изучался при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Поверхность образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты синтеза $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$) представлены на рисунке 1.



Риснок 1 – Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и микрофотографии (справа) для синтезированных образцов колумбитов $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$)

Данные по электропроводности были получены методом спектроскопии импеданса (анализатор иммитанса E7-28) с использованием двухточечной методики. Параметры измерения были следующими: 0.5

В, 25-750 °С, 25-10⁷ Гц, на воздухе, серебряные электроды.

Дополнительно измерена проводимость в зависимости от парциального давления кислорода pO_2 , которое контролировали с помощью кислородного насоса и измеряли с помощью автоматического электрохимического датчика «Цирконий-М» (<https://zirconiaproject.wordpress.com>). Исследования проводились в диапазоне давлений $pO_2=0.21 \div 10^{-20}$ атм и температур 500–900 °С, с шагом нагрева 100 °С и длительной выдержкой (около 36 ч) для достижения равновесия при $T = \text{const}$ и $pO_2 = \text{const}$. Результаты представлены на рисунке 2.

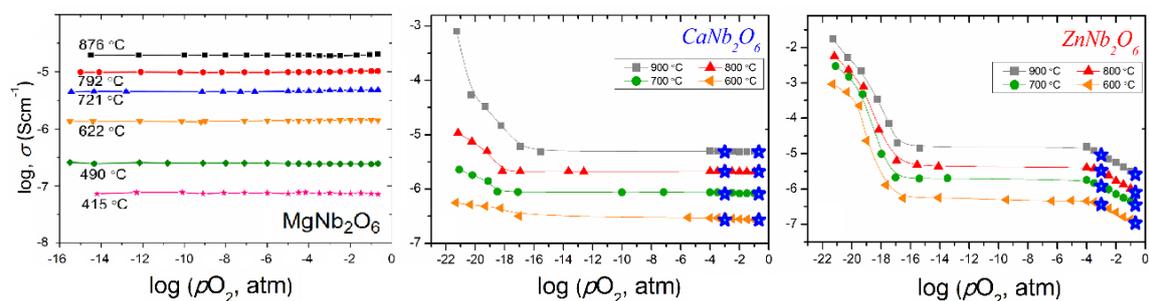


Рисунок 2 – Зависимость проводимости синтезированных образцов колумбитов MNb_2O_6 ($M = Mg, Ca, Zn$) от парциального давления кислорода при 600 °С – 900 °С

Выводы: в работе показано, что колумбиты MNb_2O_6 ($M = Mg, Ca$) обладают чистой кислород-ионной проводимостью, а - $ZnNb_2O_6$ – смешанной электронно-ионной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10026, <https://rscf.ru/project/19-73-10026>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morkhova, Y.A., Magnocolumbites $Mg_{1-x}M_xNb_2O_{6-\delta}$ ($x=0, 0.1,$ and $0.2; M=Li$ and Cu) as New Oxygen Ion Conductors: Theoretical Assessment and Experiment / Y.A. Morkhova, M.S. Koroleva, A.V. Egorova, A.A. Pimenov, A.G. Krasnov, B.A. Makeev, V.A. Blatov, A.A. Kabanov // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – 127, 1. – С. 52–58.
2. Singh, K.N., Synthesis, characterization and dielectric relaxation of phase pure columbite $MgNb_2O_6$: optimization of calcination and sintering / K.N. Singh, P.K. Bajpai // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – 405, 1. – С. 303–312.

**ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ $Zn_{1-x}Mn_2O_4$
ДЛЯ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Цинк-ионные аккумуляторы с катодом на основе оксидов и смешанных оксидов марганца являются перспективными накопителями энергии [1]. По принципу работы они схожи с литий-ионными аккумуляторами, поскольку на положительном электроде при их разряде происходит интеркаляция катионов цинка в кристаллы твердого вещества. В отличие от катиона Li^+ , катион Zn^{2+} за счёт большего заряда сильнее взаимодействует с анионной подрешёткой кристаллов, что затрудняет его интеркаляцию в объём твердотельной матрицы [1, 2]. В результате процесс может ограничиваться тонкими поверхностными слоями (единицы нм). В данной работе показано, что увеличение площади поверхности электродов может оказаться решающим фактором для достижения высоких емкостных характеристик цинк-ионных аккумуляторов.

Объектом исследования был манганит цинка $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ с кристаллической структурой нормальной шпинели. Синтез $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ осуществлялся термическим разложением смеси цитратов цинка и марганца на воздухе при 460 °С [3]. После синтеза порошок манганита цинка подвергался травлению в водном растворе H_2SO_4 (1,7%) в течение различного времени (1–24 часа). Такая кислотная обработка манганита цинка приводит к уменьшению мольной доли цинка в соединении [3].

На рис. 1 а приведены электронно-микроскопические (ЭМ) изображения порошков шпинели. Образец без кислотной обработки образован агломератами частиц различной формы с линейными размерами 1–10 мкм. После обработки в растворе H_2SO_4 появляются неровности и шероховатости на поверхности агломератов, а также множество частиц меньшего размера.

Наличие шпинельной структуры манганита цинка подтверждается данными рентгенофазового анализа – рефлексы соответствуют JCPDS 24-1133 (рис. 1 б). После кислотной обработки положение пиков на рентгенограмме не изменяется, в то время как их интенсивность значительно уменьшается, а полуширина возрастает. Это позволяет утверждать, что размеры кристаллитов шпинели при химическом травлении в растворе H_2SO_4 уменьшаются и возрастает доля рентгеноаморфного вещества.

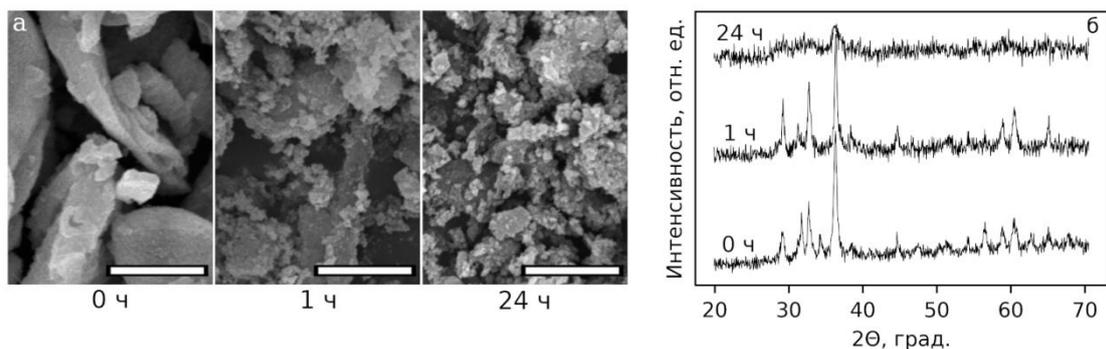


Рисунок 1 – ЭМ-изображения (а) и рентгеновские дифрактограммы (б) для $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ с различным временем кислотного травления. Масштаб – 2 мкм.

Образцы $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ исследовались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в двухэлектродном варианте: измерялась зависимость тока от циклически изменяемого напряжения на миниатюрном элементе питания CR2032. Отрицательным электродом выступал цинк, а положительным – композит, содержащий смесь $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ с проводящей добавкой (ацетиленовая сажа) и связующим (поливинилиденфторид). Композит наносили на сетку из нержавеющей стали. В качестве электролита использовали раствор трифлата цинка $Zn(CF_3SO_3)_2$ в ацетонитриле ($c = 0,5$ моль/л). Апротонный растворитель был выбран для того, чтобы исключить интеркаляцию катионов H^+ в материал положительного электрода. ЦВА приведены на рис. 2.

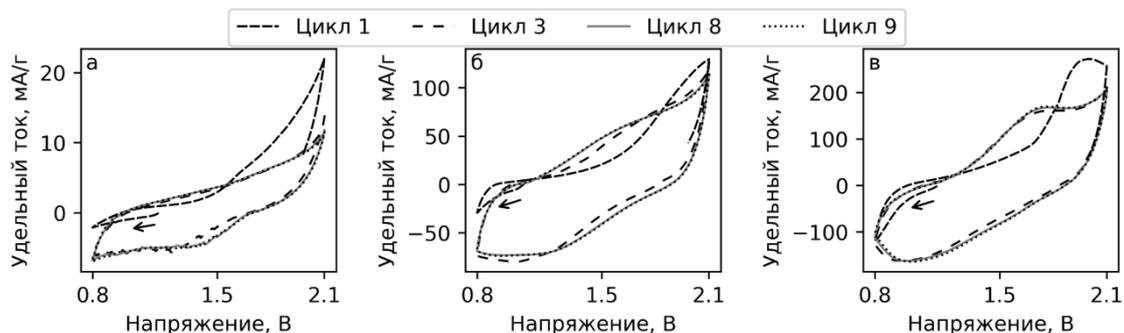


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы ячеек с $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ без кислотной обработки (а) и с обработкой в течение 2 ч (б) и 24 ч (в)

На вольтамперограммах наблюдается рост удельных токов, нормированных на массу материала положительного электрода, с увеличением времени кислотной обработки. Пики тока при этом – катодный при 1,0 В и анодный при 1,7 В – становятся более выраженными. У всех образцов вид ЦВА и разрядная ёмкость наиболее сильно отличается между первым и последующими циклами. При дальнейшем циклировании различия снижаются. Как видно из рисунка

2, кривые на циклах 8 и 9 фактически накладываются друг на друга. На основании данных вольтамперометрии была рассчитана удельная разрядная ёмкость различных образцов шпинелей.

Удельная площадь поверхности для $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ электродов определялась импедансометрическим методом, разработанным в работе [4] для MnO_2 -электродов. Оксидные соединения марганца катализируют реакцию анодного окисления воды с выделением кислорода. На начальной стадии интермедиаты этой реакции адсорбируются на поверхности электродов. Процесс адсорбции проявляется на спектрах импеданса как электрическая ёмкость C_a в фарадеевской ветви электрической эквивалентной схемы на рис. 3 а. Данная ёмкость пропорциональна площади контакта твёрдой фазы с электролитом. Следует отметить, что в работе [4] реальная площадь поверхности электродов определялась атомно-силовой микроскопией.

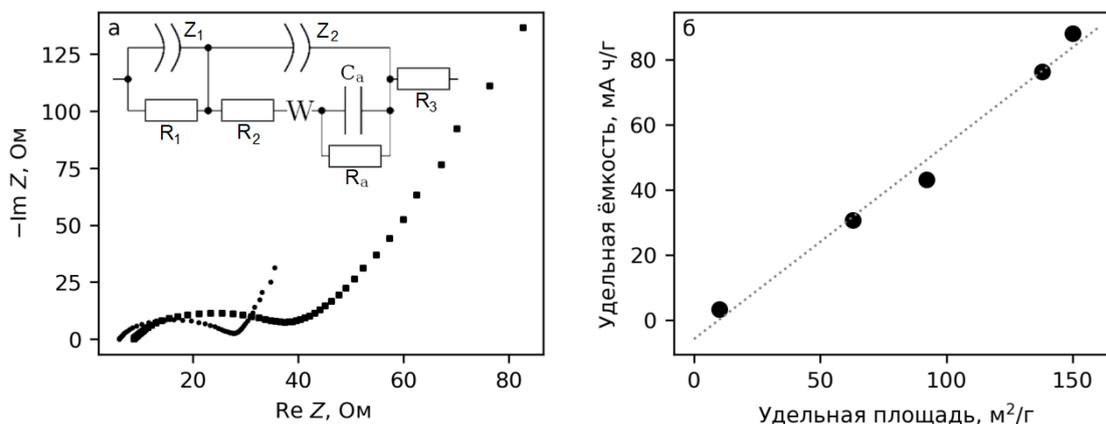


Рисунок 3 – Диаграммы Найквиста (а) для электродов $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ с кислотной обработкой (24 ч, точки) и без обработки (квадраты), зависимость удельной ёмкости аккумуляторов от удельной площади поверхности положительного электрода (б). На вставке – электрическая эквивалентная схема, обозначены: R – сопротивление, Z – элемент постоянной фазы, W – элемент Варбурга, C – ёмкость.

Для измерения удельной площади поверхности образцов шпинелей записывались спектры импеданса электродов $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ в водном растворе KOH концентрацией 0,1 моль/л при 1,38 В относительно обратимого водородного электрода (рис. 3 а). Из полученных данных извлекались значения адсорбционной ёмкости C_a , которые использовались для расчета площади поверхности.

Разрядная ёмкость линейно зависит от площади поверхности электродов (рис. 3 б). Данные величины хорошо коррелируют между собой (коэффициент детерминации r^2 составляет 0,99). Образец шпинели без кислотной обработки продемонстрировал ёмкость 3,2 мАч/г, в то время как максимальная величина ёмкости получена на

образце с максимальным временем кислотной обработки 24 ч – 88 мАч/г.

Заключение. Удельная ёмкость неводных цинк-ионных батарей, использующих положительные электроды на основе шпинелей $Zn_{1-x}Mn_2O_4$, возрастает на порядок после предварительной обработки порошков этого соединения водным раствором H_2SO_4 . Методом импедансной спектроскопии установлено, что кислотное растравливание кристаллитов $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ приводит к резкому увеличению их электроактивной поверхности. Установлена прямо пропорциональная зависимость между удельной ёмкостью электродного материала $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ и его удельной поверхностью.

Увеличение удельной поверхности за счет наноструктурирования твердых соединений для электродов может оказаться решающим фактором в обеспечении высоких ёмкостных характеристик цинк-ионных батарей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Konarov, A. Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries / A. Konarov [et al.] // ACS Energy Letters. – 2018. – Vol. 3. – No. 10. – P. 2620-2640.
2. Yuan, C. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg^{2+} , Zn^{2+}) into λ - MnO_2 for rechargeable aqueous battery / C. Yuan [et al.] // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 116. – P. 404-412.
3. Zhang, N. et al. Cation-deficient spinel $ZnMn_2O_4$ cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery / N. Zhang [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Vol. 138. – No. 39. – P. 12894-12901.
4. Aufa, M.H. Fast and accurate determination of the electroactive surface area of MnO_x / M.H. Aufa [et al.] // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 389. – P. 138692.

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$

В настоящее время использование в литиевых аккумуляторах твердофазных электролитов, взамен жидких или полимерных, рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений развития данного вида источников тока. Круг материалов, потенциально пригодных для использования в качестве твердофазных литийпроводящих электролитов, достаточно обширный [1]: оксидные материалы со структурой граната и перовскита, сульфидные материалы, нитриды и оксинитриды, материалы со структурами типа NASICON и LISICON, и другие. Одним из критериев, которым должен удовлетворять твердофазный электролит, является приемлемое значение величины литий-ионной проводимости, которая, в свою очередь, тесно связана с кристаллической структурой материала. Как правило, в большинстве работ при изучении взаимосвязи «структура – проводимость» рассматривается статическая усредненная структура – структура дальнего порядка, – исследуемая дифракционными методами. Однако известно, что особенности локальной структуры, точечные дефекты часто определяют поведение различных функциональных свойств твердофазных материалов. Исходя из этого, изучение особенностей локальной структуры – структуры ближнего порядка – литийпроводящих материалов представляет большой интерес и будет способствовать расширению понимания процессов литий-ионного транспорта в них и их более успешному применению.

Среди материалов, перспективных в качестве литийпроводящих твердофазных электролитов, большое внимание заслуживают материалы на основе $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (LGP). Они имеют структуру типа NASICON и обладают такими преимуществами, как высокая стабильность в контакте с металлическим литием и с влажным воздухом [2]. Частичное замещение германия на алюминий ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ или LAGP) приводит к значительному возрастанию литий-ионной проводимости, до 3-4 порядков при $x = 0.5$. На величину проводимости также влияет способ синтеза материала, и наибольшие ее значения наблюдаются для стекло-керамик, т.е. когда материал получают направленной кристаллизацией стекла [3]. В этой связи, в рамках данной работы предложено изучить

особенности локальной структуры стекол и стекло-керамик $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ и оценить ее изменения в ходе кристаллизации стекла и при частичном замещении германия на алюминий.

Для исследования локальной структуры использовали метод полного рентгеновского рассеяния с последующим преобразованием измеренных экспериментальных данных в функции парного распределения (PDF). Измерения выполнялись с применением монокристалльного дифрактометра Bruker D8 Quest с $\text{Mo K}\alpha$ излучением [4].

Из полученных результатов (рис. 1) следует, что первые признаки кристаллизации стеклообразных образцов проявляются уже при температуре термообработки 620°C , а при температуре 670°C аморфная составляющая полностью исчезает. При этом для кристаллических образцов данные PDF хорошо описываются структурой с пространственной группой R-3c, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

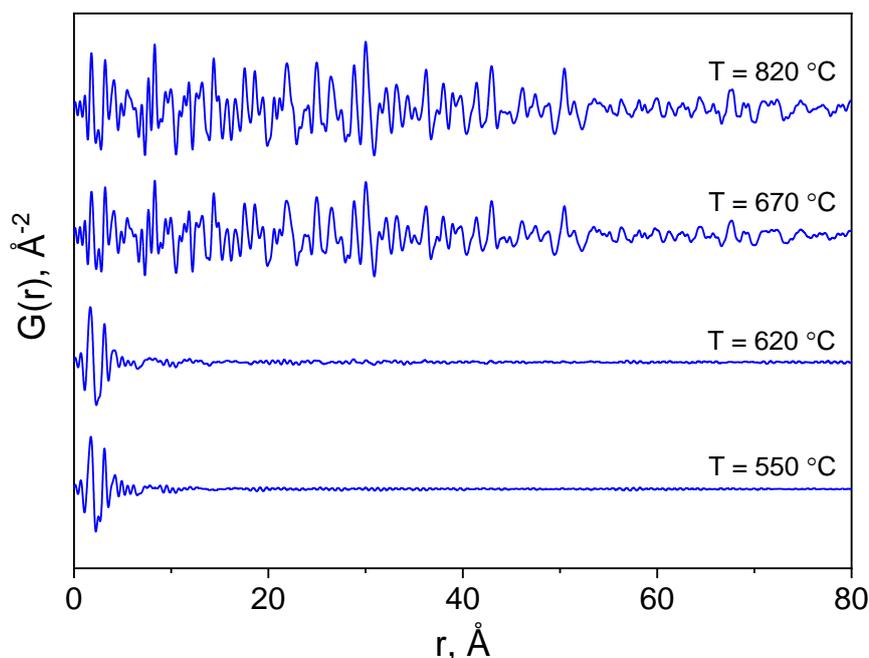


Рисунок 1 – Функции парного распределения (PDF) для $\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ при различных степенях кристаллизации, полученных путем прокалики стекла при различных температурах T .

Для аморфных образцов в качестве структурных моделей использованы изолированные кластерные фрагменты, извлеченные из кристаллической структуры LGP и содержащие от 1 до 14 атомов Ge в окружении PO_4 анионов. Ионы лития в силу их слабой рассеивающей способности в кластерные модели не добавлялись. Наилучшее описание PDF было получено для модели $\text{Ge}(\text{PO}_2)_6$ с октаэдрическим окру-

ж
е
н
и
е
м

сферой атомов Ge.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда,
грант 22-73-00261*

ЛИТЕРАТУРА

1. Sun, C. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries / C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D.P. Wilkinson, J. Zhang // *Nano Energy*. – 2017. – V. 33. – P. 363-386.
2. Hou, M. Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries / M. Hou, F. Liang, K. Chen, Y. Dai, D. Xue // *Nanotechnology*. – 2020. – V. 31. – 132003.
3. Pershina, S. Promising high-conductivity $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes: the effect of crystallization temperature on the microstructure and transport properties / S. Pershina, A. Pankratov, E. Vovkotrub, B. Antonov // *Ionics*. – 2019. – V. 25. – P. 4713-4725
4. Tsymbarenko, D. Quick and robust PDF data acquisition using a laboratory single-crystal X-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution / D. Tsymbarenko, D. Grebenyuk, M. Burlakova, M. Zobel // *Journal of Applied Crystallography*. – 2022. – V. 55. – P. 890-900.

С.А. Ли, Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин,
И.К. Мартынова, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин
ИФХЭ РАН имени А.Н. Фрумкина, г. Москва, РФ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦИИ ФОСФИДА ГЕРМАНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ЦИКЛИРОВАНИИ В НАТРИЙСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Фосфид германия (GeP) рассматривается как перспективный, хотя и малоисследованный, материал отрицательного электрода (анода) натрий-ионного аккумулятора, т. к. имеет приемлемую удельную ёмкость, но электроды демонстрируют деградацию при циклировании.

Было проведено гальваностатическое циклирование электрохимической ячейки с рабочим электродом из GeP, вспомогательный электрод и электрод сравнения изготовлены из натрия. На рисунке 1 показаны измерение разрядной ёмкости, кулоновской эффективности и зарядно-разрядные кривые при циклировании в течение 100 циклов.

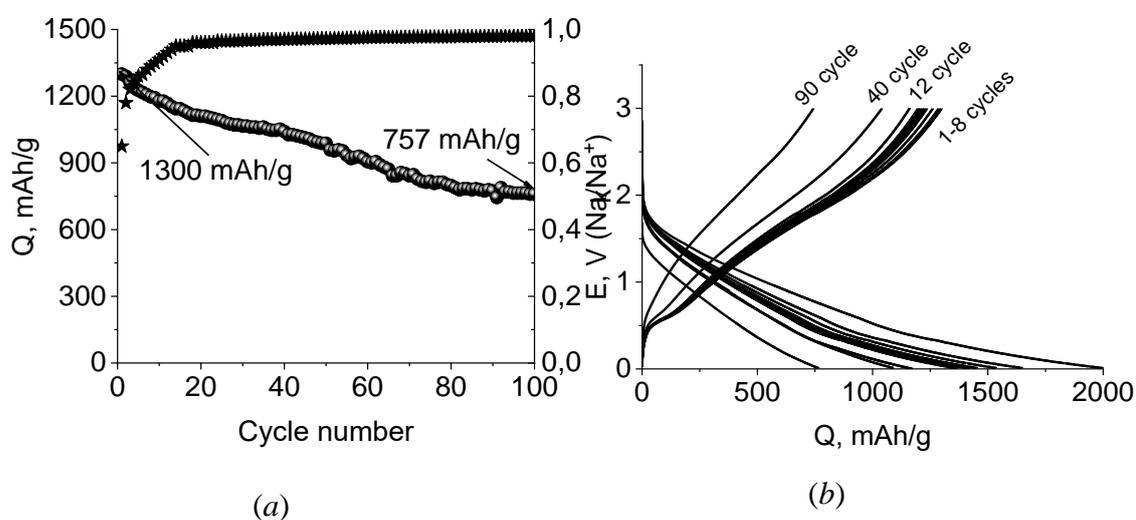


Рисунок 1 – Изменение разрядной емкости Q и кулоновской эффективности k (a) и зарядно-разрядные кривые GeP (b). Плотность тока 30 мА/г

Также, были зарегистрированы спектры электрохимического импеданса на разных этапах циклирования (рис. 2).

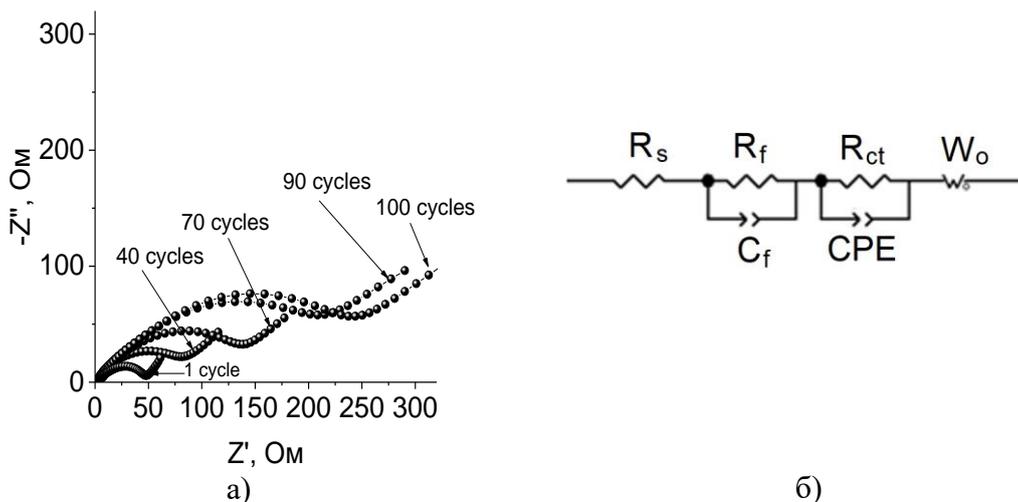


Рисунок 2 – Спектры импеданса GeP, зарегистрированные на различных циклах (а) и эквивалентная схема для моделирования спектров импеданса (б)

Таблица 1 – Расчетные значения параметров эквивалентной схемы, зарегистрированных на 1, 40, 70, 90 и 100 циклах.

Но- мер цикла	R_s , Ohm	R_f , Ohm·cm ²	C_f , F / cm ²	R_{ct} , Ohm·cm ²	C_{dl} , F / cm ²	W_o , Ohm/s ^{1/2}	D_{eff} , cm ² /s
1	1.4	16.0	$5.2 \cdot 10^{-6}$	205.0	$4.8 \cdot 10^{-6}$	30.6	$6.0 \cdot 10^{-14}$
40	1.7	20.5	$3.8 \cdot 10^{-6}$	288.0	$3.9 \cdot 10^{-6}$	122.6	$4.0 \cdot 10^{-15}$
70	2.3	38.5	$2.1 \cdot 10^{-6}$	544.0	$2.95 \cdot 10^{-6}$	184.2	$1.6 \cdot 10^{-15}$
90	2.6	65.5	$1.6 \cdot 10^{-6}$	732.5	$3.0 \cdot 10^{-6}$	248.0	$1.0 \cdot 10^{-15}$
100	2.6	67.0	$1.6 \cdot 10^{-6}$	735.0	$2.8 \cdot 10^{-6}$	259.3	$0.9 \cdot 10^{-15}$

Из рис. 2. и таблицы 1 следует, что при длительном циклировании происходит увеличение сопротивления SEI, сопротивления переноса заряда и константы Варбурга за счёт постепенного нарастания SEI и изменения её пористости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда, грант № 21-13-00160*

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ НУЖД ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Использование и применение технологий получения и обработки функциональных наноматериалов включено в перечень критических технологий РФ. Многофункциональные наноразмерные структуры обладают уникальными физическими свойствами, которые не могут быть реализованы в объемных материалах. К таким структурам относятся пористый кремний (por-Si) и современные материалы на его основе, нанокompозиты и гибридные структуры, с перспективными свойствами для создания на их основе устройств полупроводниковой нано-и оптоэлектроники, а также сенсорных элементов и материалов для биомедицинских применений.

Но, обладая интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне por-Si и выделяясь простотой получения, пористый кремний имеет недостаточно стабильные свойства, которые по многим параметрам варьируются в широком диапазоне. Благодаря развитой поверхности por-Si подвержен нежелательным внешним воздействиям, что проявляется в деградации материала под действием воздуха, при повышенной влажности, в условиях направленного освещения. Кроме того, фазовый состав подобных структур может изменяться от поверхности к объему, что приводит к необходимости привлечения широкого комплекса различных методик исследований на основе рентгеновской и оптической спектроскопии. На ИК-спектрах пропускания (НПВО) всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию, в значительной степени выражена широкая полоса $600-700\text{ см}^{-1}$ с пиком в области 616 см^{-1} , характерным для связей Si-Si, которая исчезает в образцах, не обладающих фотолюминесценцией (Рис. 1). Этот эффект наличия/отсутствия

ИК-полосы с максимумом 616 см^{-1} можно использовать в качестве методики экспресс-контроля качества получаемого пористого кремния для нужд оптоэлектроники.

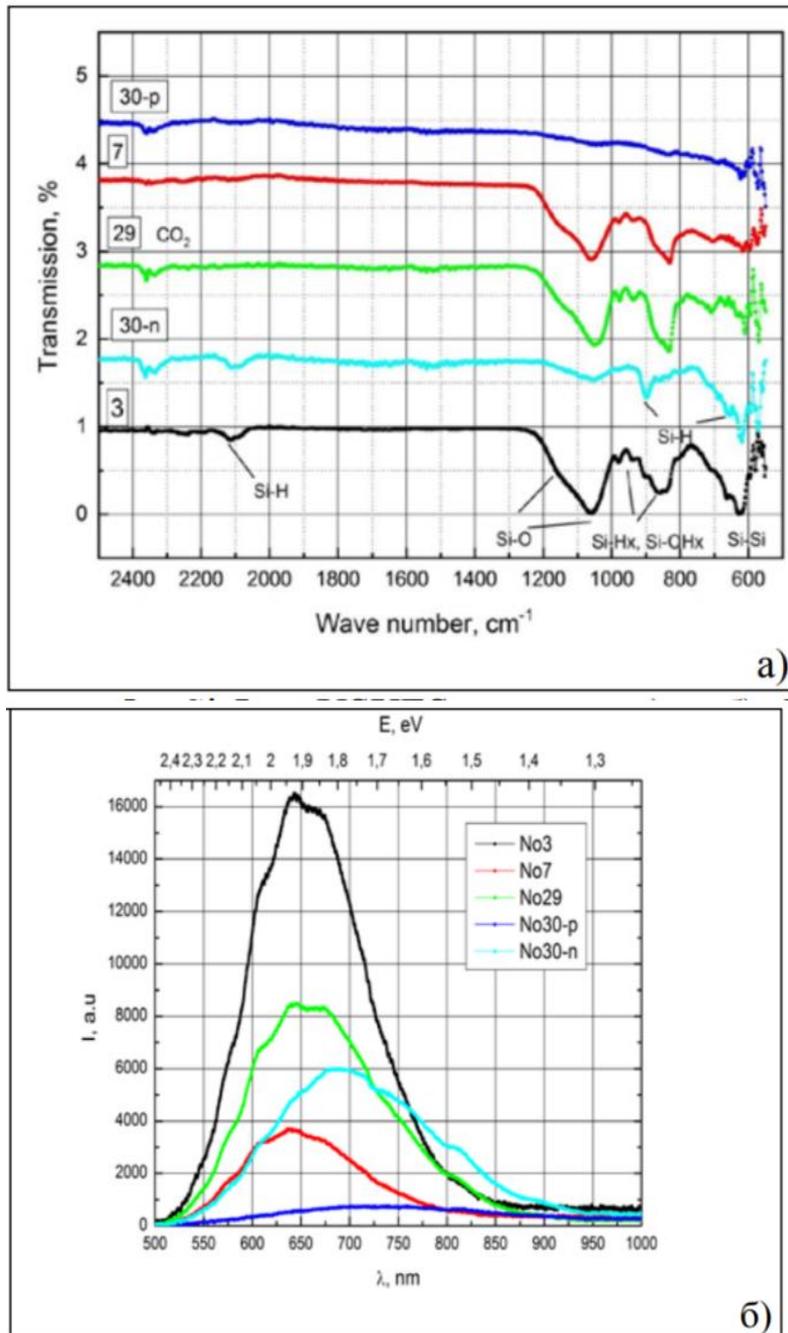


Рисунок 1 – Si L_{2,3} USXES спектры а) и б) ФЛ-спектры ($\lambda_{\text{возб}}=405$ нм) образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на атмосфере 30 дней

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта
Российского научного фонда 19-72-10007*

В.В. Яскельчик, А.В. Жук, А.А. Черник, И.М. Жарский
БГТУ, г. Минск, РБ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АММИАКАТНО-ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

Значительное влияние на электрохимическое поведение металлов оказывают физико-химические свойства раствора, в котором протекают электрохимические и химические процессы. Переход от простых гидратированных ионов металла к комплексным частицам способствует усилению влияния диффузионных процессов. Поэтому для улучшения структуры покрытий возникает необходимость использования сложных по химическому составу (комплексных) электролитов.

В практике химического анализа широко используются фотометрические методы, поскольку они отличаются относительной простотой и дешевизной. Фотометрические методы определения меди остаются одними из наиболее распространенных вследствие большого ассортимента реагентов, образующих с ионами меди светопоглощающие соединения [1–3].

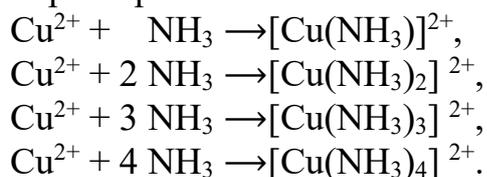
Комплексы меди являются важными объектами исследования в различных областях химии, физики и биологии. Они обладают разнообразными свойствами, включая катализ, антиоксидантную активность, антимикробное действие и другие. Однако механизм образования и свойства данных комплексов до сих пор не до конца изучены.

Комплексы меди имеют зеленую, коричневую или голубую окраску. Обладая подвижной электронной оболочкой, Cu^{2+} в своих комплексных соединениях реализует разнообразные типы координации. Структура комплексных соединений чрезвычайно сложна, имеет многие особенности, зависящие от природы комплексообразователя и лигандов.

В данной работе было проведено спектрофотометрическое исследование аммиакатно-цитратных комплексов меди. Были изучены спектры поглощения и флуоресценции данных комплексов, а также определены их концентрации в цитратном электролите меднения. Полученные результаты позволяют более глубоко понять механизм образования и свойства данных комплексов.

Методика эксперимента. Стандартные растворы меди (II) готовили из навески соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ классификации «ч.д.а.», с добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и лимонной кислоты.

Известно, что процесс взаимодействия ионов меди (II) с аммиаком носит ступенчатый характер:



В свою очередь лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) образует с ионами меди комплексы различного состава в зависимости от pH среды.

Спектрофотометрируемые образцы готовили путем смешения в разных пропорциях исходных растворов с прибавлением раствора лимонной кислоты и доведением объема раствора водой до 50 мл. С помощью спектрофотометра регистрировали спектры поглощения.

Для измерения pH использовали иономер со стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Точность измерения составила 0,01 ед. pH. Корректировали значения pH 0,1 М раствором NaOH (ч.д.а.).

Обработку спектральных данных и моделирование производили с использованием пакета Microsoft Excel.

Так как растворы комплексобразователей с ионами Cu^{2+} окрашены, были сняты спектры поглощения $A = f(\lambda)$ фотометрируемых комплексов $\text{Cu} - \text{NH}_3$ и $\text{Cu} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Измерения проводили в видимой области (400–700 нм) относительно дистиллированной воды. Установлено, что в интервале длин волн 400–500 нм спектры содержат полосы поглощения фотометрируемых комплексов. В этом случае оптимальной длиной волны $\lambda_{\text{оптим}}$ является длина волны, при которой наблюдается максимальная разность в значениях молярных коэффициентов $\Delta\epsilon$ и положения максимумов поглощения комплексов $\Delta\lambda$. Этим условиям для комплекса $\text{Cu} - \text{NH}_3$ отвечает длина волны $\Delta\lambda = 482$ нм, а для $\text{Cu} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $\Delta\lambda = 422$ нм.

Проведенные исследования также показали, что окрашенные комплексы ионов Cu^{2+} образуются быстро и являются достаточно устойчивыми при комнатной температуре.

Для определения концентрации комплексобразователей был использован метод градуировочного графика.

Результаты измерений серии стандартных растворов представлены на рисунке 1.

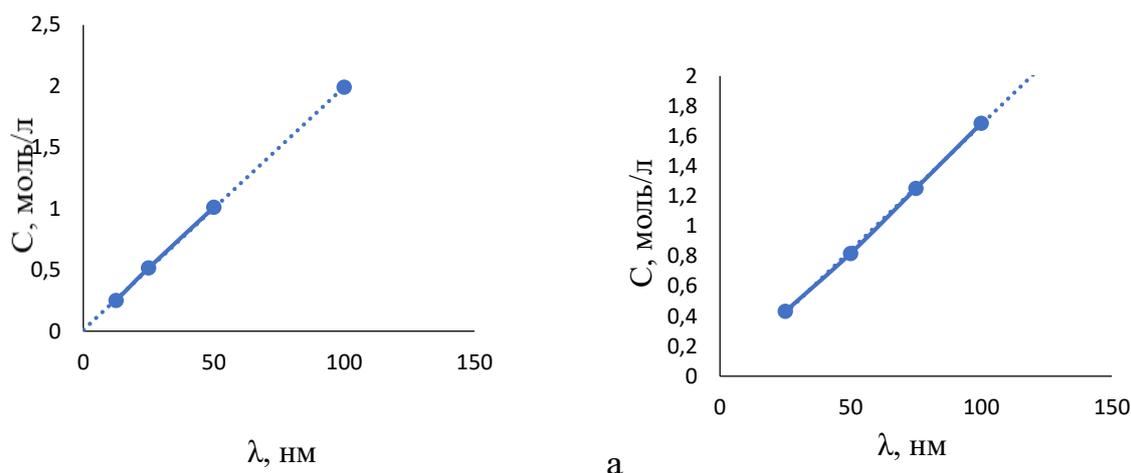


Рисунок 1 – Результаты измерения спектров поглощения для аммиакатного (а) и цитратного (б) комплексов

По экспериментальным данным рассчитаны параметры уравнения градуировочной прямой $A = a + b \cdot C$. При расчете использовали метод наименьших квадратов.

Уравнение градуировочной прямой (рисунок 1, а) для аммиакатного комплекса:

$$A = 0,0128 + 0,0198 \cdot C.$$

Уравнение градуировочной прямой (рисунок 1, б) для цитратного комплекса:

$$A = - 0,001 + 0,0168 \cdot C.$$

С помощью математической обработки результатов, массовые концентрации аммиакатных и цитратных комплексов составили 29,78% и 69,48% соответственно.

Таким образом, была подобрана методика определения содержания аммиакатных и цитратных комплексов в электролите меднения, получены графические зависимости спектров поглощения и установлены массовые концентрации комплексов в электролите.

ЛИТЕРАТУРА

- цимирский К.Б. Проблемы бионеорганической химии. М., 1976.
- Murakami T., Orihashi Z., Kikuchi Y. // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 303. № 2. P. 148.
 - Kasuga N.C., Sekino K., Ishikawa M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2003. V. 96. P. 298. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00156-9)

УДК 620.197.2: 621.794.61

А.В. Сундукова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян
ФГБОУ ВО РХТУ имени Д.И. Менделеева», г. Москва, РФ

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Наиболее распространенным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий до настоящего времени остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, несмотря на серьезный недостаток этого процесса – высокую токсичность применяемых растворов.

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений Cr (VI) в продукции машиностроения и электроники.

Другим существенным недостатком процессов хромирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании (до температур 160°C и выше) их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих в «горячих точках», например, в подкапотном пространстве автомобиля.

В связи с ужесточением экологических требований к продукции машиностроения и электроники предполагается ограничение использования токсичных соединений таких металлов, как никель, кобальт, хром при формировании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованных деталях. Поэтому разработка способов получения на цинке конверсионных покрытий, не содержащих соединений этих металлов, является актуальной задачей.

Для замены процесса хромирования при получении защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованной стали могут использоваться молибдатные, ванадатные, кремний- или титан, цирконий-содержащие покрытия [1-3]. Но молибдатные и ванадатные покрытия значительно уступают по защитной способности хроматным слоям, а кремний- и титан, цирконий-содержащие покрытия пока не получили распространения на практике.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии оцинкованной стали, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [4,5]. С учетом этого, возможной заменой конверсионным хроматным покрытиям могут стать конверсионные покрытия на основе соединений

редкоземельных металлов.

Следует отметить, что в ряде случаев в числе требований к пассивирующим слоям на цинке является их бесцветность, (аналогично хроматным бесцветным покрытиям), при этом по защитной способности они не должны уступать радужным хроматным слоям.

В настоящей работе исследована возможность получения покрытий с таким сочетанием свойств растворов содержащих ионы редкоземельных металлов с целью замены экологически опасных процессов хроматирования.

Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитно-декоративных или адгезионных покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой токсичным хроматным покрытиям.

Добавление соединений редкоземельного металла (РЗМ) и лимонной кислоты к растворам приводит к увеличению защитной способности, стойкости к истиранию, морозо- и термостойкости формирующихся покрытий, а также к большей их однородности по внешнему виду и равномерности по толщине.

Разработаны растворы для бесцветной пассивации оцинкованных поверхностей, содержащие:

La^{3+} 2,5 г/л, Y^{3+} 0,4 г/л, Nd^{3+} 0,1 г/л, H_2O_2 10 мл/л, H_3Cit 2 г/л;

La^{3+} 2,5 г/л, Ce^{3+} 0,4 г/л, Y^{3+} 0,1 г/л, H_2O_2 10 мл/л, H_3Cit 2 г/л,

при pH 2,5-3, t 30 °C, τ 90 с, t сушки 70 – 80 °C; τ сушки 10 – 15 мин.

Эллипсометрические измерения показали, что покрытия, сформированные в исследованных конвертирующих растворах независимо от природы органической кислоты (лимонная/галловая) имеют толщину 180-230 нм, что примерно в 5 раз меньше, чем у хроматных покрытий, и при этом не уступают им по защитной способности.

Исследования износостойкости покрытий показали, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают La-Ce-Nd-, и La-Ce-Y-содержащие покрытия (3600 циклов до полного истирания покрытия).

Показано, что наиболее приближенными по внешнему виду к бесцветному хроматному покрытию являются La-Y-Nd-, La-Ce-, La-Ce-Y-содержащие покрытия, для которых отклонение цвета от эталонного равнялось 1,19; 1,95 и 2,54 % соответственно. La-Y-Nd-содержащее покрытие оказалось лучшим и по защитной способности (110с).

Полученные с применением высокоточного потенциостата Autolab PGT302N диаграммы коррозии и значения токов коррозии приведены на рис. 1.

Сравнение токов коррозии цинкового покрытия с пассивирую-

щим конверсионным покрытием показывает, что по защитной способности La-Y-Nd-содержащее покрытие сопоставимо с радужным и превосходит бесцветные хроматные покрытия, токи коррозии равны $9,11 \cdot 10^{-7}$; $7,68 \cdot 10^{-7}$ и $1,01 \cdot 10^{-5}$ А/см² соответственно.

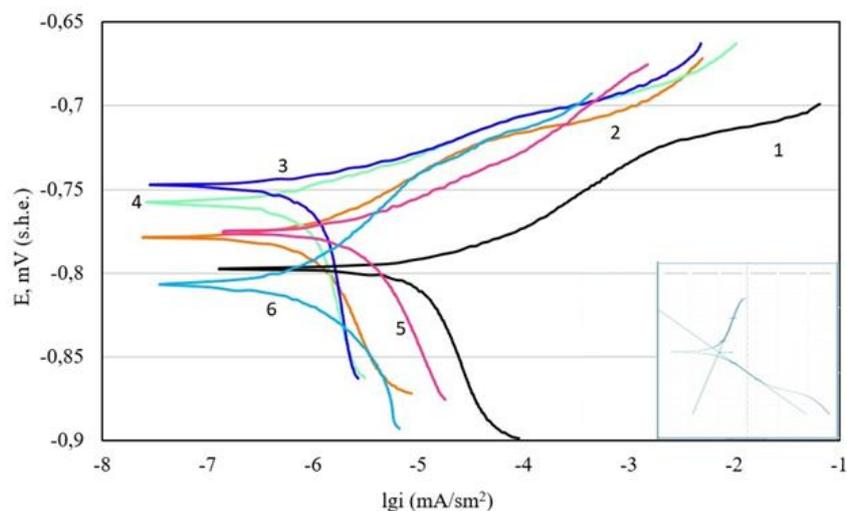


Рисунок 1 – Диаграммы коррозии оцинкованных образцов с конверсионным покрытием:

1. Zn без покрытия; 2. La – Ce – Nd – cit.; 3. La – Ce – Y – cit.;
4. La – Y – Nd – cit.; 5. Бесцветное хроматирование (ЦКН-25);
6. Радужное хроматирование (ЦКН-23)

Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана (ГОСТ ISO 4042 – 2015) коррелируют с электрохимическими исследованиями. Наибольшей защитной способностью обладают La,Y,Nd-содержащие покрытия: 86 часов до «белой» коррозии (коррозия оцинкованной стали) и 260 часов до «красной» коррозии (коррозия стали).

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких и низких температур, образцы подвергались термообработке. Эксперименты проводились в одно и то же время при абсолютной влажности воздуха 60% в лабораторном помещении.

Было установлено, что нагревание оцинкованных образцов с нанесенным конверсионным покрытием до 160°C приводит к незначительному снижению защитной способности РЗМ-содержащих покрытий, в то время как хроматные покрытия практически утрачивают защитную функцию (ЗС 5 с).

Установлено, что скорость коррозии оцинкованной стали с La-Ce-Nd-содержащим и La-Ce-Y-содержащим конверсионным покрытием после воздействия отрицательных температур снижается на порядок, а в случае La-Y-Nd-покрытия снижается примерно в 3 раза, что делает их привлекательными для использования в условиях отрицательных температур.

Таким образом, формирующиеся конверсионные покрытия по цвету аналогичны бесцветным хроматным покрытиям, а по защитной способности сопоставимы с радужными.

Разработанные покрытия выдерживают воздействие высоких и низких температур без ухудшения характеристик

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрашов, А.А. Получение черных защитно-декоративных молибденсодержащих покрытий на оцинкованной стали / А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, В.Х. Алешина, О.А. Шлома // Цветные металлы. – 2022. – 9. – С. 22–27.

2. Абрашов, А.А. Защитные титансодержащие нанопокрyтия на оцинкованной стали / А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, А.Э. Волкова, О.В. Яровая, Т.А. Ваграмян // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. – 24, 2. – С. 28-34.

3. Akulich, N.E. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc / N.E. Akulich, I.M. Zharskii, N.P. Ivanova // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – 53, 3. – P. 503–510.

4. Abrashov, A.A. Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel / A.A. Abrashov, A.V. Sundukova, N.S. Grigoryan, N.A. Asnis, N.A. Khazanov, T.A. Chudnova, E.A. Zheludkova // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – 11, 4. – P. 1749-1762.

5. Абрашов, А.А. Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана / А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Н.Д. Кондратьева, Е.А. Желудкова, В.С. Мирошников, Д.В. Мазурова // Химическая безопасность. – 2020. – 4, 2. – С. 198-211.

Р.И. Верходанов, В.А. Пупышев,
Т.Н. Останина, Н.И. Останин
УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, РФ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 3 В ПОДОТВАЛЬНОЙ ВОДЕ И ПОЧВЕ

Сталь 3 благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Из-за низкой стоимости, достаточной прочности и широкой доступности, сталь 3 является материалом, из которого производят трубы и различное оборудование [1].

Фактором, снижающим эффективность ее использования, является коррозия. Коррозионный процесс приводит к потере механических свойств материала, разрушению оборудования, снижению пропускной способности трубопроводов и утечкам из них.

Коррозионное разрушение трубопроводов и оборудования является острой проблемой при транспортировке кислых подотвальных вод на предприятиях горнообработывающего комплекса.

В теле отвалов пустой породы под воздействием аэрации, солнечной радиации и микроорганизмов происходит окисление сульфидных минералов и образование серной кислоты. Просачивание атмосферных осадков через отвал приводит к смещению рН воды в кислую область, и способствует выщелачиванию металлов и растворению их в воде [2]. Эта вода поступает в систему подземных и наземных трубопроводов для транспортировки на очистные сооружения.

Таким образом, изучение особенностей коррозии стали 3 в кислых подотвальных водах и грунтах является актуальной задачей и имеет практическое значение для горнообработывающей промышленности и безопасности окружающей среды.

При исследовании процесса коррозии трубопроводов использованы реальные пробы подотвальной воды и модельный раствор, имитирующий грунтовую воду. Содержание компонентов в подотвальной воде, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составляло (г/л): Cu^{2+} – 0,054; Zn^{2+} – 0,47; Fe^{2+} – 0,2; при рН = 2,7. Модельный раствор имел состав 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na_2SO_4 .

Для проведения измерений были изготовлены образцы из материала сталь 3. Размеры образцов: длина 50 мм; ширина 15 мм; толщина

3 мм. Внешний вид образца представлен на рисунке 1. Площадь поверхности образца – 1803 мм². Перед коррозионными испытаниями и поляризационными исследованиями поверхность образцов шлифовали

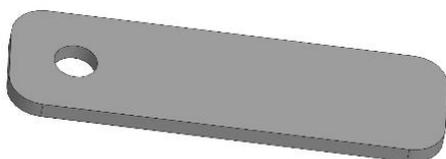


Рисунок 1 – Внешний вид образца для определения скорости коррозии

наждачной бумагой, обезжировали в растворе соды, травили в растворе соляной кислоты, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. При проведении коррозионных испытаний массу образцов определяли взвешиванием на весах Sartorius LA 310S с точностью 0,0001 г.

Коррозионный потенциал стали 3 измеряли высокоомным вольтметром относительно хлоридсеребряного электрода до установления стационарного значения. Его величина, пересчитанная на шкалу нормального водородного электрода, для подотвальной воды составила – 0,383 В, а для модельного раствора почвенного электролита – 0,280 В. Поскольку в подотвальной воде коррозионный потенциал отрицательнее, чем в модельном растворе, то можно предположить, что коррозия стали 3 в подотвальной воде будет протекать с большей интенсивностью.

Коррозионные испытания проводили при температуре 25 °С при полном погружении образцов в раствор. После удаления продуктов коррозии на поверхности образцов, которые находились в подотвальной воде, визуально были видны участки, покрытые тонким слоем меди. Скорость коррозии рассчитывали по потере массы образца с учетом площади поверхности и времени испытаний. Как показали результаты коррозионных испытаний (таблица 1) скорость коррозии в подотвальной воде примерно в 5 раз выше, чем в растворе, моделирующем почвенный электролит.

Для определения плотности тока коррозии были проведены поляризационные исследования [3]. Катодные и анодные кривые снимали в исследуемых растворах с помощью электрохимической станции Solartron-1287 при температуре 25 °С. Рабочий электрод был изготовлен из образца стали 3. Площадь рабочей поверхности составила 0,83 см², остальную поверхность образца изолировали лаком. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служила платина. Плотность коррозионного тока в подотвальной воде выше, чем в растворе, моделирующем почвенный электролит (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты определения скорости коррозии по данным коррозионных испытаний и поляризационным исследованиям

Раствор	Скорость коррозии, г/(м ² ·час) после испытаний в течение, час		Плотность тока коррозии, А/м ²
	69	143	
Подотвальная вода	0,352	0,266	0,099
Модельный раствор	0,066	0,055	0,035

На основании проведенных исследований установлено, что скорость коррозии в подотвальных водах, содержащих катионы меди, цинка и железа существенно выше, чем в модельном растворе. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, высокое содержание катионов металлов способствует увеличению электропроводности коррозионной среды. Во-вторых, вследствие контактного осаждения меди на поверхности стали возникают коррозионные микрогальванические элементы, в которых железо является анодом и интенсивно растворяется.

Анализ полученных результатов указывает на необходимость разработки эффективных мер по защите трубопроводов и оборудования, используемых для транспортировки подотвальных вод.

Разработка таких мер позволит предотвратить деформацию и разрушение материалов в результате коррозионных процессов, что снизит отрицательное воздействие на окружающую среду и повысит эффективность использования ресурсов предприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Одесский, П. Д. Малоуглеродистые стали для металлических конструкций / П. Д. Одесский, И. И. Ведяков. – Москва: ООО "Интермет Инжиниринг", 1999. – 224 с. – ISBN 5-89594-027-7. – EDN XXFCND.

2. Современные технологии переработки техногенного сырья : Для специалистов горного, обогатительного и металлургического профилей, научных работников, представителей промышленных предприятий и ВУЗов / ОАО Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «ОАО УРАЛМЕХАНОБР». – Екатеринбург : АО"ИПП "Уральский Рабочий", 2019. – 200 с. – ISBN 978-5-85383-760-7. – EDN ZULWCB.

3. Коррозия и защита металлов: Учебное пособие / А. Б. Даринцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой [и др.]. – 1-е изд.. – Москва : Издательство Юрайт, 2019. – 89 с. – (Университеты России). – ISBN 978-5-534-05862-8. – EDN OYGSXO.

УСТРОЙСТВО ГРАФИЧЕСКОГО ВВОДА ФОРМЫ ИМПУЛЬСА ТОКА ПРОГРАММНО-АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Электролиз в нестационарных режимах позволяет существенно улучшить характеристики осаждаемых покрытий. Уменьшаются внутренние напряжения и пористость. Улучшаются электрические и магнитные свойства. Снижается неравномерность покрытия по толщине, особенно на поверхностях сложной формы. Некоторые процессы, например гальваническое заполнение металлом отверстий с высоким аспектным отношением, и вовсе невозможно осуществить при электролизе на постоянном токе [1].

Наиболее изученными в настоящее время являются электрохимические процессы, использующие импульсные токи прямоугольной и синусоидальной формы. Ведутся работы по использованию импульсов тока пилообразной и трапецеидальной формы, а также некоторых других импульсов с простой геометрией формы [2].

Исследования процессов нестационарного электролиза с использованием более сложных форм импульсов тока не проводятся в связи с тем, что существующее оборудование не позволяет их синтезировать.

Наиболее гибким и универсальным способом задания формы импульса является графический. Форма задаваемого в этом случае импульса ограничивается только фантазией оператора.

Для реализации данного способа разработано устройство графического ввода и необходимые для его функционирования программные средства. Устройство позволяет задать форму управляющего импульса графически при помощи стилуса на сенсорном экране (тачскрине). Для достижения наиболее точной передачи формы импульса, при вводе графической информации рекомендуется использовать максимальную площадь сенсорного экрана. Микропроцессорный узел, являющийся составной частью устройства, формирует массив координат введенного графика. Далее, полученные данные передаются по каналу USB в персональный компьютер, управляющий программно-аппаратным комплексом.

В персональном компьютере производится необходимая математическая обработка массива данных. «Выравниваются» оси координат

по абсциссе и ординате. Задается положение нулевого уровня и производится нормирование амплитуд в соответствии с новой системой координат. Массив данных, нормированных по длительности и амплитуде, используется оператором для задания конкретных технологических параметров, а именно: амплитуда тока (напряжения), длительность (период) импульса; количество повторений периода, или длительность процесса.

В качестве сенсорного экрана в изготовленном экспериментальном образце использован TFT ЖК-экран фирмы Waveshare с резистивной матрицей, размером по диагонали 4 дюйма и разрешением 480x320. Экран содержит встроенный автономный сенсорный контроллер. ШИМ-управление подсветкой, позволяет настроить ее на комфортный уровень. В качестве контроллера использована отладочная плата Arduino UNO.

Устройство графического ввода спроектировано так, что может быть использовано с любым ранее разработанным в БГУИР оборудованием для нестационарного электролиза [2, 3]. Для этого достаточно установить соответствующие программные средства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнер, Л.К. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л.К. Кушнер, Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2018, Т. 18, № 1, – С. 179–182.

2. Гиро, А. М. Программно-аппаратный технологический комплекс синтезирующий импульсы стабильного тока произвольной формы для процессов нестационарного электролиза / А.М. Гиро // *Современные электрохимические материалы и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф.*, г. Минск, 18–20 мая 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 25-28.

3. Гиро, А.М. Программно аппаратный технологический комплекс для темплатно ассистированного синтеза магнитных нанокомпозигов / А.М. Гиро, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар // *Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование»*. – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2019. – С. 403-407.

ДВУХСЛОЙНЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДЕННЫЕ НА ТИТАНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ И БИОМИМЕТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

В настоящее время костные имплантаты, используемые в ортопедии и стоматологии, изготавливают из титана и его сплавов, из-за их подходящих механических свойств и хорошей биосовместимости [1]. Биоактивность поверхности имплантатов повышают путем нанесения кальцийфосфатных (КФ) покрытий, повышающих остеоинтеграцию [2]. Метод электрохимического осаждения позволяет получать при комнатной температуре КФ покрытия заданного состава на имплантатах сложной формы [3]. Преимуществом электроосаждения является возможность регулировать физико-химические свойства КФ покрытий за счет варьирования условий осаждения и состава электролита. Известно [4], что введение карбонат-ионов повышает растворимость и биологическую активность КФ покрытий. Целью работы являлось получение композитных КФ покрытий на титане методом электрохимического осаждения в карбонат-содержащем электролите с последующим биомиметическим формированием апатита.

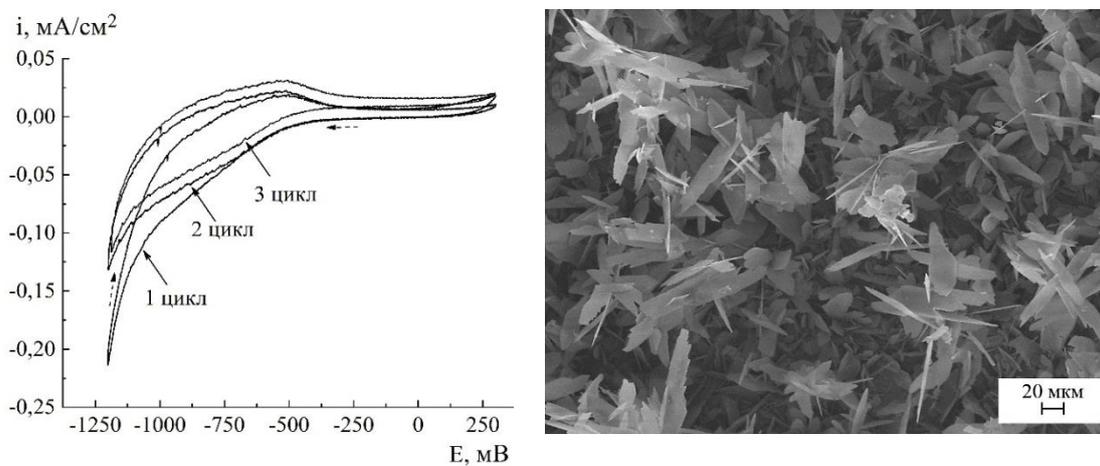
Электрохимическое осаждение проводили в двухэлектродной ячейке при постоянной плотности тока 20–30 мА/см², времени осаждения 10 мин, комнатной температуре и соотношении Ca/P=1,67, в суспензионном электролите на основе CaCO₃ / Ca(H₂PO₄)₂ (ч.д.а., База №1 химреактивов / р.а., Sigma Aldrich) при pH=5 [5]. Использовали систему электрофореза CONSORT NV EV 202 (Бельгия), в качестве катодов – титановые пластины (ВТ 1–0, НП ООО «Медбиотех»). Поверхность пластин обрабатывали 50% раствором фтороводородной кислоты, промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом (96,4 %, ОАО «Минск Кристалл»). Биомиметический апатитовый слой наносили путем погружения титановых пластин с КФ покрытиями в модельный раствор Simulated Body Fluid (SBF) с pH=7,32, концентрированный в 3 раза, и выдерживали при температуре 37°C в течение 7 сут. Покрытия высушивали на воздухе при 20°C. Для идентификации рентгеноаморфного апатита пластины с покрытием термообработывали при 800°C в течение 5 ч.

Циклические вольтамперограммы снимали на потенциостате

IPS-Pro MF (Россия) при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в диапазоне от -1200 мВ до 500 мВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $\text{Cu}_{K\alpha}=0,15405$ нм с использованием баз данных ICDD PDF-2. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия). Зондовую ИК-спектроскопию проводили на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) с приставкой Nupreion (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см^{-1} .

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что плотность тока в ходе реакции электроосаждения снижается незначительно (рис. 1 а), за счет низкой растворимостью карбоната кальция в дистиллированной воде. С каждым последующим циклом ток уменьшается вследствие протекания реакции и пассивации поверхности катода образующимся КФ покрытием.

На СЭМ изображении видно (рис. 1 б), что КФ покрытие, электроосажденное при 30 мА/см^2 в течение 10 мин, состоит из пластинчатых кристаллов размером (2,6–3,0)×(3,0–4,0) мкм , агрегированных в розетки перпендикулярно титановой подложке.



а **б**
Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы (а);
СЭМ изображение КФ покрытия, электроосажденного
при 30 мА/см^2 , 10 мин

Методом РФА установлено, что основной фазой КФ покрытия является брушит, также присутствуют фазы кальцита и апатита (рис. 2 а). Причем, с повышением плотности тока до 30 мА/см^2 количество апатита в покрытии увеличивается, кроме того, на рентгендифрактограмме появляется рефлекс оксида титана (I), что свидетельствует о частичном окислении подложки.

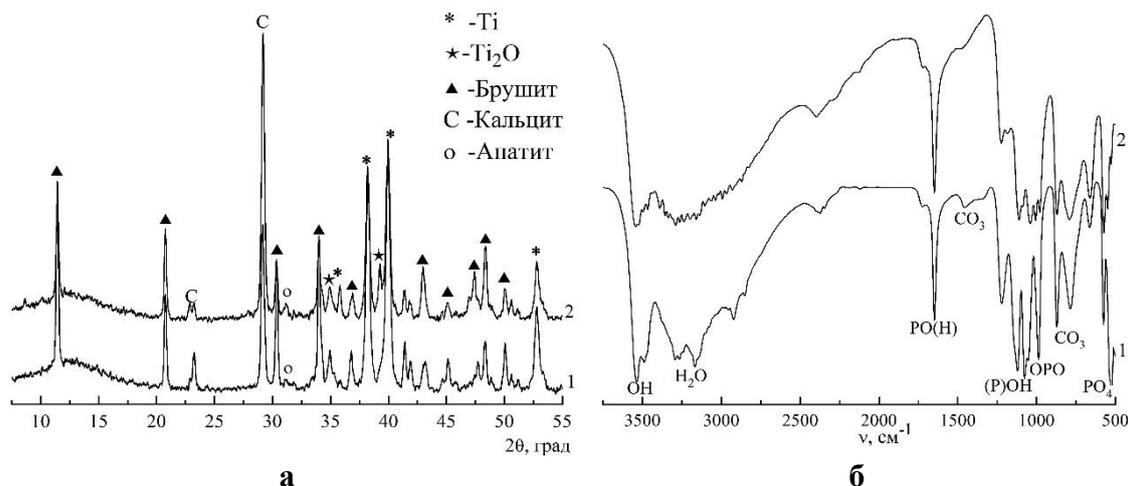


Рисунок 2 – Рентгendifрактограммы (а) и ИК-спектры (б) КФ покрытий, электроосажденных в течении 10 мин при (мА/см²): 1 – 20; 2 – 30

На ИК-спектрах электроосажденных КФ покрытий (рис. 2 б) полосы валентных колебаний при 3600–3000 см⁻¹ свидетельствуют о наличии кристаллизационной воды брушита и системы водородных связей, полосы PO(H) при 1650 см⁻¹, (P)OH при 1200 см⁻¹ и OPO при 1127, 1060, 1006, 986 см⁻¹ также относятся к брушиту. Полосы колебаний тетраэдров PO₄ при 600 и 560 см⁻¹, указывают на присутствие апатита, а при 1450 см⁻¹ и 870 см⁻¹ и 780 см⁻¹ соответствуют карбонатной группе кальцита.

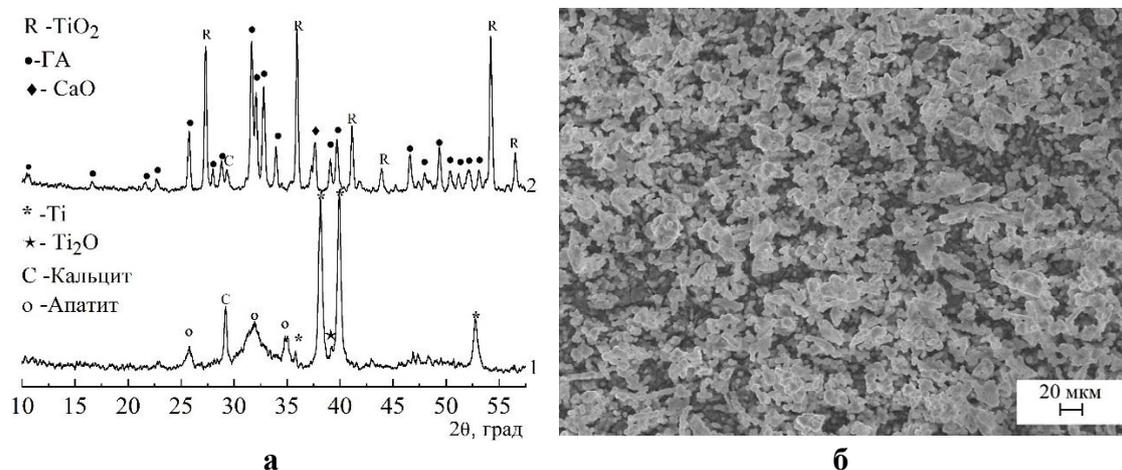


Рисунок 3 – Рентгendifрактограммы (а) КФ покрытий: 1 – после SBF (20°C); 2 – после SBF (800°C); СЭМ изображение (б) КФ покрытия, электроосажденного при 30 мА/см², 10 мин, выдержанного в SBF (20°C)

Выдерживание КФ покрытий в модельном растворе SBF, в течение 7 сут приводит к образованию на их поверхности слоя рентгеноаморфного апатита (рис. 3 а, дифрактограмма 1). Морфология поверх-

ности двухслойных покрытий представлена апатитовыми агломератами, покрывающими пластинчатые кристаллы брушита (рис. 3 б). В ходе выдерживания КФ покрытий в растворе SBF происходило уплотнение и сглаживание поверхности кристаллитов брушита. Рентгеноаморфный апатит после термообработки при 800°C (рис. 3 а, дифрактограмма 2) кристаллизовался в гидроксиапатит (ГА); карбонат кальция разлагался до оксида кальция и углекислого газа. Термообработка при 800°C способствовала образованию на подложке пленки оксида титана (IV) модификации рутил.

Полученные двухслойные КФ покрытия с высокой биоактивностью могут использоваться в качестве биопокрытий на титановые имплантаты для травматологии, стоматологии и ортопедии.

*Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований по заданию 2.1.04.7 на 2021–2025 гг.
и гранта БРФФИ № X22M–043*

ЛИТЕРАТУРА

1. Drevet, R. Electrodeposition of calcium phosphate coatings on metallic substrates for bone implant applications: a review / R. Drevet, H. Benhayoune // *Coatings*. – 2022. – V. 15. – P. 1–24.
2. Дорошенко, А.Е. Электроосаждение кальцийфосфатных покрытий в среде поливинилового спирта / А.Е. Дорошенко [и др.] // *Физ. хим. обработки матер.* – 2022. – Т. 55, № 6. – С. 17–25.
3. Vidal, E. Single-step pulsed electrodeposition of calcium phosphate coatings on titanium for drug delivery. / E. Vidal [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – V. 358. – P. 266–275.
4. Zhang, L. Electrodeposition of carbonate-containing hydroxyapatite on carbon nanotubes/carbon fibers hybrid materials for tissue engineering application. / L. Zhang [et al.] // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – P. 4930–4935.
5. Крутько, В.К. Формирование апатитов на электроосажденных кальцийфосфатах в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ / В.К. Крутько [и др.] // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2021. – Т. 13. – С. 860–869.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ХРОМ-АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ

Режущий лезвийный инструмент занимает 62% рынка РФ по видам обрабатываемого инструмента. Основным показателем качества инструмента является его стойкость. В последние десятилетия на рынке проблема повышения стойкости решается в основном за счет использования твердосплавного инструмента, который поставляется практически 100% зарубежными компаниями [1].

Режущий инструмент из быстрорежущей стали Р6М5 более дешевый и легко перетачиваемый, ввиду чего актуальна ресурсоповышающая обработка рабочей поверхности инструмента путем нанесения хром-алмазного покрытия. Такой более износостойкий инструмент в перспективе может составить конкуренцию зарубежным аналогам.

За исследуемый режущий инструмент были взяты сверла диаметром 10 мм каждый из быстрорежущей стали Р6М5. За основу металлической матрицы выбран водный электролит хромирования. Оценивались три группы образцов: первая группа образцов не подвергалась обработке, вторая группа образцов обработана путем электрохимического осаждения слоя твердого хрома толщиной 10 мкм по стандартной технологии [2-3], третья группа образцов обработана по опытной технологии электрохимического осаждения хром-алмазных покрытий с использованием порошков СТМ различных фракций.

Исследования по оценке износостойкости проводились на сверлильном станке, оснащенный рычажной системой нагружения и системой сбора данных, обеспечивающей мониторинг параметров на экране компьютера с подсчетом времени, затрачиваемого на сверление отверстия (рис. 1). Частота вращения шпинделя составляла 200 об/мин, нормальная нагрузка 25 кгс. Сверлились отверстия диаметром 10 мм в пластинах из стали марки Ст3 толщиной 3 мм. Стойкость сверл определялась по увеличению длительности сверления после формирования пятидесяти отверстий. Характер процесса резания определялся по эпюре момента трения.

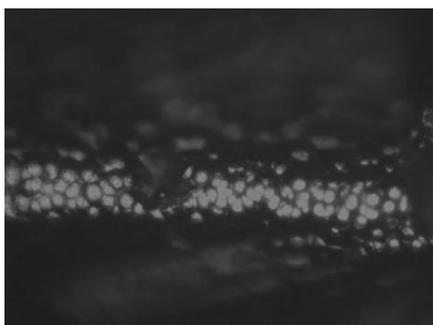


**Рисунок 1 –
Экспериментальная
установка для кон-
троля длительности
и силовых характе-
ристик процесса
сверления**

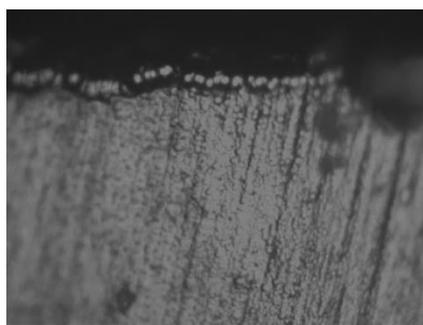
Перед испытаниями образцов все сверла были изучены на предмет качества нанесения покрытия на режущие кромки с помощью бинокулярного металлографического микроскопа «Микмед».

Анализ показал, что хром-алмазное покрытие формирует качественный равномерный слой на всех режущих кромках (рис. 2). В ряде случаев на режущих кромках формируются дендриты, которые разрушаются в начальный период использования инструмента. При этом можно наблюдать увеличение скорости сверления при формировании первых нескольких отверстий.

После завершения испытаний каждый образец повторно осматривали с помощью микроскопа на предмет выявления причин снижения производительности сверления.



а



б

**Рисунок 2 – Осаждение хром-алмазного покрытия
на перемычке (кончике) сверла (а) и на режущей кромке (б)**

Исследования показали, что сверла без обработки формируют отверстия за 29 секунд, а через пятьдесят отверстий длительность формирования отверстия увеличивается до 60 секунд. Сверло с хром-алмазным покрытием по завершении испытаний формировало отверстие за 39 секунд. При этом хромированные сверла позволяют получать отверстия при меньших усилиях резания, обеспечивая повышенную энергоэффективность. Образцы с покрытием из чистого хрома занимают промежуточное положение по качеству между образцами без покрытий и с хром-алмазным покрытием. Важно отметить, что образцы с хром-алмазным покрытием показали не только более высокую производительность, но и стойкость, обработанные инструменты продолжали сверлить стальные пластины без значительного снижения скорости и после формирования ста отверстий.

Это явление можно объяснить эффектом самозатачивания режущей кромки. В процессе сверления на задней поверхности сначала происходит разрушение покрытия, после чего начинает изнашиваться металл, расположенный на тыльной части режущей кромки, обнажая твердый слой хрома на передней стенке, который начинает играть роль твердой режущей кромки (рис. 3).

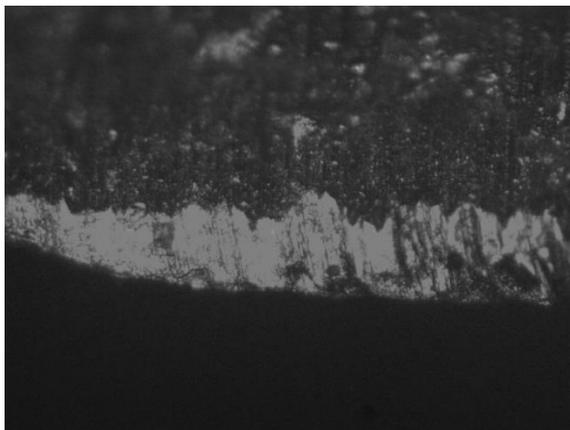


Рисунок 3 – Хром-алмазное покрытие на режущей кромке сверла после формирования 100 отверстий

Таким образом, результаты исследования показали, что наличие алмазов в электролите хромирования позволяет осаждать на стальной металлообрабатывающий инструмент покрытия твердого хрома с повышенными эксплуатационными свойствами: ресурс инструмента повышается более чем в 2 раза; момент кручения при сверлении с хром-алмазным покрытием снижается на 20%.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
в рамках государственного задания (тема № АААА-А12-2110800012-0).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Ухина А.В. Структурно-морфологические особенности формирования металл-алмазных композиций// Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук – Новосибирск: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2019.-117 с.
2. Физические свойства алмаза. Справочник / под ред. акад. АН УССР Н. В. Новикова. – Киев : Наук. думка, 1987. – 191 с.
3. Найдич Ю.В. Уманский В.П. Лавриненко И.А. Исследование прочности сцепления алмаза с металлом // Сверхтвердые материалы. 1984, N 6. С. 19-23.

МИКРОСТРУКТУРА ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Коррозионная стойкость электрохимических покрытий определяется физико-химическими характеристиками материала покрытия, и его структурой, а также физико-химическими характеристиками оксидной пленки и продуктов коррозии. Предпочтительными являются материалы с гомогенной структурой в отличие от металлов, сплавы представляют гетерогенные системы из двух и более компонентов, состоящие например: твердого раствора, продуктов распада твердого раствора, двухфазной структуры из матрицы с включениями интерметаллидов. Исходя из этого, что сплавы должны иметь более низкую коррозионную стойкость, чем монолитные покрытия, в связи с образованием электрохимических пар между структурным составом сплава. При прочих равных условиях наилучшей коррозионной стойкостью должны обладать однофазные покрытия и покрытия с структурой твердого раствора. Покрытия с гетерогенной структурой содержащие частицы второй фазы должны иметь меньшую коррозионную стойкость из-за возникновения электрохимической пары между структурными компонентами покрытия.

Цинковые покрытия применяются в технике в качестве антикоррозионных анодного типа, а также имеют хорошую адгезию с основой. Для повышения защитной способности цинковые покрытия подвергают хроматированию или фосфатированию, что расширяет область применения покрытий [1].

Повышение коррозионной стойкости цинковых достигается их легированием металлами подгруппы железа (Fe, Co, Ni), это позволяет существенно увеличить коррозионную стойкость [2]. Наибольшую коррозионную способность имеют покрытия содержащие 8-15% массовых никеля на основе фазы Ni_5Zn_{21} , что обусловлено повышением электро-химического потенциала соединения, по сравнению с цинком. Двухфазные покрытия со структурой Zn с фазой Ni_5Zn_{21} также обладают высокой коррозионной стойкостью [3]. Структура и фазовый состав цинк-никелевых покрытий чувствительны к локальным изменениям концентрации и плотности тока на поверхности катода, что приводит к образованию покрытий с гетерогенной структурой, одним из факторов, влияющих на коррозионную стойкость, морфология покрытия.

В работе методом сканирующей электронной микроскопии изучено влияние состава электролита на морфологию и микроструктуру цинк-никелевого.

В качестве базового электролита использовался хлоридно-аммонийный электролит. Соотношения концентраций хлоридов цинка и никеля составляло 1 : 2. Концентрация хлорида аммония в электролите составляла 80 г/л. В качестве добавки использовался борфторид аммония 40 г/л и поверхностно активное вещество торговой марки ц32, и полиэтиленполиамин. Плотность тока составляла 0,02 А/см². Структуру покрытия выявляли травлением в 30 % растворе гидроксида калия.

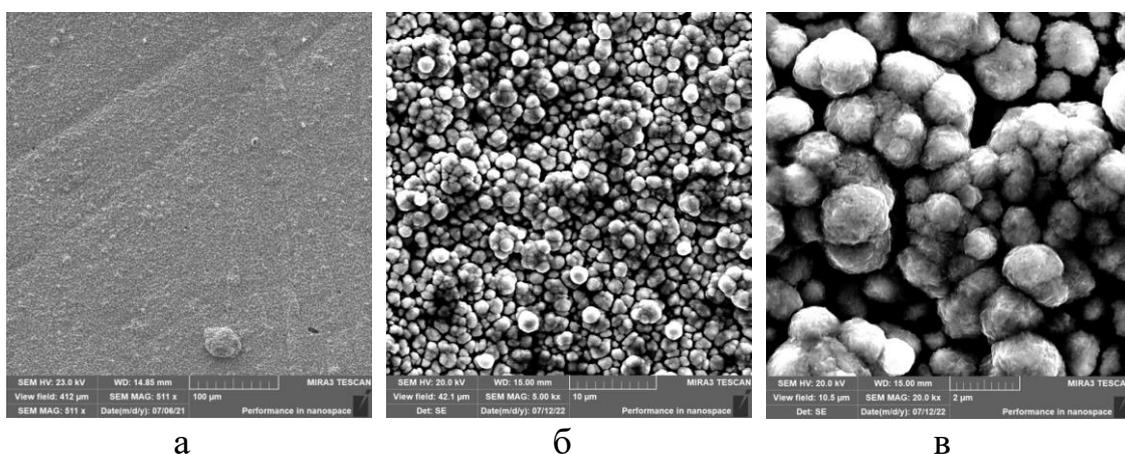


Рисунок 1 – Морфология (а,б) и морфология (в) покрытий из хлоридно-аммонийного электролита с полиэтиленполиамином

Морфология поверхности покрытия осажденного из электролита соотношением солей цинк и никеля 1:2 имеют слабовыраженные дендритный микрорельеф. Покрытие имеет глобулярную структуру (рис. 1а,б) размер глобул составляет 0,5-2 мкм. структура глобул представляет собой матрицу с диспергированными (0,1-0,2 мкм) частицами второй фазы (рис. 1в)

Фазовый состав покрытия представлен твердым раствором никеля в цинке и фазой Ni₅Zn₂₁ (рис. 2). Концентрация никеля в покрытии 8,1 массовых %.

Введение в электролит борфторида аммония изменяет морфологию поверхности покрытия (рис. 3а). Морфология поверхности покрытия формируется частицами с выраженной прямоугольной формой, длина которых достигает 1 мкм (рис. 3а).

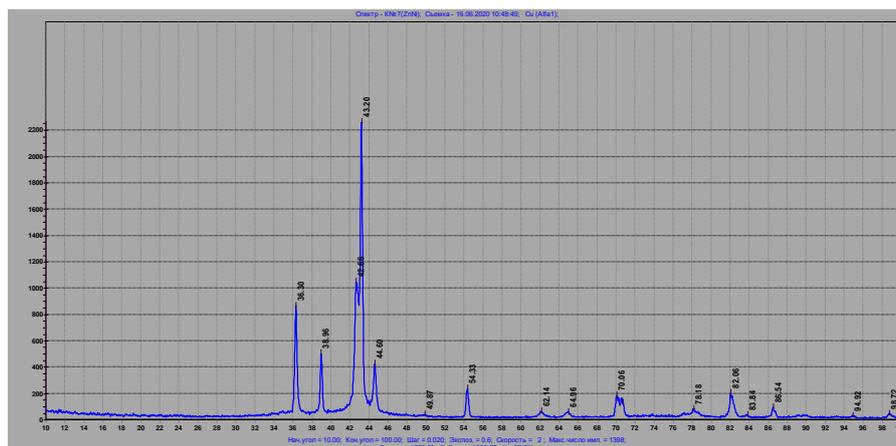
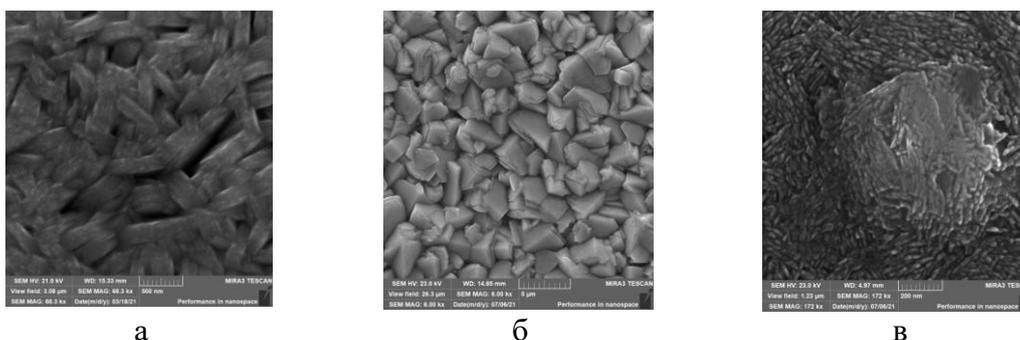


Рисунок 2 – Фазовый состав цинк-никелевого покрытия осаждения из электролита с ПЭП

Фазовый состав покрытия представлен фазой Ni_5Zn_{21} и твёрдым раствором никеля в цинке. Концентрация никеля в покрытии достигает 4,8 массовых %.



а

б

в

Рисунок 3 – Морфология покрытий из хлоридно-аммонийного электролита. а – с добавкой ПЭПА; б – с добавкой борфторида аммония; в – с добавкой Ц32 и борфторида

Совместное введение в электролит полиэтиленполиамина и борфторида аммония приводит к формированию покрытия, со структурой морфологии поверхности которого представляет совокупность зерен имеющих огранку (рис. 3б). Размер кристаллитов достигает 2-5 мкм (рис. 3б). Кристаллиты имеют слоистую структуру из пластин толщиной 0,5-1 мкм (рис. 3б). Фазовый состав покрытия представлен фазой Ni_5Zn_{21} и твердым раствором никеля в цинке (рис. 4). Концентрация никеля в покрытии составляет 5,3 массовых %.

Введение в электролит борфторида и ПАВ приводит к снижению размеров формируемых кристаллитов (рис. 3в). Кристаллиты приобретают пластинчатую форму, длина плоскости достигает 0,1 мкм (рис. 3в). Пластинки образованы несколькими фрагментами. Фазовый состав покрытия представлен фазой Ni_5Zn_{21} и твердым раствором никеля в цинке. Концентрация никеля в покрытии снижается до 0,8 массовых %.

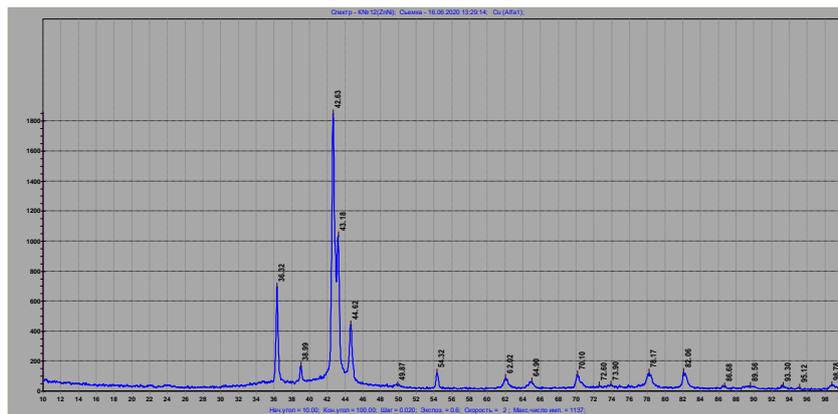


Рисунок 4 – Фазовый состав цинк-никелевого покрытия осаждения из электролита с ПЭП и борфторида аммония

Покрyтия осажденные из хлоридно-аммонийного электролита в не зависимости от вида добавки имеют двухфазное строение (рис. 2,4). Однако, вторая фаза ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) не присутствует в покрытии в интерфазой форме (рис. 1,3). Основными структурными элементами покрытия является, кристаллиты в виде: глобул, пластинок различных форм. Эти структурные элементы образуются в процессе электрокристаллизации из электролита.

Двухфазная структура кристаллитов дает основания полагать, что их формирования происходит по механизму многократного зародышеобразования и роста фазы $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ на поверхности кристаллитов на основе цинка (твёрдого раствора никеля в цинке). Зарождения и рост кристаллитов фазы $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ на поверхности кристаллов цинка показывает на сопряжение их кристаллических решеток. Глобулярные структуры кристаллитов образующихся при электрокристаллизации из электролита с ПЭП указывает на вырождение кристаллографических граней, рост граней протекает с близкими скоростями. Различия форм структур кристаллитов формирующих покрытие будет оказывать влияние и на коррозионную стойкость покрытия, что необходимо учитывать при разработке электролитов для пояснения покрытий из электрохимических сплавов.

Работа выполнена под руководством А.М. Кузья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Наливайко Е.В., Бобрикова И.Г., Селиванов В.Н. Математическая модель равновесного ионного и коллоидного состава аммонийного электролита для электроосаждения сплава цинк-никель [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 3. – Режим

доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/922> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

3. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2003;(2): 100–110. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/31638>

УДК 547.8

В.М. Калашникова^{1,2}, М.Н. Элинсон², Ю.Е. Рыжкова²

¹РХТУ имени Д. И. Менделеева, г. Москва, РФ;

²ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, РФ

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ СПИРО[ФУРО[3,2-*b*]-ПИРАН-2,5'-ПИРИМИДИНОВ]

Так как эффективность органического синтеза является одним из ключевых аспектов современной химии, мультикомпонентные реакции (МКР) обладают большим потенциалом для создания и исследования новых биологически активных соединений экологичным методом. Методология многокомпонентного синтеза является хорошим инструментом для достижения высокой эффективности синтеза, так как у него есть неотъемлемые преимущества, среди которых: атомная экономия, оптимальная интенсивность процесса, сниженный расход растворителя и уменьшенное образование отходов [1].

Основные структуры, используемые в этом подходе, называются «скаффолдами» – это особая фармакофорная часть молекулы, которая является общей для всех членов построенной на ее основе комбинаторной библиотеки соединений [2]. Достаточно часто скаффолды используются в методе классического и электрохимически индуцированного многокомпонентного синтеза. Это одни из самых простых методов быстрого создания сложных молекул с высокими выходами.

В ИОХ РАН разработан электрокаталитический метод мультикомпонентного синтеза в бездиафрагменном электролизере в присутствии медиаторов. Этот метод имеет ряд важных синтетических и экологических преимуществ:

- сокращение количества синтетических стадий;
- сокращение числа и времени операций по выделению и очистке синтезируемых соединений;
- уменьшение количества побочных продуктов;
- снижение расхода органических растворителей;
- экономия атомов (большинство атомов реагентов – в некоторых случаях все – входят в состав конечного соединения);

- конвергентность (несколько реагентов взаимодействуют в одном процессе с образованием конечного соединения);
- высокий bond-forming-index (количество не водородных связей, образующихся за одну мультикомпонентную трансформацию) [3].

Среди множества медиаторов, окислительно-восстановительная пара галогенид-анион/галоген является одной из наиболее часто используемых для сложных электроорганических превращений. В этом случае электрохимический процесс происходит в бездиафрагменном электролизере, в присутствии спирта как растворителя и галогенида щелочного металла как медиатора. В результате происходит одновременная генерация основания (алкоксид аниона) на катоде и галогена на аноде, что инициирует каскадный процесс окислительных превращений и домино реакций в растворе [4]. Принимая во внимание, что количество электроэнергии является основным параметром электрохимической реакции, этот тип электрохимических превращений очень важен с точки зрения энергосбережения.

Производные 4-гидрокси-2*H*-пиран-2-онов проявляют ингибирующие свойства ВИЧ-протеаз и отмечены, как противоопухолевые агенты широкого спектра действия. Так, например, среди природных соединений, содержащих 2*H*-пиран-2-оновый фрагмент, буфалин является кардиотоническим стероидом и противораковым средством, включая гепатоцеллюлярную карциному и карциному легких [5].

Спироциклические соединения также широко распространены в создании лекарственных средств. Они одновременно обладают конформационной жесткостью и гибкостью, что увеличивает шансы нахождения биоактивных соединений. Так, спиробарбитураты представляют собой класс химических соединений, являющихся ингибиторами ММП-13. В 2003 году 1-фенил-5,7-дiazаспиро[2,5]октан-4,6,8-трион был признан ферментом, воздействующим на фактор некроза опухоли-альфа (TNF- α), и ингибитором матриксной металлопротеиназы, поэтому он может быть использован при лечении различных воспалительных, инфекционных, иммунологических заболеваний [6].

Таким образом, соединения, включающие в себя каркасы 2*H*-пиран-2-она и спиробарбитурата представляют особый интерес для фармацевтической химии и являются перспективными в отношении биологических реакций.

В настоящей работе была проведена мультикомпонентная электрокаталитическая трансформация арилальдегидов **1a-i**, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты и 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она в несимметрично замещенные 3-арил-2'*H*,3*H*,4*H*-спиро[фуоро[3,2-*c*]пиран-2,5'-пиримидин]-2',4,4',6'(1 '*H*,3'*H*)-тетроны **2a-i** в метаноле, в не-

разделенной ячейке, в присутствии йодида натрия в качестве медиатора, при пропускания 3,0 F/моль электричества (Схема 1).

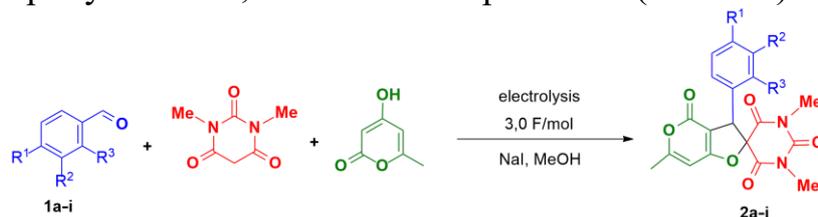


Схема 1 – Электрокаталитический многокомпонентный синтез спиро[фуоро[3,2-*b*]-пиран-2,5'-пиримидинов] 2a-i.

Установлено, что предложенный процесс приводит к образованию замещенных целевых соединений **2a-i** с выходами 73-82%. Этот простой и эффективный электрокаталитический метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически-активных структур, так как он является экологичным, а также предполагает использование доступного оборудования и медиатора - йодида натрия, а выделение целевых веществ представляет простую фильтрацию. Также была предложена и выполнена автоматизированная процедура докинга, отличающаяся от скрининга более высокой точностью и большей масштабируемостью. Как следует из результатов, все синтезированные соединения могут быть потенциально использованы для лечения нейродегенеративных заболеваний, рака молочной железы а также проблем, связанных с мочевыводящими путями и сердечно-сосудистой системой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ganem, B. Strategies for Innovation in Multicomponent Reaction Design // *Accounts of Chemical Research* – 2009 – Vol.42 – P.463–472.
2. Devans B. Methods for drug discovery: development of potent, selective, orally effective cholecystokinin antagonists // *J. Med. Chem.* – 1988. – Vol. 31 – P. 2235–2246.
3. Barve I. Design and synthesis of new biprivileged molecular scaffolds: indolo-fused benzodiazepinyl/quinoxaliny benzimidazoles // *Chem. Asian J.* – 2012. – Vol. 7 – P. – 1684–1690.
4. Hammerich O. *Organic electrochemistry: revised and expanded 5th Edn* / Hammerich O., Speiser B. – Boca Raton: CRS Press, 2016. – P. 521.
5. Costa, S. S.; Jossang, A.; Bodo, B. 4''''-Acetylsagittatin A, a Kaempferol Triglycoside from *Kalanchoe streptantha* // *J. Nat. Prod.* – 1996.– Vol. 59 – P. –327.
6. Chase, C. E.; Jarstfer, M. B.; Arif, A. M.; West, F. G. Unexpected and efficient photochemical rearrangement of 6-hydroxyethylpyran-2-ones to 4-Alkylidene-5,6-dihdropyrans // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36 –

P. 8531.

УДК 544.6 + 621.793

А.В. Кобец¹, научн. сотр.; И.А. Авдейчик², магистрант;
Т.Н. Воробьева^{1,2}, проф., д-р хим. наук, проф. гл. науч. сотр.
¹НИИ ФХП БГУ, Минск; ²БГУ, Минск

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ СИЛИКАТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПОРОШКОВЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ЦИНКА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Углеродистые стали используют в машиностроении, изготовлении трубопроводов и инструмента, в качестве арматуры в строительстве благодаря их высокой прочности, пластичности, упругости и относительной дешевизне. Недостаток таких сталей – малая коррозионная устойчивость. Коррозия изделий приводит не только к огромным экономическим затратам, но и может быть причиной возникновения чрезвычайных ситуаций при работе котлов, лопаток и роторов турбин двигателей, мостов и пр.

Металлы защищают от коррозии легированием, введением ингибиторов коррозии в коррозионную среду, созданием защитных покрытий, препятствующих контакту металла с коррозионной средой, а также изменением потенциала поверхности защищаемого металла, которое обеспечивает либо катодную поляризацию для уменьшения скорости коррозии, либо анодную поляризацию для перевода металла в пассивное состояние [1–3].

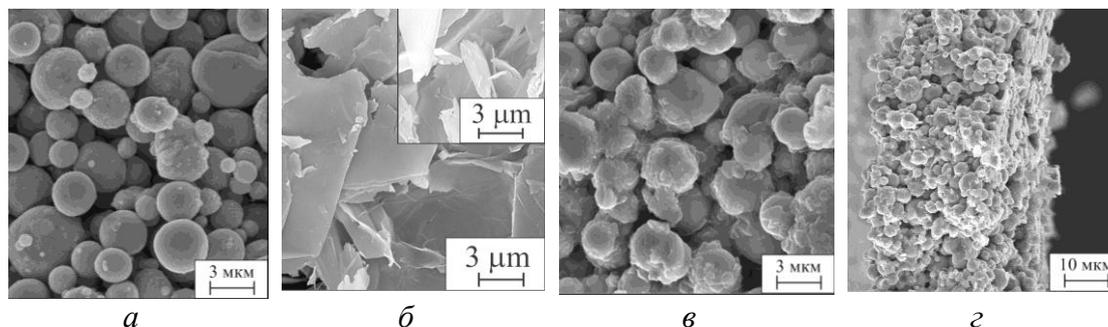
Наиболее универсальным методом является нанесение различных покрытий: полимерных, лакокрасочных, конверсионных (на основе хроматов, фосфатов, оксидов, силикатов и др.), металлических. Последние не только предохраняют основу от контакта с окружающей средой, но и обеспечивают электрохимическую защиту металла за счет его катодной или анодной поляризации. Особый интерес представляют композиционные покрытия, выполняющие одновременно функции электрохимической и пассивной защиты, включающие ингибитор коррозии или вещества, залечивающие механические повреждения покрытий [2, 3].

Цель данной работы – получить на углеродистой стали покрытия, представляющие собой силикатную матрицу, наполненную порошками цинка и углеродного наноматериала различного происхождения, и на основании результатов вольт-амперометрического исследования выбрать углеродный материал, обеспечивающий наилучшую защитную способность покрытий в растворе NaCl.

Для нанесения защитных покрытий на сталь готовили жидкое калиевое стекло (ЖКС) растворением аморфного порошка SiO_2 «Ковелос 35/05» в концентрированном растворе КОН при мольном соотношении $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 3$. В ЖКС добавляли порошок цинка (Fine Zink Powder FN 800,) и водную суспензию углеродного наноматериала: терморасщепленного графита (ТРГ), углеродных нанотрубок (УНТ) или шихты детонационного синтеза наноалмазов (ДНА). Предварительно эти суспензии обрабатывали ультразвуком в водной среде с катионным ПАВ в качестве стабилизатора. Полученные вязкие композиты наносили на поверхность стали 08 КП в два слоя с промежуточной сушкой образцов. Толщина покрытий после окончательного высушивания составляла около 80 мкм. В них содержалось 80–90 масс. % цинка и около 0,2 масс. % углерода.

Защитную способность покрытий исследовали методом построения коррозионных диаграмм, записывая поляризационные кривые для образцов стали с покрытиями в 3,5 % растворе NaCl (потенциодинамический режим, область потенциалов от $-1,1$ В до $+0,1$ В; скорость развертки 1 мВ/с; хлорсеребряный электрод сравнения).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлено, что сферические частицы цинкового порошка имеют размеры от 2 до 5 мкм, на их поверхности имеются также более мелкие частицы величиной 100–400 нм (рис. 1, а). Пластинки ТРГ имеют неправильную форму, их латеральный размер не превышает 1 мкм (рис. 1, б, вставка), а толщина составляет 15–25 нм.

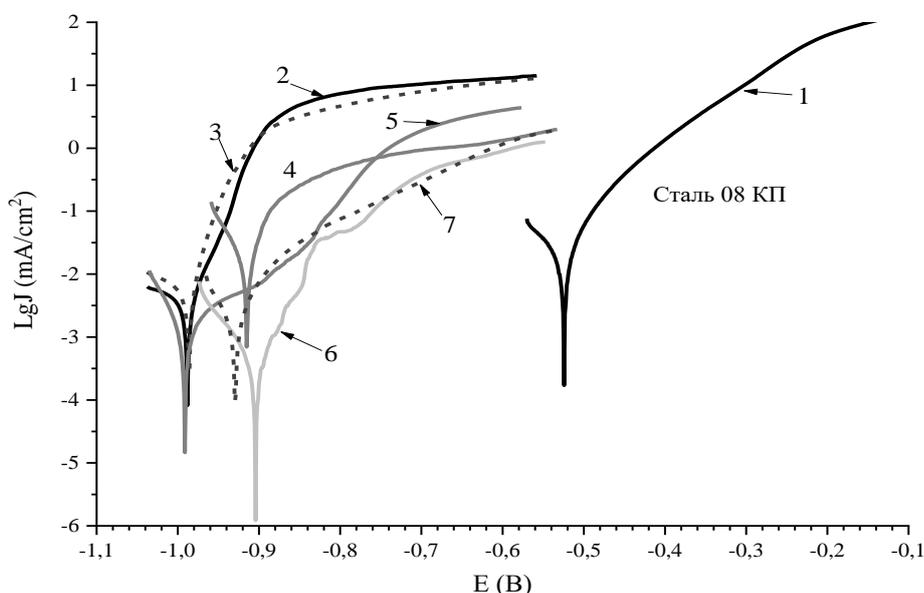


а – порошок цинка; *б* – пластинки ТРГ до и после (вставка) ультразвуковой обработки; *в* – поверхность силикатного покрытия с наполнителями из порошков цинка и ТРГ, *з* – поперечный скол этого покрытия

Рисунок 1 – СЭМ изображения порошков и покрытий

В композиционных покрытиях частицы цинка находятся в матрице из полисиликата; на их поверхности и между ними расположены частицы ТРГ (рис. 1, в). Вид поперечного скола свидетельствует, что сквозные поры в покрытиях отсутствуют (рис. 1, з). В приповерхностной области пластинки ТРГ ориентированы параллельно поверхности покрытий и контактируют как друг с другом, так и с частицами цинка.

Важность этого контакта для катодной поляризации стали подтверждается результатами электрохимического исследования поведения стали с изучаемыми покрытиями в растворе NaCl. Так, представленные на рисунке 2 поляризационные кривые свидетельствуют, что при нанесении на сталь цинковых покрытий гальваническим путем или горячим цинкованием потенциал коррозии уменьшается на 0,45 В (таблица). Все силикатные покрытия с наполнителем из порошков цинка или цинка вместе с углеродом также обеспечивают катодную поляризацию стали с уменьшением потенциала коррозии на 0,38–0,46 В. Наиболее заметен сдвиг потенциала в область отрицательных значений при использовании в качестве наполнителя ТРГ.



- 1 – без покрытия; 2 – гальваническое цинковое покрытие;
 3 – горячее цинкование стали; 4 – ЖКС + Zn; 5 – ЖКС + Zn + ТРГ;
 6 – ЖКС + Zn + УНТ; 7 – ЖКС + Zn + шихта ДНА

Рисунок 2 – Коррозионные диаграммы стали с покрытиями из цинка или силикатными покрытиями с наполнителями из порошков цинка и углеродных материалов при испытаниях в 3,5 % растворе NaCl

Токи коррозии стали с силикатными покрытиями, наполненными порошками цинка и углеродных материалов, в 2–8 раз меньше по сравнению с наблюдаемыми в случае стали с гальваническим цинковым покрытием. Еще более ярко выражено преимущество стали с композиционными покрытиями при сравнении этих образцов со сталью, обработанной в расплаве цинка. Этот факт может быть обусловлен тем, что продукты коррозии цинка заполняют поры в силикатной матрице, блокируя активную металлическую поверхность и препятствуя дальнейшему растворению цинка, как это показано нами в работе [4].

Таблица – Потенциалы ($E_{кор}$) и плотности токов ($j_{кор}$) коррозии

Образец	$E_{кор}$, В	$j_{кор}$, мкА/см ²
Сталь 08 КП	$-0,53 \pm 0,01$	$19,0 \pm 4,3$
Гальваническое цинкование	$-0,98 \pm 0,01$	$28,0 \pm 5,8$
Горячее цинкование,	$-0,98 \pm 0,01$	$53,5 \pm 3,3$
ЖКС + Zn	$-0,91 \pm 0,01$	$13,1 \pm 1,7$
ЖКС + Zn + ТРГ	$-0,99 \pm 0,01$	$14,6 \pm 4,5$
ЖКС + Zn + УНТ	$-0,94 \pm 0,04$	$3,4 \pm 0,1$
ЖКС + Zn + шихта ДНА	$-0,92 \pm 0,02$	$17,4 \pm 4,0$

Наименьший $j_{кор}$ наблюдается при использовании порошка УНТ, однако ТРГ намного дешевле, чем ТРГ, и является наиболее перспективным наполнителем совместно с порошком цинка.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ Республики Беларусь: 2 «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», подпрограмма 2.1, проект № 2.1.06.02.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Büchler, M. On the Mechanism of Cathodic Protection and Its Implications on Criteria Including AC and DC Interference Conditions / M. Büchler // Corrosion Journal. – 2020. – Vol. 76 №5, pp. 451–463.
- 2 Cao, X. Preparation of graphene nanoplate added zinc-rich epoxy coatings for enhanced sacrificial anode-based corrosion protection / X. Cao, F. Huang, C. Huang, J. Liu, Y. F.Cheng // Corrosion Science. – 2019.– Vol. 159.– P. 108120.
- 3 Francis R. Inorganic zinc silicate coatings: Fallacies and facts // Corrosion & Prevention. 2013. Paper 026. P. 1–9.
- 4 Kobets, A.V., Audzeychyk, I.A., Vorobyova, T.N., Novikov, U.P. Silicate coatings filled with zinc powder and graphene nanoplates for steel corrosion protection // Chemical Problems. – 2023. – No. 1 (21). – P. 29–40.

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук;
Д.Ю. Гульпа, мл. науч. сотр.;
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.
БГУИР, г. Минск, РБ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-МЕДЬ-УДА

Для повышения прочности паяных соединений, улучшения паяемости и электрических свойств предложено использовать сплав олово-медь-ультрадисперсный алмаз при формировании финишных покрытий под пайку.

Для электроосаждения покрытий использован сульфатно-тиомочевинный электролит, содержащий 1,998 М H_2SO_4 кислоты серной, 0,2 М $SnSO_4$ сульфата олова, 0,1997 М $CS(NH_2)_2$ тиомочевины, 0,0259 М неонала АФ9-10, 0,0045 М $C_6H_6O_2$ гидрохинона, 0,04 М $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ сульфата меди [1]. Для формирования трехкомпонентного сплава электролит-суспензия содержал 1-7 г/л алмаза синтетического ультрадисперсного марки УДА-ВК (далее УДА) [2]. УДАВ-К наноалмаз - это водный концентрат, полученный методом химической очистки АШ-В. Внешний вид - серая водная суспензия. Размер и форма УДА-ВК сферические частицы с размером единичного кристалла 4-6 нм. Окисляемые формы углерода 1,2%, удельная поверхность 295 м²/г, объем пор 0,84 см³/г, удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов $0,495 \cdot 10^{-3}$ мг-экв/г, электрокинетический потенциал водной суспензии -59,44 мВ (рН=10), содержит функциональные поверхностные группы CO_2H , CO_2R , CH_x , $C-N$, $C=N$, $C-O-O$, OH , CO . Для повышения стабильности электролита-суспензии использовали перемешивание магнитной мешалкой.

На рис. 1 представлена зависимость суммарного выхода по току сплава от условий электроосаждения. Максимальное значение катодного выхода по току 96 % наблюдается при формировании трехкомпонентного сплава на импульсном токе при частоте $f=1$ Гц и скважности 3,33. Значение предельного тока повышается от 3 А/дм² для оловянных покрытий до 5 А/дм² при формировании сплава из электролита с 5 г/л УДА

Характер влияния параметров тока на структуру оловянных покрытий и покрытий сплавами схож (рис. 2, табл. 1). Применение импульсного тока при формировании покрытий сплавом олово-медь-

УДА-ВК позволяет получать мелкокристаллические покрытия со сглаженным микрорельефом, для которых характерно увеличение числа кристаллитов и уменьшение их размера.

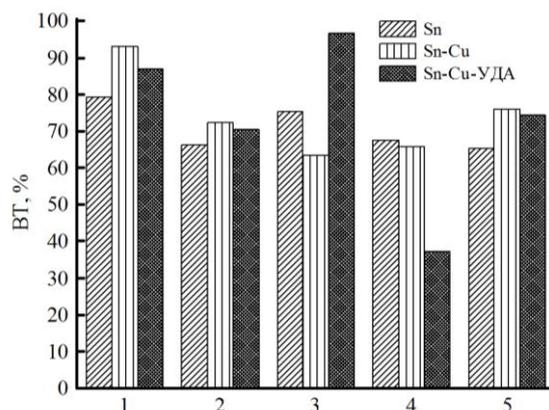


Рисунок 1 – Влияние на катодный выход по току режима электроосаждения:

1 – постоянный ток; 2 – импульсный ток $f=10$ Гц; 3 – импульсный ток $f=1$ Гц; 4 – реверсированный ток $f=90,9$ Гц; 5 – реверсированный ток $f=9,09$ Гц

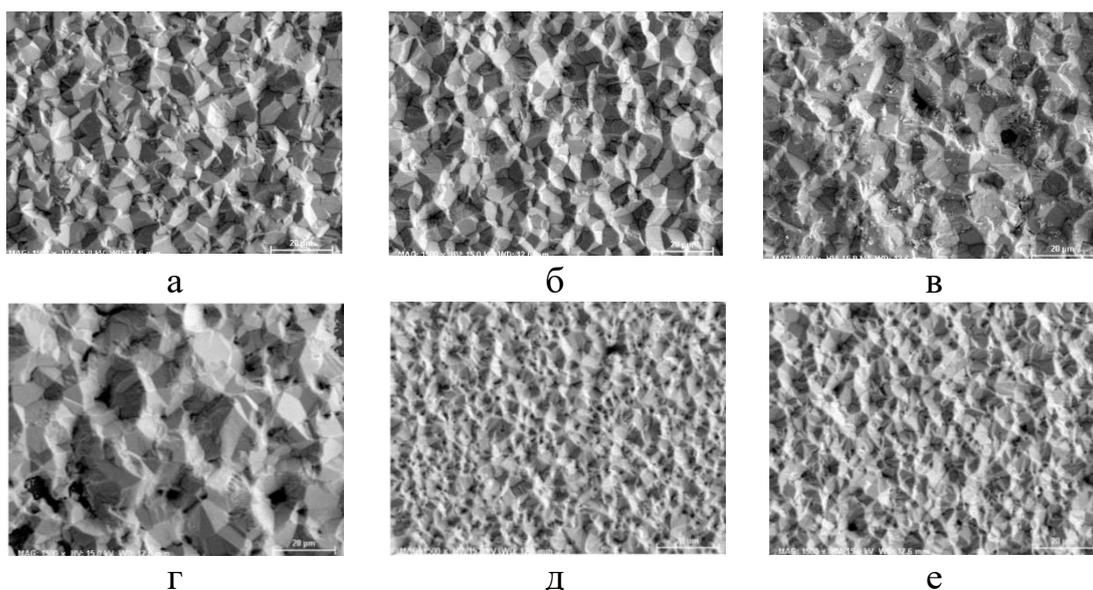


Рис. 2. Влияния условий электроосаждения (а, г – постоянный ток, б, д – импульсный униполярный ток; в, е – импульсный реверсированный ток) на структуру оловянных покрытий (а-в) и покрытий сплавом олово-медь-УДА (г-е)

При увеличении частоты импульсного тока увеличивается количество дисперсной фазы: для импульсного униполярного при увеличении частоты тока от 1 до 10 Гц содержание углерода увеличивается от 0,73 до 1,85 мас. %, а для импульсного реверсированного при увеличении частоты тока от 9,09 до 90,91 Гц увеличивается от 0,68 до 2,3 мас.

% . Повышение амплитудной плотности тока позволяет повысить количество частиц, зарастающих в покрытие (табл. 2).

Таблица 1 – Шероховатость покрытий на основе олова

Форма тока	Параметры шероховатости					
	Ra, нм	Rq, нм	Rmax, нм	Rz, нм	Rsk	Rku
<i>оловянные покрытия</i>						
импульсный униполярный	99,50	128,89	737,22	681,38	-0,086	3,276
импульсный реверсированный	91,14	112,04	602,03	578,64	0,192	2,656
<i>покрытие сплавом олово-медь</i>						
импульсный униполярный	65,72	81,63	469,07	392,96	0,330	3,148
импульсный реверсированный	58,74	74,25	429,52	386,21	-0,466	3,306

Таблица 2 – Влияние условий электроосаждения на состав покрытий

Параметры электроосаждения	Содержание компонентов в покрытии, мас. %		
	Sn	C	Cu
постоянный ток	98,50	0,55	0,95
импульсный ток f=10 Гц	96,34	1,85	1,80
импульсный ток f=1 Гц	98,46	0,73	0,81
реверсированный ток f=90,9 Гц	95,95	2,33	1,72
реверсированный ток f=9,09 Гц	98,62	0,68	0,70

При электролизе на постоянном токе характерно приповерхностное распределение меди и углеродных частиц, при использовании импульсного – равномерное по всему объему. Характер распределения меди и дисперсной фазы из углеродных частиц по объему покрытия показан на рис. 3. УДА в покрытиях, полученных на постоянном токе, сосредоточен в приповерхностных слоях, что позволяет предположить, что дисперсная фаза выталкивается от подложки растущим осадком. При высокой поляризации катода зарастание частицы начинается при большой толщине осадка, часть частиц поднята растущим покрытием. Для импульсного тока характерен иной механизм. Частицы зарастают формирующимся покрытием и равномерно распределяются во всем объеме осадка. Результаты EDX анализа показали характерное равномерное распределение по шлифу как меди, так и углерода.

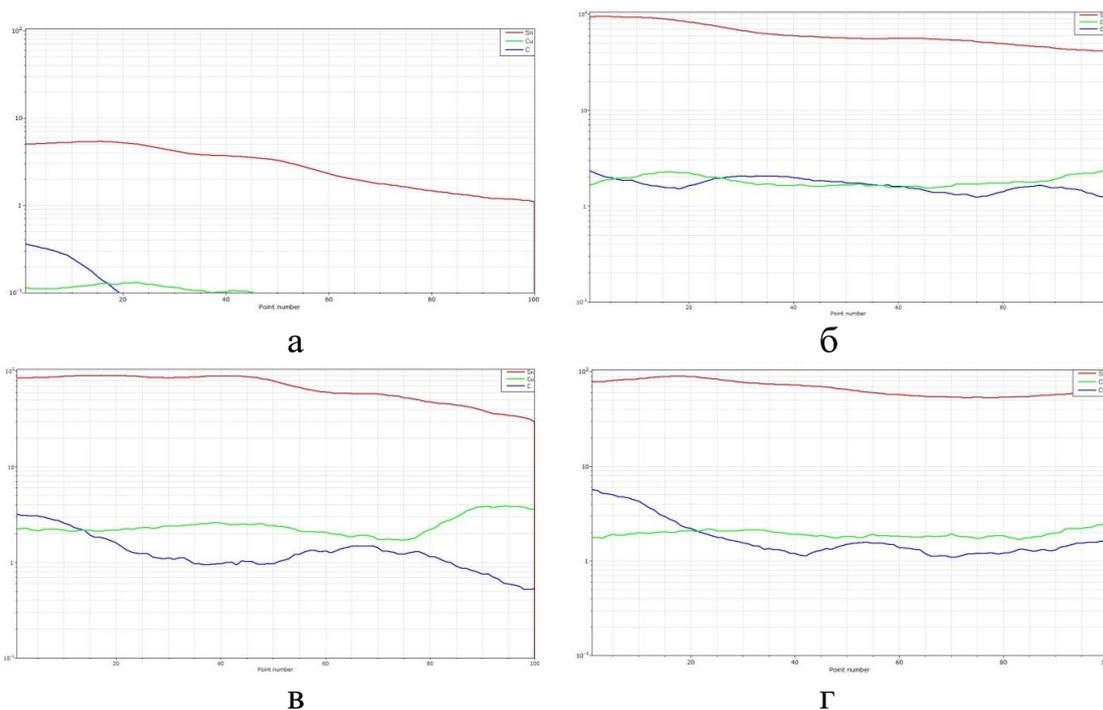


Рис. 3. EDX распределения компонентов сплава покрытий олово-медь-УДА, полученных при различных режимах электроосаждения (а – постоянный ток, б – импульсный ток $f=10$ Гц мс, в - реверсированный ток $f=90,9$ Гц мс, г - реверсированный ток $f=9,09$ Гц мс) по объему

Таким образом, проведенные исследования позволили установить активирующее воздействие частиц УДА и импульсного тока на процесс формирования покрытий на основе олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.]; под ред. А. П. Достанко, В. Л. Ланина ; Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – Минск : Бестпринт, 2021. – 270 с. – ISBN 978-985-7267-10-1.
2. НП ЗАО "СИНТА" производство наноалмазов, наноуглеродных и наноалмазных добавок. Наноалмазы. Алмазосодержащая детонационная шихта (ТУ РБ 100056180.003-2003) [Электронный ресурс] <https://sinta.biz/nanoalmazы> Дата доступа: 12.01.2022.

Р.М. Кутлимуратов¹, А.Р. Кузнецова¹,
Д.В. Агафонов¹, Ю.В. Суровикин²
¹СПбГТИ, г. Санкт-Петербург, РФ;
²Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа СО РАН, Омск

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СК ДЭС

На сегодняшний день в качестве материала для электродов СК ДЭС используется активированный уголь (АУ). Он обладает высокой электрической проводимостью и большой площадью поверхности [1]. Однако, в процессе синтеза АУ отсутствует контроль над поверхностно-активными группами (ПАГ), морфологией и структурой материала, что в дальнейшем влияет на электрохимические характеристики.

Альтернативой АУ может послужить технический углерод (ТУ), в настоящее время используемый только как электропроводящая добавка. ТУ представляет собой материал, изготовленный при высокотемпературном термоокислительном пиролизе жидких углеводородов каменноугольного и нефтяного происхождения или печном процессе. Значения площади поверхности БЭТ ТУ могут достигать более 1500 м²/г, а проводимость варьируется в диапазоне от 10⁻¹ до 10² См⁻¹ [2].

Различные дополнительные термогазохимические (физико-химические) процессы модификации изменяют структуру составляющих молекул нанокompозита, что, в свою очередь, отражается на итоговых свойствах частиц.

Нанокompозиционные материалы на основе ТУ являются полидисперсными системами, с частицами разных габаритов. Величина частиц и их распределение в объёме играют одну из ключевых ролей в определении электрохимического поведения материала.

В работе исследовались ёмкостные характеристики и электрохимическое поведение материалов на основе технического углерода: СП4, СП5, СП6, СП7, СП11, синтезированные в Институте проблем переработки углеводородов (Россия, г. Омск). В таблице 1 представлены следующие параметры материалов: удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ и состав, в процентном соотношении проведённых модификаций.

Вышеперечисленные материалы были исследованы методом лазерной дифракции света для определения распределения частиц по размерам и далее соотнесены с удельными ёмкостями нанокompозитов (Рис. 1), рассчитанными нашей исследовательской группой ранее по результатам циклической вольтамперометрии.

Вольтамперные зависимости были получены в потенциостатическом режиме. Измерение проводилось при скорости развёртки 5 мВ/с.

Таблица 1 – Параметры исследуемых материалов

Материал	S по БЭТ	Состав, %		
		ТУ	ПМ	ТОМ
СП4	1196	100	40	50
СП5	1453	100	40	70
СП6	1015	100	80	50
СП7	1266	100	80	70
СП11	747	100	40	25

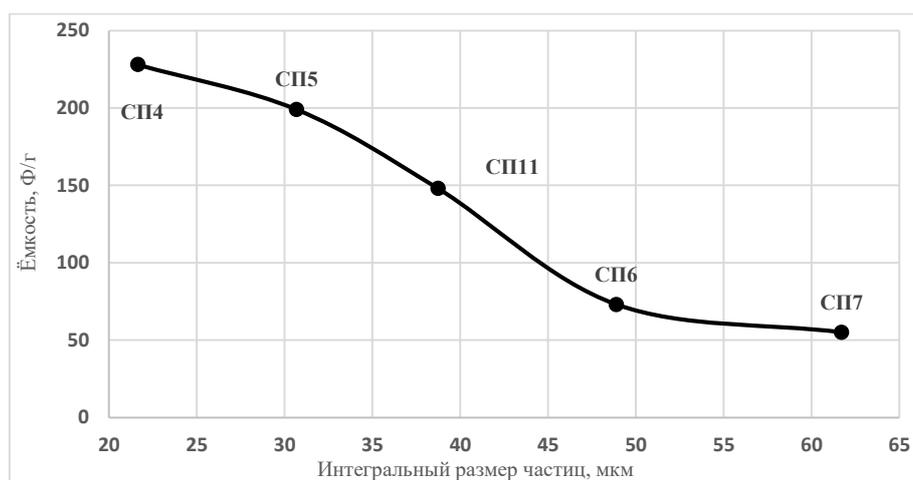


Рисунок 1 – Зависимость ёмкости от размера частиц

Анализируя рисунок 1, можно сказать, что размер частиц непосредственно влияет на удельную ёмкость. При увеличении частиц, ёмкостные характеристики падают. И наоборот, материал с меньшим размером частиц показывает большее значение ёмкости. Таким образом, при равном объеме двух взятых образцов, количество маленьких частиц будет больше количества крупных частиц. Можно предположить, что пространства для адсорбции/десорбции ионов при формировании ДЭС будет больше при меньшем размере частиц, что непосредственно влияет на значение итоговой ёмкости.

Исходя из всего сказанного можно сделать вывод, что для лучших электрохимических характеристик СК ДЭС подходят образцы с меньшим размером частиц. В силу того, что при производстве выше исследуемых материалов существует возможность контроля поверхностных параметров с гарантией получения частиц нужного размера, нанокompозиты на основе ТУ являются перспективным электродным материалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conway, B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications/ B.E. Conway - New York: Kluwer

Academic Plenum Publishers, 1999. – P. 20-698.

2. Суловикин, Ю. В., Шайтанов, А. Г., Резанов, И. Г., Сырьева, А. В. Термогазохимическая Модификация Технического Углерода – Структура и Свойства / Ю. В. Суловикин, А. Г. Шайтанов, И. Г. Резанов, А. В. Сырьева. – г. Омск, Россия: Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 2013-2020. – 1-23 стр.

УДК 621.357.7

Л.К. Кушнер¹, ст. науч. сотр.; Т.В. Богдашич², нач. отдела;
Д.Ю. Гульпа¹, мл. науч. сотр.; И.И. Кузьмар¹, канд. техн. наук,
Н.В. Дежкунов¹, канд. техн. наук

¹БГУИР, г. Минск, РБ; ²ОАО «Минский часовой завод», г. Минск, РБ

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ

Для решения проблемы выравнивания покрытия на поверхности изделия и в отверстиях при металлизации печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий, переходных отверстий в кремниевых пластинах использовали введение в сульфатный электролит меднения выравнивающих добавок, которые, адсорбируясь поверхностью в местах наибольших градиентов тока, образуют там барьерный слой, что приводит к перераспределению тока [1] и преимущественному осаждению в углублениях и отверстиях, электроосаждение на реверсированном токе и при воздействии ультразвука.

Для меднения двусторонних печатных плат при повышенных плотностях тока, а также для меднения изделий под дальнейшее никелирование и хромирование предложен электролит, содержащий 150 г/л сульфата меди, серную кислоту, хлористый натрий и комплексную выравнивающую добавку и позволяющий получать качественные блестящие пластичные покрытия при плотности тока 4 А/дм².

Изучение влияния условий электролиза на величину электродного потенциала показало, что она зависит от состава электролита. С увеличением концентрации сульфата меди с 75 до 150 г/л наблюдается повышение положительного значения потенциала. Введение в электролит выравнивающей добавки приводит к уменьшению электродного потенциала, т. е. к активированию поверхности электродов (рис. 1). Ультразвуковые колебания (УЗК) вызывают снижение потенциала на 5-6 мВ при низкой частоте (38 кГц) и на 11-12 мВ при частоте УЗК 1,7 МГц, что можно объяснить действием возникаю-

щих акустических течений и уносом ими ионов из двойного электрического слоя (ДЭС). Аналогичное воздействие оказывает механическое перемешивание электролита. С ростом интенсивности (амплитуды) колебаний скорость акустических течений возрастает, что вызывает увеличение сдвига потенциала [2]. Установлено, что УЗ-колебания высокой частоты оказывают более сильное влияние на величину электродного потенциала независимо от концентрации сульфата меди. что, вероятно, обусловлено более высоким уровнем амплитуды. С увеличением концентрации соли меди наблюдается уменьшение изменения потенциала, что можно объяснить ослаблением действия акустических течений и уменьшением толщины ДЭС.

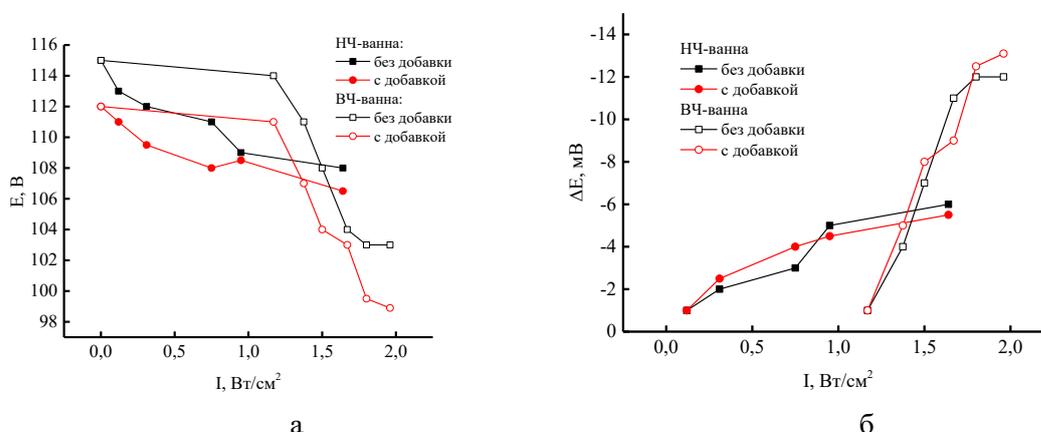
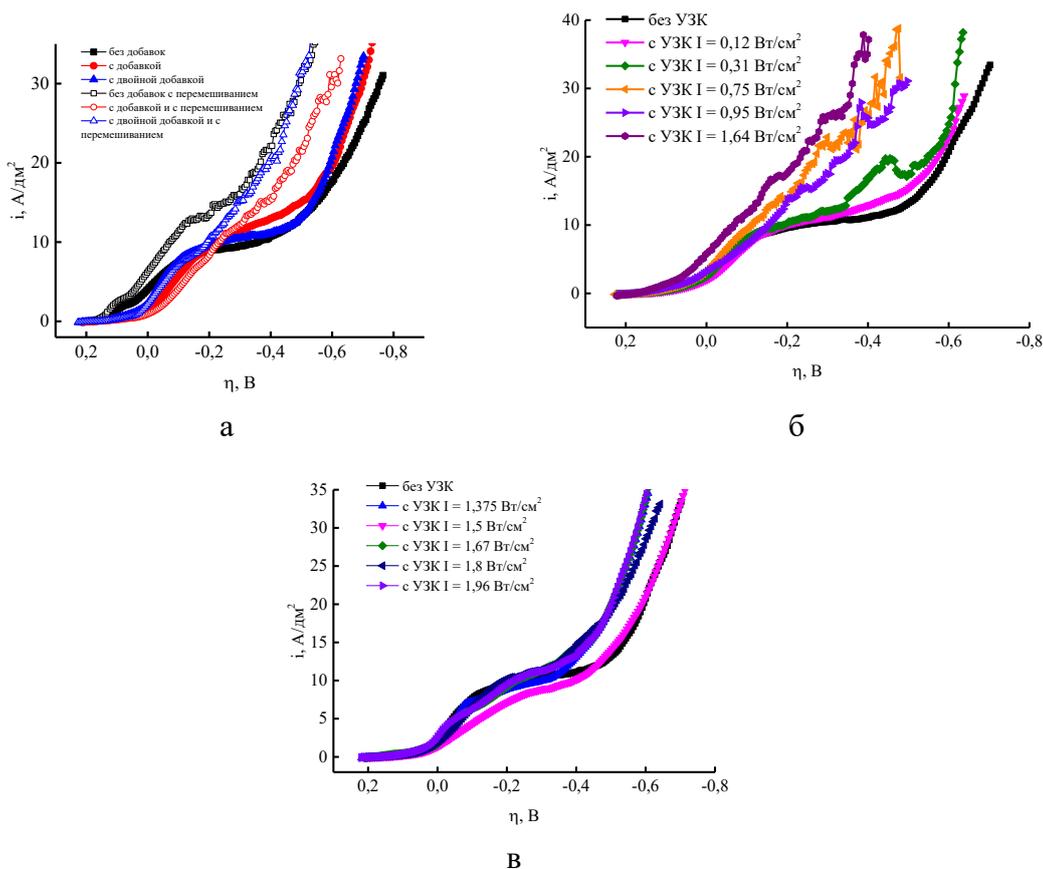


Рисунок 1 – Влияние состава электролита меднения и параметров ультразвука на величину (а) и изменение (б) электродного потенциала

Исследование кинетических закономерностей процесса меднения методом вольтамперометрии показало, введение в электролит добавки, включающей смачивающий, блескообразующий и выравнивающий компоненты, приводит к повышению поляризации катодного процесса на 57-95 мВ, некоторому увеличению диффузионного предельного тока (рис. 2а). При перемешивании электролита с добавками наблюдается повышение катодной поляризации (рис. 2а), усиливающееся с увеличением скорости перемешивания, что свидетельствует о том, что электролит обладает выравнивающей способностью и может использоваться при заполнении глухих отверстий.

С увеличением интенсивности (амплитуды) ультразвуковых колебаний низкой частоты наблюдается деполяризация катодного процесса и рост предельного тока (рис. 2б). УЗК высокой частоты оказывают меньшее влияние на ход поляризационных кривых (рис. 2в)



**Рисунок 2 – Влияние состава электролита, перемешивания (а) и параметров ультразвука (б, в) на катодную поляризацию процесса меднения:
б – $f = 35$ кГц, в – $f = 3$ МГц**

Для повышения равномерности покрытий на поверхности сложнопрофилированных изделий, в т.ч. печатных плат с высоким отношением толщины к диаметру отверстия использовали осаждение на реверсированном токе. Как следует из рис. 3, реверсированный ток приводит к деполяризации процесса осаждения. Как и на постоянном токе, при реверсировании тока наблюдается повышение перенапряжения выделения меди при введении в электролит выравнивающей добавки. Уменьшение длительности прямого импульса от 100 до 10 мс при постоянном значении обратного импульса (1 мс), т.е. повышение частоты, приводит к увеличению предельного тока и деполяризации процесса (рис. 3б). Увеличение плотности обратного тока несколько повышает предельный ток и снижает величину перенапряжения выделения меди (рис. 3в).

Снижение пористости и формирование покрытия с более равновесной структурой при воздействии ультразвука и на реверсированном токе, уменьшение содержания примесей, перемешивание и дегазация электролита приводит к повышению пластичности и коррозионной

стойкости, особенно при высокой плотности тока. что позволяет интенсифицировать процесс электролиза за счет увеличения рабочей плотности тока.

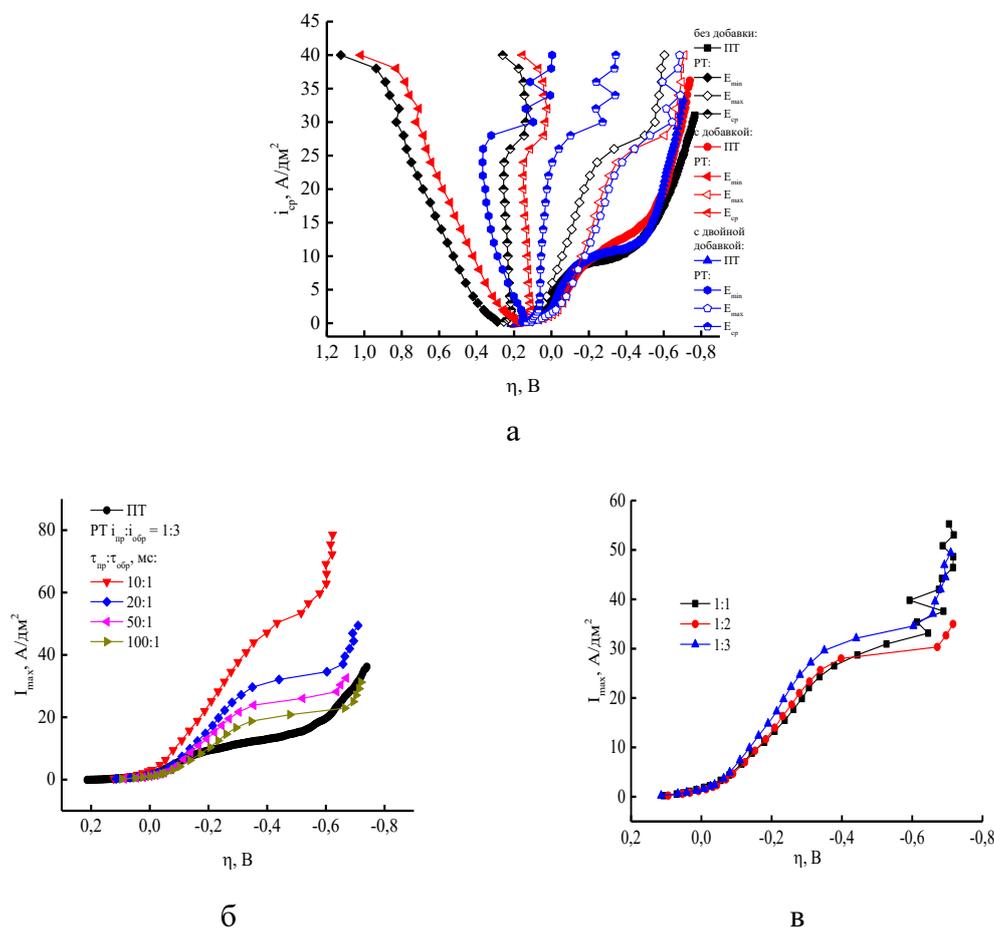


Рисунок 3 – Влияние состава электролита при $\tau_{пр} : \tau_{обр} = 20:1$ мс, $i_{пр} : i_{обр} = 1:3$ (а); длительности прямого импульса (б) и соотношения плотностей прямого и обратного тока при $\tau_{пр} : \tau_{обр} = 20:1$ мс (в) на поляризационные характеристики

ЛИТЕРАТУРА

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.]; под ред. А. П. Достанко, В. Л. Ланина; БГУИР. – Минск: Бестпринт, 2021. – 270 с. – ISBN 978-985-7267-10-1.
2. Дежкунов, Н.В. Воздействие ультразвуковых колебаний на электродный потенциал / Н.В. Дежкунов, А.П. Корнев // ЖФХ. – 1991, - Т. 65, № 2, - С. 469–475.

**ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ NiO В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА**

Литий-ионные источники тока (ЛИИТ) широко используются в качестве портативного источника хранения энергии. В частности, они являются многообещающими кандидатами для гибридных электро-транспортных средств [1]. На сегодняшний день основным анодным материалом ЛИИТ является графит, относительно низкая емкость (теоретическая ~ 372 мАч/г) [2] которого не позволяет применять источники на его основе в современных устройствах с повышенной мощностью и энергопотреблением.

В данный момент ведется поиск наиболее подходящего анодного материала. Одними из перспективных являются анодные материалы на основе переходных металлов. В большинстве случаев они обладают высокой теоретической емкостью (обычно в два раза выше, чем у графита), низкой стоимостью и экологичностью [2]. NiO обладает высокой теоретической емкостью (~ 718 мАч/г) [1], широко распространен в природе и имеет низкую стоимость. К сожалению, данный материал также обладает плохой циклической стабильностью, изменением объема в процессе заряда при циклировании, что приводит к измельчению и деградации активных материалов [1]. Решением этих проблем является получение и использование субмикронного и наноразмерного NiO.

В данной работе был синтезирован субмикронный NiO и исследованы его емкостные характеристики в составе анодного материала ЛИИТ.

NiO синтезировали термическим способом из $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 500°C в течение 5 часов на воздухе. В результате были получены сферические частицы NiO диаметром 400-600 нм. Полученный образец использовали для изготовления активного электродного материала в ЛИИТ. Для этого субмикронный NiO наносили на сетку из нержавеющей стали в виде суспензии. Суспензию готовили при двух соотношениях компонентов (мас.%):

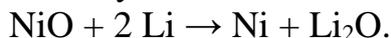
80 NiO, 10 углерод, 10 PVdF-NMP;

75 NiO, 15 углерод, 10 PVdF-NMP.

Далее образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу при 120°C

в течение 12 часов. Сборку полужайки ЛИИТ проводили в перчаточном боксе в инертной атмосфере (O_2 , $H_2O < 0,1$ ppm). В качестве рабочего электрода использовали нанесенную пасту с NiO, вспомогательным электродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены сепаратором и плотно помещены в ячейку. Далее заливали 1 мл электролита LiPF₆-EC-DMC-DEC.

Для изучения исследуемых материалов была проведена серия тестов, включающая циклическую вольтамперометрию (ЦВА) при скорости сканирования 0,1 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0,01 до 3 В (отн. Li/Li⁺) и циклирование в гальваностатическом режиме постоянным током C/10. Заряд проводили до 0,01 В (отн. Li/Li⁺), разряд – до 3 В (отн. Li/Li⁺). Результаты типичных измерений приведены на рис. 1. В процессе первого разряда происходит ряд необратимых реакций, связанных с разложением электролита и образованием слоя SEI, что приводит к большой начальной необратимой емкости и низкой кулоновской эффективности. Оба образца имеют схожие значения. При первом катодном сканировании (рис. 1а и 1в) наблюдается пик при 0,56 В, предположительно соответствующий восстановлению NiO до Ni [3]:



Образование аморфных пленок Li₂O и SEI может привести к необратимой потере емкости. Анодный пик присутствует при напряжении около 2,18, что соответствует обратимому окислению Ni до NiO и разложению Li₂O до лития и кислорода. На последующих циклах наблюдаются сдвиги катодных/анодных пиков у обоих образцов. Это связано с резким увеличением расходования лития или изменением текстурных изменений во время первого литирования.

На рис. 1б и 1д показаны первые шесть зарядно-разрядных характеристик образцов. На первом цикле разрядное плато находится на уровне 0,56 В, это объясняется восстановлением NiO до Ni, а также образованием Li₂O и слоя SEI. Зарядное плато около 2,18 В представляет собой окисление Ni до NiO, восстановление Li₂O до Li. Электрохимический механизм согласуется с результатами ЦВА, представленной на рис. 1а и 1в. При 1 цикле емкость образцов NiO (80-10-10) и NiO (75-15-10) составила 474 и 426 мАч/г, кулоновская эффективность – 70 и 64%, соответственно. При последующих 5 циклированиях наблюдается снижение емкости, указывающее на изменение объема NiO и деградацию анодного материала. Оба образца ведут себя аналогичным образом.

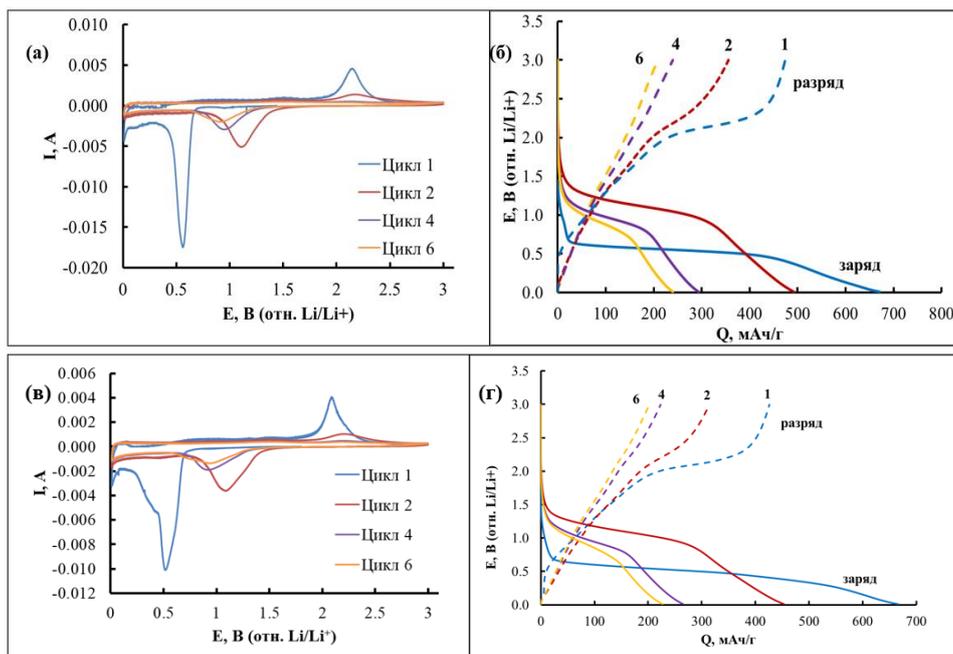


Рисунок 1 – Первые 6 циклов ЦВА при скорости сканирования 0,1 мВ/с образцов NiO (80-10-10) (а) и NiO (75-15-10) (в) и гальваностатические зарядно-разрядные кривые образцов NiO (80-10-10) (б) и NiO (75-15-10) (д)

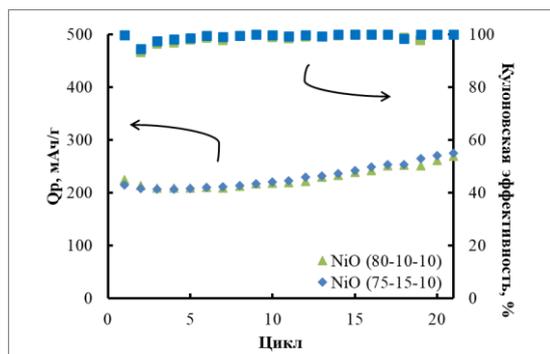


Рисунок 2 – Циклические свойства и кулоновская эффективность образцов NiO (80-10-10) и NiO (75-15-10) при разрядном токе C/10

На рисунке 2 приведено изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образцов NiO (80-10-10) и NiO (75-15-10) в ходе дальнейшего многократного циклирования. Для обоих образцов наблюдается рост емкости до 267 мАч/г (NiO (80-10-10)) и 282 мАч/г (NiO (75-15-10)). Кулоновская эффективность составляет 99-100% для обоих образцов.

Улучшение характеристик можно объяснить тем, что графит позволяет обеспечить достаточное пространство для изменения объема частиц NiO, а также препятствует образованию слоя SEI на субмикронных частицах NiO [4].

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037)

ЛИТЕРАТУРА

1. Wen, W. NiO/Ni powders with effective architectures as anode materials in Li-ion batteries / W. Wen, J.-M. Wu, M.-H. Cao // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – 1. – P. 3881-3885.

2. Jiang, S. Preparation and performance of graphene/Ni-NiO@C as an anode material of a lithium-ion battery / S. Jiang, M.-M. Mao, M.-J. Pang, et al. // *New carbon materials*. – 2023. – 38, 1. – P. 1-13.

3. Liu, X. NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries / X. Liu, S.-W. Or, C. Jin, et al. // *Carbon*. – 2013. – 60. – P. 215-220.

4. Siddiqui, S.-E-T. A Review on Recent Advancements of Ni-NiO Nanocomposite as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Battery / S.-E-T. Siddiqui, Md. A. Rahman, et al. // *Nanomaterials*. – 2022. – 12. – P. 2930.

УДК 544.556.1

А.А. Лубин^{1,2}, А.В. Чистолинов¹, Р.В. Якушин²,
А.В. Перфильева²

¹Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, РФ

²РХТУ имени Д.И. Менделеева, г. Москва, РФ

ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО БЕЗЭЛЕКТРОДНОГО РАЗРЯДА

Одной из актуальных практических задач современной плазмохимии является очистка газов и жидкостей от органических примесей путём их деструкции под действием активных частиц, образующихся в плазме электрического разряда [1-3]. Перспективным направлением таких исследований является, в частности, изучение процессов, протекающих в зоне действия электроразрядной плазмы вблизи поверхности жидкости на границе раздела фаз. В настоящей работе исследовалось окисление алифатических спиртов в водном растворе, протекающем по тонкому капилляру, под действием плазмы в высокочастотном безэлектродном разряде. В качестве объектов исследования были взяты водные растворы этилового и изопропилового спиртов.

Сочетание микрожидкостных технологий и плазмохимии, по мнению авторов, может стать новым направлением в развитии химической технологии органических веществ. В настоящее время существует большая потребность в устройствах для проведения редокс-процессов, в которых малые количества химических веществ подвергались бы управляемым физико-химическим воздействиям.

Для исследования окисления алифатических спиртов в растворе была разработана лабораторная установка плазмохимической обработки жидкости. Лабораторная установка состояла из реактора с систе-

мой капиллярных трубок, к которому было подведено высокое напряжение, перистальтического насоса и источника высокого напряжения. Высоковольтный и заземлённый электроды в реакторе располагались по разные стороны от системы капилляров.

Под действием электрического поля высокой частоты в проводящей жидкости в капилляре возбуждался электрический ток. Максимум электрического поля достигался в воздушных пузырьках, которые были предварительно введены в поток раствора. Именно в них и происходило зажигание разряда. Роль электродов, при этом, выполняла проводящая жидкость в капиллярах. В ходе экспериментов с различными растворами электролитов (1,5% раствор гидроксида натрия, 1,0% раствор азотной кислоты и 4,0% раствор нитрата натрия) было установлено, что оптимальный объёмный расход электролита, при котором происходит наиболее интенсивный разряд, составляет 7 см³/мин. Именно такой объёмный расход раствора был взят за основу при проведении экспериментов по окислению спиртов.

В ходе экспериментов по окислению алифатических спиртов (этилового и изопропилового), варьировалась скорость потока и концентрация спирта в водном растворе. Концентрация спирта в растворе варьировалась в диапазоне от 10 до 40%.

Анализ продуктов окисления исследуемых спиртов проводился методами ЯМР спектроскопии и аналитической химии.

В результате анализа продуктов реакции окисления изопропанола методом ЯМР-спектроскопии было показано образование этанола и ацетона. Определение уксусной и муравьиной кислот с помощью метода ЯМР-спектроскопии было затруднено из-за наличия в спектре широкого пика воды. Муравьиная кислота была обнаружена в продуктах окисления с помощью реакции серебряного зеркала. Уксусная кислота была определена с помощью реакции с хлоридом железа III.

Методом ЯМР-спектроскопии в продуктах окисления этанола был определён этаналь. Также в продуктах окисления этанола была обнаружена муравьиная кислота с помощью реакции серебряного зеркала и уксусная кислота с помощью реакции с хлоридом железа III.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30062).

ЛИТЕРАТУРА

1. De Visscher, Alex, et al. "Non-thermal plasma destruction of allyl alcohol in waste gas: kinetics and modelling." *Plasma Sources Science and Technology* **17.1** (2007): 015004.
2. Titov, V. A., et al. "Plasma-chemical destruction and modification of chitosan in solution." *High Energy Chemistry* **50** (2016): 411-415.

3. Rosocha, L. A., Anderson, G. K., Bechtold, L. A., Coogan, J. J., Heck, H. G., Kang, M., ... & Wantuck, P. J. Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas. In Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing. Springer Berlin Heidelberg. (1993) 281-308.

УДК 541.135

И.А. Мороз, А.Г. Кислый, В.В. Гуляева,
Ю.Г. Прохоров, А.В. Клевцова
КГУ, г. Краснодар, РФ

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО СУБ-
СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА Ti_4O_7
В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВО-
РОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Методы, основанные на процессах электрохимического окисления, являются перспективными в области очистки воды, вследствие их простоты исполнения и высокой эффективности разрушения химически стойких органических загрязнителей. Анодное окисление – это метод, основанный на процессе электрохимического образования активных радикалов (например, HO^\bullet), которые окисляют органические соединения до простых низкомолекулярных неорганических соединений, таких как H_2O и CO_2 [1,2].

Эффективность анодного окисления существенно зависит от природы материала, из которого изготовлен анод. В частности, очень важна скорость генерации радикалов на поверхности электрода, при этом конкурирующая реакция образования молекулярного кислорода должна протекать с низкой скоростью. По этому принципу аноды подразделяют на две пограничные группы: активные и неактивные электроды. Электроды, изготовленные из материалов с низким потенциалом образования кислорода, являются активными, к ним относят IrO_2 , RuO_2 , Pt и др. В случае же если потенциал реакции выделения кислорода для анода высок, его относят к неактивным (SnO_2 , PbO_2 или алмаз, легированный бором). Неактивные электроды образуют большее количество свободных радикалов, что позволяет им неселективно и полностью окислять органические соединения [3]. Субстехиометрический

оксид титана Ti_4O_7 является перспективным в роли анода, вследствие его высокого значения перенапряжения для реакции образования кислорода, относительно высокой электропроводности и стоимости [4].

В электрохимических процессах широко используются плоские электроды. Однако, в целях проведения процесса анодного окисления более эффективными являются электроды пористой структуры. Повышение эффективности процесса при использовании пористых электродов обосновано их большей площадью поверхности по сравнению с плоскими, что повышает скорость доставки органических соединений к их поверхности. Насыпной электрод из гранулированного Ti_4O_7 мог бы стать более эффективной и относительно дешевой альтернативой плоским электродам в процессах анодного окисления.

Эксперимент проводился с водными растворами органических соединений. Перед каждым экспериментом электрохимическая ячейка промывалась дистиллированной водой в течение 30 минут. Подача раствора осуществлялась мембранным насосом с объемной скоростью 400 мл/мин через силиконовые трубки ЕС-ФС. Вследствие конструктивных особенностей ячейки часть раствора проходила через пористый субстехиометрический оксид титана (анод) и часть через катодную область. Растворы готовились с добавлением фонового электролита для повышения их электропроводности. Объем используемых растворов составлял 500 мл, концентрация - 600 мгО/л. (химическое потребление кислорода).

После 15 минут работы без тока на ячейку подавали ток в гальваностатических условиях (плотность тока составляла 36 мА/см^2). Пробы объемом 9 мл отбирали в первые 2 ч каждые 30 минут и после каждый час. Значение ХПК определяли фотометрическим методом. После 6 ч работы эксперимент завершали.

При плотности тока 36 мА/см^2 в конце эксперимента наблюдалась опалесценция рабочего раствора, что может говорить о содержании в нем коллоидных частиц. После примерно 30 часов работы ячейки наблюдалось образование белого налета на поверхности некоторых гранул анода (рис. 1).

Предположительно это частицы образовавшегося в процессе эксперимента диоксида титана. То есть наблюдается деструкция анода при работе в интенсивных токовых режимах.

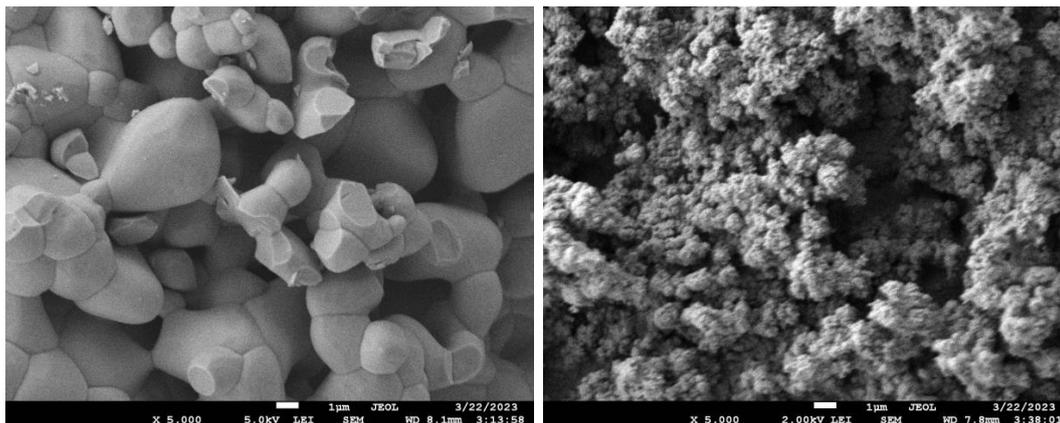


Рисунок 1 – SEM снимки анода а) до проведения экспериментов, б) после примерно 100 часов работы ячейки

Возможно, что образующиеся радикалы приводят к окислению поверхности Ti_4O_7 . Однако нам не удалось найти подтверждения этому в научной литературе. При более низких значениях плотности тока деградация анода не наблюдалась, однако во всех случаях небольшое количество гранул (<0,1%) было покрыто коричневым осадком.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда, РФФ, проект № 22-79-10177*

ЛИТЕРАТУРА

1. Martínez-Huitle, C.A.; Panizza, M. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *Curr. Opin. Electrochem.* 2018, 11, 62–71, doi:10.1016/j.coelec.2018.07.010.
2. Jiang, Y.; Zhao, H.; Liang, J.; Yue, L.; Li, T.; Luo, Y.; Liu, Q.; Lu, S.; Asiri, A.M.; Gong, Z.; et al. Anodic Oxidation for the Degradation of Organic Pollutants: Anode Materials, Operating Conditions and Mechanisms. A Mini Review. *Electrochem. commun.* 2021, 123.
3. Panizza, M.; Cerisola, G. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* 2009, 109, 6541–6569, doi:10.1021/cr9001319.
4. Ganiyu, S.O.; Oturan, N.; Raffy, S.; Cretin, M.; Causserand, C.; Oturan, M.A. Efficiency of Plasma Elaborated Sub-Stoichiometric Titanium Oxide (Ti_4O_7) Ceramic Electrode for Advanced Electrochemical Degradation of Paracetamol in Different Electrolyte Media. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 208, 142–152, doi:10.1016/j.seppur.2018.03.076.

Д.В. Мазурова, канд. техн. наук;
А.А. Абрашов, доц., канд. техн. наук;
Н.С. Григорян, доц., канд. хим. наук;
Т.А. Ваграмян, проф., д-р тех. наук; Е.С. Прудник
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Низкоуглеродистая сталь широко используется в автомобилестроении, машиностроении, производстве бытовой техники из-за своей доступности и хороших механических свойств. Однако она обладает низкой стойкостью даже в слабоагрессивных средах, что приводит к коррозии и выходу из строя оборудования. Существует множество способов обработки поверхности стали для защиты ее от коррозии, например, нанесение лакокрасочных покрытий, плазменное напыление, химическое и гальваническое осаждение защитных покрытий. Фосфатное покрытие обладает такими преимуществами, как низкая стоимость, высокая скорость формирования покрытия, пригодность для обработки неровных поверхностей, хорошая коррозионная стойкость, износостойкость, высокая адгезия к лкп. Растворы фосфатирования подразделяются на цинк-, марганец-, никель, магний-содержащие и др., в зависимости от ионов слоеобразующих металлов, входящих в их состав [1].

Фосфатные слои являются одними из наиболее часто применяемых конверсионных покрытий. Износостойкие фосфатные покрытия используются для защиты поверхности стальных деталей, подвергающихся трению и склонных к механическому износу [2]. Традиционно при защите стали использовались цинк-фосфатные покрытия (Zn-P), однако образуемые пленки имели большое количество микротрещин, что плохо отражалось на сопротивлении износу [3]. Для увеличения износостойкости было предложено использовать слои на основе фосфата марганца [4].

Экспериментальная часть

1. Подготовка поверхности

В качестве образцов для нанесения фосфатного покрытия были использованы пластины из стали марки 08 кп размером 50×30×1 мм. Подготовка образцов перед нанесением покрытий включала механическую очистку, обезжиривание и активацию. Состав фосфатирующего раствора указан в таблице 1.

Процесс обезжиривания проводился в 5% водном растворе низкощелочного моющего средства «Комос 22» при температуре 55°C на протяжении 10 минут. После обезжиривания образцы промывались дистиллированной водой. Активация поверхности проводилась в промышленных составах АФ-4 или М1 [5]. Длительность активации составила 1 минуту для обоих растворов. После активации образцы помещались в раствор фосфатирования.

2. Осаждение покрытий

Процесс фосфатирования проводился при температуре раствора 95°C. После формирования фосфатной пленки образцы взвешивались. Для вычисления массы фосфатного слоя был применен разрушающий метод, в ходе которого фосфатная пленка полностью стравливалась в растворе хромового ангидрида при температуре 85°C, после чего образцы промывались и снова взвешивались.

Исследована зависимость защитной способности фосфатных покрытий (по методу Акимова) от продолжительности процесса их формирования. Как видно из рисунка 1 после 4 минут обработки формируются покрытия с высокой защитной способностью (более 140 секунд).

Показано, что при использовании промышленного активатора М1 формируются фосфатные слои с более высокой защитной способностью и удельной массой фосфатного слоя по сравнению покрытиями, осажденными на поверхности стали, активированной в составе АФ-4 (рис. 2).

Фосфатные пленки на основе фосфата марганца могут считаться износостойкими при толщине >20 мкм. Для измерения толщины полученного фосфатного покрытия был использован магнитный тощиномер «Константа К6Ц». Однако для данного режима процесса указанной толщины покрытия не удалось добиться. Толщина слоя не превышала 10 мкм.

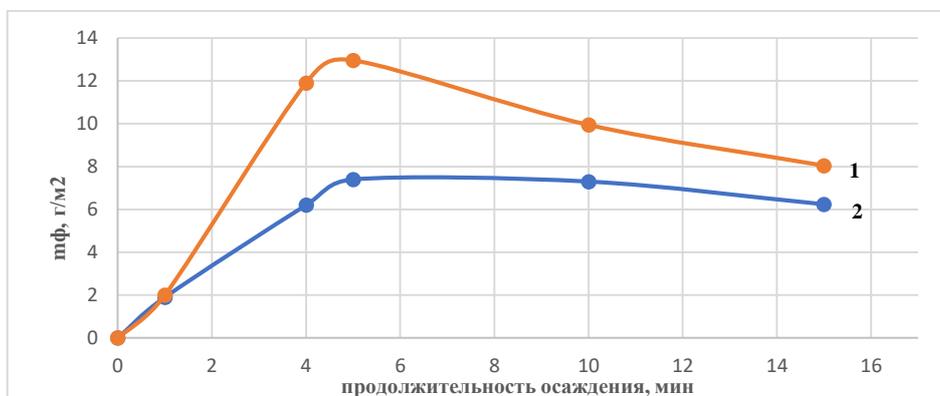
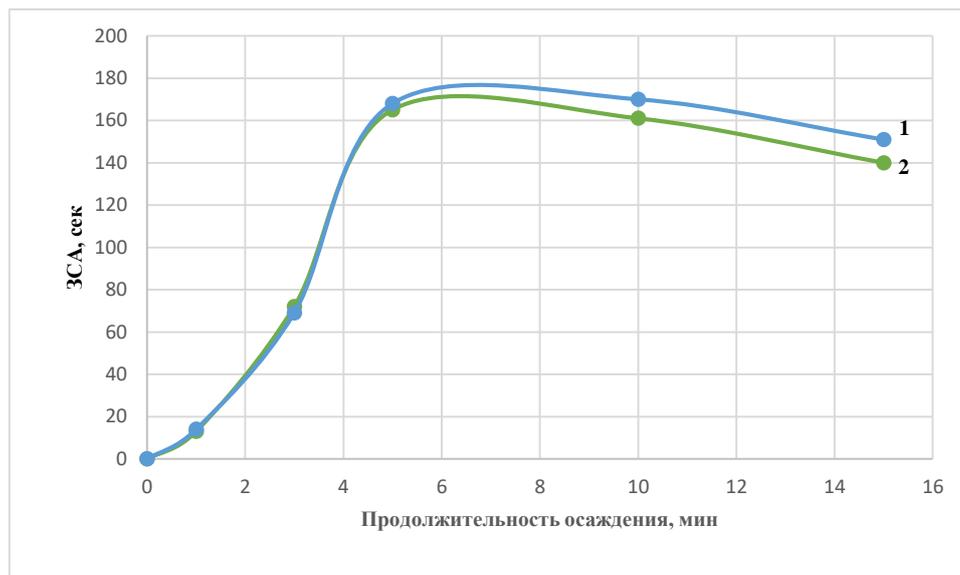


Рисунок 1 – Зависимость массы фосфатного слоя от продолжительности фосфатирования:

1 – активация М1; 2 – активация АФ-4



**Рисунок 2 – Зависимость защитной способности по Акимову от продолжительности фосфатирования:
1 – активация М1; 2 – активация АФ-4**

Установлено, что оптимальной продолжительностью процесса фосфатирования являются 5-15 минут. За это время формируются равномерные фосфатные слои с хорошей защитной способностью более 150 секунд и толщиной слоя 10 мкм.

Заключение

В результате проведенных исследований для раствора фосфатирования была подобрана оптимальная продолжительность процесса фосфатирования, а также было изучено влияние состава активатора на защитные свойства получаемого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Saravanan, V. S. Raja and S. Mukherjee, Corros. Sci. 74 – 2013 – pp. 106–115.
2. Jian Zhang, Hongwei Li, Influence of manganese phosphating on wear resistance of steel piston material under boundary lubrication condition // Surface and Coatings Technology – V.304 – 2016 – pp. 530-536
3. Wang Y H. Comparative study of manganese and zinc series phosphating treatment at high temperature // Materials Protection. – V. 41(2) – 2008 – pp. 72-74
4. Патент US9506151 B2 29.11.2016
5. Электронный ресурс URL: <https://findpatent.ru/patent/221/2213804.html> Дата обращения 15.03.2023

СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ РАЗРЯДНОЙ ЕМКОСТИ ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ ПОСРЕДСТВОМ ОПТИМИ- ЗАЦИИ УСЛОВИЙ ЦИКЛИРОВАНИЯ И АРХИТЕКТУРЫ ЯЧЕЙКИ

Стремительное развитие альтернативной энергетики привело к острой необходимости в создании стационарных систем хранения и преобразования энергии. Ванадиевая проточная редокс-батарея (ВПРБ) является перспективной и конкурентоспособной технологией для электрохимического накопления энергии. Хотя ВПРБ потенциально имеет длительный срок службы, его разрядная емкость со временем постепенно снижается [1–3]. Одной из причин потери разрядной емкости является кроссовер ионов ванадия и воды через мембрану, что создает дисбаланс ионов ванадия между двумя электролитами. С другой стороны, появление побочных реакций, таких как реакции выделения кислорода и водорода (РВК и РВВ), приводит к изменению средней степени окисления (ССО) электролитов и снижению КПД по заряду. В результате возникает дисбаланс доступной емкости электролитов. Таким образом, исследование вышеуказанных явлений и разработка подходов по снижению потерь разрядной емкости имеют большое значение при проектировании эффективных ВПРБ промышленного масштаба.

В данной работе исследуется тенденция снижения разрядной емкости и дисбаланса электролитов в зависимости от условий эксплуатации и архитектуры мембранно-электродной ячейки ВПРБ.

Измерения проводились с использованием ранее описанной экспериментальной установки, состоящей из ВПРБ (мембрана – Nafion 115; электроды – углеродный войлок SGL GFD, площадь 4 см²) и двух кулонометрических датчиков для анализа состава электролитов [4]. Циклические эксперименты проводились с изменением режимов работы (диапазон напряжения, плотность тока) и с использованием асимметричных ячеек с различной степенью сжатия электродов. Каждый циклический эксперимент длился более недели с ежедневной регистрацией состава и объема электролитов. Эксплуатационные характеристики ВПРБ (КПД, разрядная емкость, напряжение разомкнутой цепи, поляризационное сопротивление) рассчитывались по поляризационным кривым, а состав обоих электролитов (концентрация ионов ванадия и ССО) рассчитывался по данным кулонометрического анализа и

объема электролитов.

В первую очередь, было подтверждено, что снижение разрядной емкости связано с увеличением ССО, которое наблюдается в каждом наборе данных (см. рис. 1). Основной причиной увеличения ССО является протекание РВВ на отрицательном электроде во время заряда батареи. Ранее исследователи ВПРБ предполагали, что этот процесс происходит при высокой степени заряда батареи (СЗБ). В данном исследовании показано, что, уменьшая диапазон емкости батареи (путем варьирования верхней границы диапазона напряжения), удастся лишь незначительно снизить влияние побочных реакций, но не устранить их полностью.

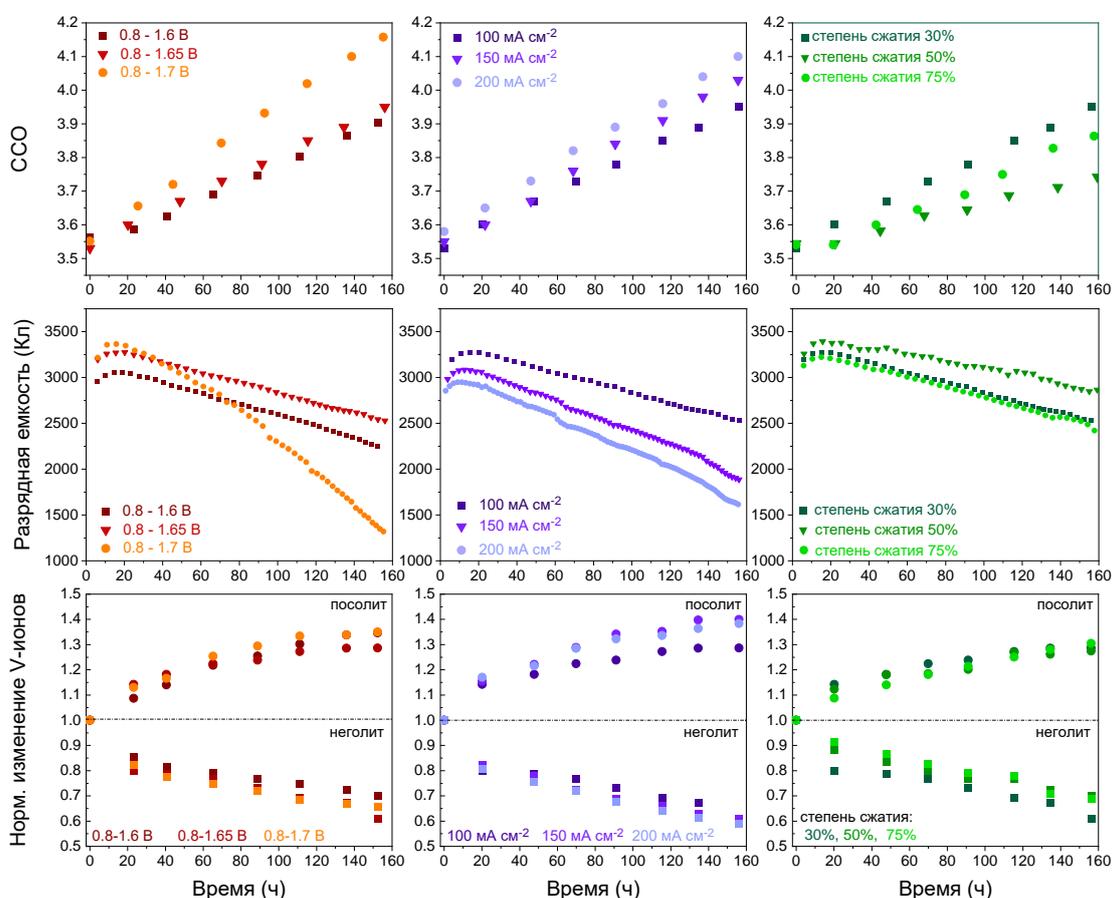


Рисунок 1 – Изменение ССО (верхний ряд), разрядной емкости (центральный ряд) и количества ионов ванадия (нижний ряд) в ходе циклирования в зависимости от условий эксплуатации и степени сжатия положительного электрода.

Также было обнаружено, что ССО увеличивается быстрее при циклировании батареи при более высокой плотности тока. Мы предполагаем, что интенсивность РВВ и увеличение ССО вызваны неравно-

мерным распределением поляризации между положительным и отрицательным электродами. В данном исследовании предложен новый подход к снижению скорости падения разрядной емкости – изменение архитектуры электродного пространства для уменьшения площади поверхности и свободного объема пор положительного электрода по сравнению с отрицательным. Как мы полагаем, такой подход позволяет снизить поляризацию отрицательного электрода при заряде батареи и, следовательно, снизить интенсивность РВВ. Сжатие положительного электрода на 50% позволило снизить скорость увеличения ССО в 2 раза. Кроме того, наиболее высокая разрядная емкость была продемонстрирована при снижении скорости падения разрядной емкости в 1,5 раза. Вместе с тем установлено, что скорость увеличения ССО коррелирует со скоростью потока ионов ванадия между двумя полуячейками.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ
(проект № 21-73-30029).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Rodby, K.E. Assessing the levelized cost of vanadium redox flow batteries with capacity fade and rebalancing / K.E. Rodby, T.J. Carney, Y. Ashraf Gandomi, J.L. Barton, R.M. Darling, F.R. Brushett // J. Power Sources. – 2020. – V. 460. – 227958.
2. Sankaralingam R.K. Overview of the factors affecting the performance of vanadium redox flow batteries / R.K. Sankaralingam, S. Seshadri, J. Sunarso, A.I. Bhatt, A. Kapoor // J. Energy Storage. – 2021. – V. 41. – 102857.
3. Shin, J. New operating strategy for all-vanadium redox flow batteries to mitigate electrolyte imbalance / J. Shin, C. Kim, B. Jeong, N. Vaz, H. Ju // J. Power Sources. – 2022. – V. 526. – 231144.
4. Loktionov, P. Calibration-free coulometric sensors for operando electrolytes imbalance monitoring of vanadium redox flow battery / P. Loktionov, D. Konev, R. Pichugov, M. Petrov, A. Antipov // J. Power Sources. – 2023. – V. 553. – 232242.

УДК 621.35+547.821

Н.Г. Сосновская¹, Н.В. Истомина¹, В.А. Грабельных²,
И.Н. Богданова², И.Б. Розенцвейг², Н.А. Корчевин^{1,2}

¹Ангарский государственный технический университет, г. Ангарск, Россия

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия

СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Электрохимически нанесенные никелевые покрытия в современных условиях занимают важное место в антикоррозионной защите металлических поверхностей. Блестящие никелевые покрытия не только придают металлическим деталям декоративный вид, но также более эффективно защищают их и от коррозии, поэтому в настоящее время 80% никелевых покрытий наносятся как блестящие. Однако использование разработанных электролитов никелирования без специальных добавок позволяет получать покрытия с матовой поверхностью, а для придания им блеска необходима дополнительная трудоемкая операция механической полировки. Получение блестящих покрытий непосредственно в гальванической ванне требует введение в электролит специальных добавок, обладающих выравнивающим и блескообразующим действием. Добавки могут быть как неорганической, так и, в большей части, органической природы. Добавки, введенные в электролит, при электролизе не только придают деталям блестящий вид, но и изменяют характеристики поверхности (твердость, адгезию покрытия, магнитные и электрические свойства, трибологические свойства, паяемость и др.). Причем эти изменения могут иметь разнонаправленный характер: одни характеристики могут улучшаться, а другие ухудшаться. Поэтому в настоящее время разработано большое число добавок в электролит блестящего никелирования. Тем не менее, постоянно возрастающий набор требований к получаемым покрытиям стимулирует проведение научно-исследовательских работ по созданию новых добавок, изменению режимов электролиза и компонентного состава основного электролита.

Введение органических добавок – наиболее простой путь модификации процесса. Однако, поскольку единой теории блескообразования, а следовательно, и блескообразующего действия добавок в настоящее время не существует [1], то разработка новых добавок проводится на эмпирической основе. При этом большинство разработчиков все-таки используют подходы, выбирая для исследований соединения

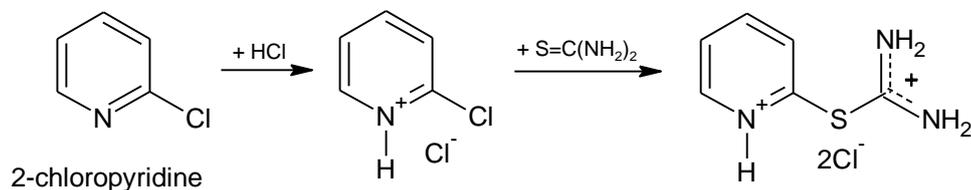
определенной структуры. С этой позиции структурный подход к разработке новых добавок может включать несколько путей:

1. Модификация структуры известных, в том числе, широко применяемых блескообразователей;
2. Направленный синтез соединений, содержащих фрагменты молекул наиболее применяемых добавок;
3. Исследование органических соединений, способных к комплексообразованию с ионами никеля и к адсорбции на никелевой поверхности.

Наглядным примером использования первого подхода служит модификация широко применяемого в настоящее время блескообразователя сахарина (чаще в сочетании с бутиндиолом) введением в его молекулу спиртовой и, что особенно важно, бутинольной группы [2]. Авторами получены надежные результаты по блескообразованию, однако другие детальные исследования поверхности покрытия при этом не проводились.

Нами предлагается блескообразователь, структурно сочетающий в себе пиридиновый фрагмент и производное тиомочевины. Пиридиновые соединения широко исследуются в качестве блескообразующих добавок [3], а тиомочевина является практически универсальной добавкой для многих металлов, кроме никеля, так как при никелировании она ухудшает некоторые характеристики поверхности никелевого покрытия. С применением структурного подхода ранее нами была синтезирована изотиуруниевая соль 2-пиридина, которая показала возможность получения блестящего низкопористого покрытия с высоким выходом по току [4]. Однако полученная изотиуруниевая соль в силу структурных особенностей при хранении разлагалась с образованием сложной смеси продуктов.

Мы изменили методику получения пиридиний изотиуруниевой соли, что представлено следующей схемой:



Полученная новая соль – слабо окрашенное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде, устойчиво при хранении. Полученная соль была исследована в качестве добавки в электролит Уоттса в количестве 0,3-0,5 г/л, при температуре 50 °С и рН 4,9-5,1. Качество покрытия (равномерность поверхности, блеск и наличие питтингов) оценивали визуально. Количественно блеск поверхности определяли

на фотоэлектрическом блескомере БФ5–45/0/45 в соответствии с методикой, представленной в работе [5]. Пористость покрытия определяли методом наложения фильтровальной бумаги по методике, представленной в работе [5]. Полученные результаты блескообразующего действия пиридиний изотиуруниевой соли при электрохимическом никелировании представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты блескообразующего действия пиридиний изотиуруниевой соли при электрохимическом никелировании

Концентрация добавки, г/л	Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Блеск, %	Пористость, пор/см ²	Примечание
0,30	5-7	97-98	103-105	3-6	Блеск по всей поверхности, единичные питтинги
0,35	8-10	98-99	105-107	4-6	Местами небольшие матовые участки
0,40	10-15	97-98	115-123	3-5	Блеск по всей поверхности, единичные питтинги
0,45	5-10	97-98	98-121	3-4	Блеск по всей поверхности, видимых дефектов нет
0,50	7-10	98-99	135-140	2-3	Блеск по всей поверхности, видимых дефектов нет

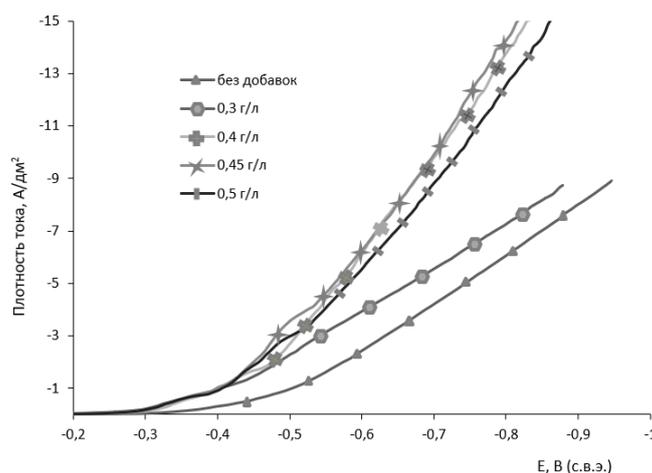


Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые электроосаждения никеля с добавкой пиридиний изотиуруниевой соли

Катодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме с разверткой потенциала 5 мВ/с на потенциостате-гальваностате «Elins». На рисунке 1 представлена зависимость плотности

тока от потенциала при различных концентрациях добавки. Установлено, что при введении добавки в электролит Уоттса наблюдается сдвиг суммарной катодной поляризационной кривой в область более положительных значений потенциалов. При чем, при концентрациях 0,4-0,5 г/л поляризуемость процесса изменяется незначительно.

Таким образом, новая добавка, содержащая структурные фрагменты пиридина и тиомочевины, показала достаточно высокую эффективность блескообразующего действия. При этом установлено, что образуются качественные низкопористые покрытия с высоким выходом по току.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин, Н.Б. Развитие теории блескообразования / Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 9. – С. 60-63.

2. Моцкуте, Д. Поведение сахарина и его N-производных при электроосаждении металлов группы железа из кислых электролитов / Д. Моцкуте, Г. Бернотене, Р. Буткене // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 12. – С. 1472-1476.

3. Наркевич, Е.Н. Влияние изоникотиновой кислоты на электроосаждение никелевых покрытий из электролита Уоттса / Е.Н. Наркевич, Н.П. Андреева, Н.А. Поляков // Коррозия: материалы и защита. – 2019. № 1. – С. 33-37.

4. Грабельных, В. А. Особенности конденсации 2-хлорпиридина с тиомочевинной. Строение образующихся продуктов и их влияние на свойства покрытий при электрохимическом никелировании / В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, Н.Г. Сосновская и др. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2022. – Т. 12, № 4. – С. 498-505.

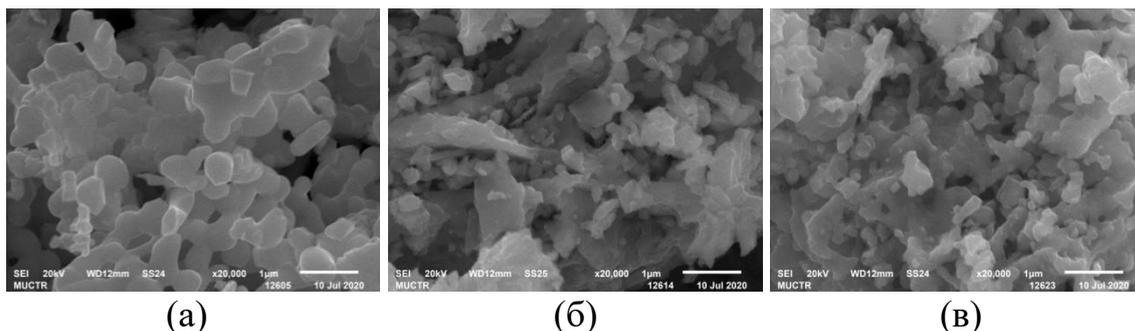
5. Сосновская, Н.Г. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей / Н. Г. Сосновская, Н.В. Истомина, Л.М. Синеговская и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т. 27, № 4. – С. 4-11.

СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОРОШКОВ LaFeO_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ И СТРОНЦИЕМ

В работе золь-гель методом синтезированы порошки со структурой перовскита различного состава $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{BO}_3$ (А - Ca^{2+} и Sr^{2+} , В - Fe^{3+}): LaFeO_3 (LFO), $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LCF), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF) при температурах обжига от 700 до 900°C [1].

В используемом варианте золь-гель технологии (ПВП-метод) компоненты синтезируемого соединения, находящиеся в истинном или коллоидном растворе, равномерно распределяются в золе водорастворимого полимера. В качестве исходных материалов применяли порошки La_2O_3 , нитраты стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, азотную кислоту. В качестве гелеобразователя использовали поливинилпирролидон (ПВП). Для сушки гелей применяли СВЧ-установку (мощность излучения 90 Вт, частота 2450 МГц) и сушильный шкаф (температура от 120 до 180°C) [2,3]. Синтез порошков проводили при температурах 700 – 900°C в электропечах с нагревателями из карбида кремния. Прессование образцов проводили при давлении 250 МПа. Полученные образцы размером 10×3 мм обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температурах от 1300°C до 1500°C с разным временем выдержки. Порошки исследовали методами инфракрасной спектроскопии, дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией, рентгенофазового анализа, лазерной гранулометрией, а также при помощи сканирующей электронной микроскопии. Определены керамические свойства (открытая пористость, водопоглощение, средняя плотность), механические, теплофизические свойства материалов и их электропроводность.

В ходе работы установлено, что температуры синтеза 700°C недостаточно для получения ферритов лантана. Повышение температуры синтеза до 900°C способствует более полному выходу (до 93 масс. %) продукта твердофазного синтеза. Данные электронной микроскопии представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Микрофотографии порошков:
а – LaFeO_3 , б – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, в – $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$.
Температура синтеза 800°C**

Экспериментальные данные по керамическим свойствам для образцов размером 10×3 мм, обожженных при температуре 1400°C представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Керамические свойства материалов

Состав		P_0 , %	ρ , г/см ³	Усадка радиальная, %	Усадка осевая, %

Легирование феррита лантана ионами стронция Sr^{2+} приводит к снижению пористости, повышению плотности и усадки. Наиболее перспективным с точки зрения прочностных свойств является материал LSF, который превосходит по данному показателю нелегированный феррит более чем в 2 раза (таблица 2). Это хорошо согласуется с данными по плотности и пористости состава LSF.

Таблица 2 – Механические свойства материалов

Состав	T, °C	σ , МПа

Результаты по ТКЛР представлены в таблице 3. Самый низкий ТКЛР соответствует составу LCF. Увеличение данного параметра происходит в ряду: $\text{LCF} < \text{LFO} < \text{LSF}$.

Установлено, что феррит и легированные ферриты начинают проявлять свойства проводников до 400 и 300°C соответственно. Кислород-ионная и электронная проводимость начинает проявляться при температурах 260°C для LFO, 220°C для LCF и LSF. До этих температур основной вклад в проводимость образцов вносит примесный механизм.

Таблица 3 – Свойства материалов

Состав	Температура спекания, °С	Средний ТКЛР, К ⁻¹	Истинный ТКЛР при 1000°С, К ⁻¹	σ, См/см

*Истинное значение ТКЛР определяли по зависимости $\Delta l/l = f(T)$, температура синтеза порошков 850°С

Проведенные исследования показали, что золь-гель технология позволяет получить порошки сложного состава – LaFeO₃, La_{0,8}Ca_{0,2}FeO₃, La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ при различных температурах синтеза. Керамика на основе золь-гель порошков La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ имеет лучшие показатели свойств: плотность 4,92 г/см³, прочность на изгиб не менее 125 МПа.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №075-01176-23-00 (ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН)

ЛИТЕРАТУРА

1. Anokhin A.S., Chernova E.S., Strelnikova S.S., Andrianov N.T., Ashmarin A.A., Zhelezny M.V. //Synthesis and Sintering of Alkaline Earth Metals Doped Lanthanum Chromite (AE - Ca, Al, Mg)// Materials science. – 2014 – Vol. 2 – pp. 9-14.

2. Ермакова Е.А., Стрельникова С.С., Анохин А.С., Рогова А.Н., Совык Д.Н. Синтез порошков кобальтита лантана с добавками стронция и кальция золь-гель методом// Стекло и керамика. – 2020 – № 11 – с. 39 – 42.

3. Яковлева И.С., Надеев А.Н., Герасимов Е.Ю., Иванов Д.В., Довлитова Л.С., Сутормина Е.Ф., Сапутина Н.Ф., Литвак Г.С., Л. А. Исупова Л.А. Микроволновый синтез перовскитов LaMO₃ (M= Mn, Co, Fe) из кристаллогидратов нитратных солей// Кинетика и катализ – 2013 – том 54 (1) – с. 126-136.

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ МЕТОДОМ ЁМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ

Очистка сточных вод гальванических цехов является одной из самых актуальных проблем в наше время. Загрязненные ионами тяжелых металлов и другими компонентами гальванических процессов сточные воды наносят существенный вред окружающей среде. Ёмкостная деионизация является набирающим популярность методом очистки воды, в первую очередь из-за низкого энергопотребления.

Удаление ионов и раствора происходит при подаче разности потенциалов на электроды, в следствие чего, под действие электрического поля катионы адсорбируются на отрицательно заряженном электроде, а анионы – на положительно заряженном. По мере проведения процесса электродам потребуется регенерация, которая производится путем переполюсовки или размыканием электрической цепи. Электродные материалы являются ключевым компонентом системы емкостной деионизации. Важно, чтобы электроды обладали большой удельной поверхностью, высокой электропроводностью, хорошей смачиваемостью, а также способностью обеспечить подвижность ионов в сети пор.

В нашей работе мы исследовали возможность применения метода ёмкостной деионизации для удаления ионов меди и никеля. Нами была собрана ячейка емкостной деионизации и подготовлено несколько вариантов композитов электродных материалов на основе углеродных материалов таких как: активированный уголь CABOT Norit W35, синтетический графит МСМВ и активированный уголь Norit DLC Supra 30.

С помощью потенциостата-гальваностата ELINS P-20x (ООО «Элинс», Россия) на электроды ячейки ЕДВ задавалась разница потенциалов 0,8 В. Выбор данного значения основывается на том, что метод ЕДВ позволяет работать с напряжениями, находящимися в окне термодинамической устойчивости воды, и для многих суперконденсаторов с водными электролитами номинальным напряжением является 0,8 В. Эксперименты проводились в течение фиксированного времени – 3000 с.

Для первой части эксперимента использовались растворы CuSO_4

с различными концентрациями. Концентрация ионов меди определялась с методом прямого потенциометрического титрования с использованием халькогенидного стеклянного медь-селективного электрода типа ХС-Cu-001. Из рисунка 1 видно, что наибольшую эффективность показал электрод на основе Norit DLC Supra 30, что было ожидаемо, так как данный материал разрабатывался для водных суперконденсаторов и способен обеспечить оптимальную смачиваемость поверхности. Именно данный углеродный материал использовался во второй части экспериментов по удалению ионов никеля из растворов NiSO₄ (таблица 1). Концентрация ионов никеля определялась методом комплексонометрического титрования. В качестве комплексона использовался трилон Б, буферной добавкой служил хлоридно-аммиачный буферный раствор, а индикатором был мурексид.

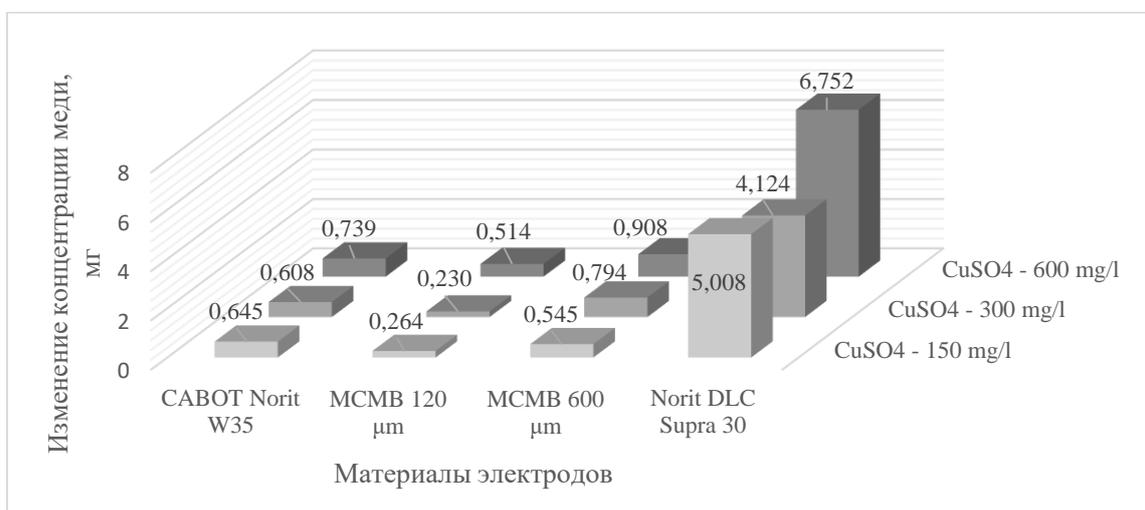


Рисунок 1 – Изменение концентраций ионов меди для всех материалов.

Таблица 1 – Изменение концентрации ионов никеля

Исследуемый раствор	NiSO ₄ - 150 мг/л	NiSO ₄ - 300 мг/л	NiSO ₄ - 600 мг/л
Изменение концентрации ионов никеля, мг/л	44,100	47,040	47,040

По полученным результатам можно сделать вывод, что при правильном подборе электродных материалов метод емкостной деионизации можно использовать для удаления ионов никеля и меди из сточных вод гальванических цехов.

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1 ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ АДГЕЗИОННО ПРОЧНОГО ПОКРЫТИЯ Ni-P

Магний и сплавы на его основе по сравнению с алюминиевыми сплавами обладают меньшим удельным весом, характеризуются высокой прочностью, что делает их перспективными конструкционными материалами в таких отраслях техники, как авиа- и ракетостроение. Однако по сравнению с алюминием магний обладает более высокой коррозионной активностью из-за более отрицательного стандартного электродного потенциала $E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,36 \text{ В}$, $E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ В}$. В отличие от алюминия, естественная оксидная пленка, образующаяся на поверхности магния, не способна защитить его от коррозионных разрушений [1]. В некоторых растворах кислот и солей, содержащих фторид, хромат и фосфат ионы, магниий также покрывается защитной пассивной пленкой. Однако она не способна обеспечить надежную защиту магния от коррозионных разрушений. Существенным преимуществом по отношению к пассивным защитным пленкам обладают металлические покрытия, нанесенные химическим или электрохимическим способами на магниевые сплавы. Данные покрытия более устойчивы к механическим воздействиям, обладают повышенной твердостью и износостойкостью, электропроводны [2].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование взаимосвязи между условиями подготовки поверхности сплава МА2-1 в растворах травления, активации и изменением электродного потенциала магниевого сплава, а также адгезионной прочности химически осажденного покрытия Ni-P.

В качестве подложки использовали магниевый сплав МА2-1, содержащий: 93 вес.% Mg, 5,5 вес.% Al, 1,2 вес.% Zn, 0,3 вес.% Mn. Измерения потенциала разомкнутой цепи магниевого сплава проводили с помощью двухэлектродной системы в ячейке для изучения электрохимических процессов. Рабочий электрод представлял собой образец сплава магния площадью 1 см^2 , изолированный с обратной стороны защитным химически стойким лаком. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр Лугина. Измерения осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата ПИ-50 Pro, сопряженного с компьютером. Все образцы из сплава

МА2-1 предварительно механически зачищали при помощи шлифовальной бумаги зернистостью 400, 600 ед. Для удаления масляных загрязнений образцы обезжиривали в ультразвуковой ванне (35 кГц) в течение 10 мин при температуре 65 °С в растворе состава, г/л: NaOH – 50, Na₃PO₄·12H₂O – 10. Травление поверхности осуществляли в течение 10-60 с, при температуре 18±2 °С в растворе: CrO₃ – 120 г/л, (63%)HNO₃ – 110 мл/л. Активацию поверхности проводили в растворе (47%)HF – 55 мл/л в течение 7 мин при температуре 18±2 °С. Химическое осаждение покрытия никель–фосфор осуществляли при температуре 80±2 °С, непрерывном перемешивании раствора со скоростью вращения магнита 750 об/мин., времени осаждения 30 мин из раствора состава, г/л: NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O – 10, C₆H₈O₇ – 5,2, (47%)HF – 6 мл/л, NH₄HF₂ – 10, NaH₂PO₂·H₂O – 20, pH=6,0-6,3 (pH доводили 25% NH₄OH). Толщину покрытия оценивали гравиметрическим и рентгенофлуоресцентным методами. Исследование морфологии и состава поверхности осуществляли с помощью электронного микроскопа LEO 1455VP с приставкой для измерения дифракции отраженных электронов. Адгезионную прочность и характер разрушения покрытия Ni–P определяли с помощью адгезиметра механического «Константа АЦ» в соответствии со стандартом ГОСТ 32299 и ISO 4624.

На рисунке 1 представлена сканирующая электронная микроскопия поверхности сплава МА2-1 и распределение элементов вдоль выбранной линии после механического шлифования образца и его последующего химического обезжиривания. На поверхности образца отчетливо видны следы механической обработки (полосы), а также светлые вкрапления, в которых зарегистрированы преимущественно кислород, алюминий и марганец. Al и Mn входят в состав сплава МА2-1 в качестве легирующих элементов. Они, по-видимому, присутствуют в виде интерметаллидов переменного состава Mn_xAl_y и различных фаз оксидов марганца и алюминия. Их присутствие в магниевом сплаве в виде нерастворимых фаз может приводить к образованию микрогальванопар, которые, в свою очередь, могут способствовать ускорению коррозии сплава МА2-1.

На рисунке 2 представлены зависимости изменения потенциала разомкнутой цепи сплава МА2-1 от времени выдержки образцов в хроматном травителе (2, а), и во фторидном растворе активации (2, б). Из рисунка 2, а видно, что в первые 30 секунд потенциал в хроматном травителе резко стремится в область электроотрицательных значений (до –865 мВ), после чего скорость роста потенциала монотонно уменьшается и достигает предельного значения –896 мВ после 8 минут травле-

ния. Разность потенциалов от момента погружения образца до максимально выбранного времени травления невелика и составляет 60 мВ.

Скорость травления подложки с увеличением времени травления от 10 до 60 секунд увеличивается с 1 до 6 мг/см²с, по истечению 60 секунд она практически не изменяется.

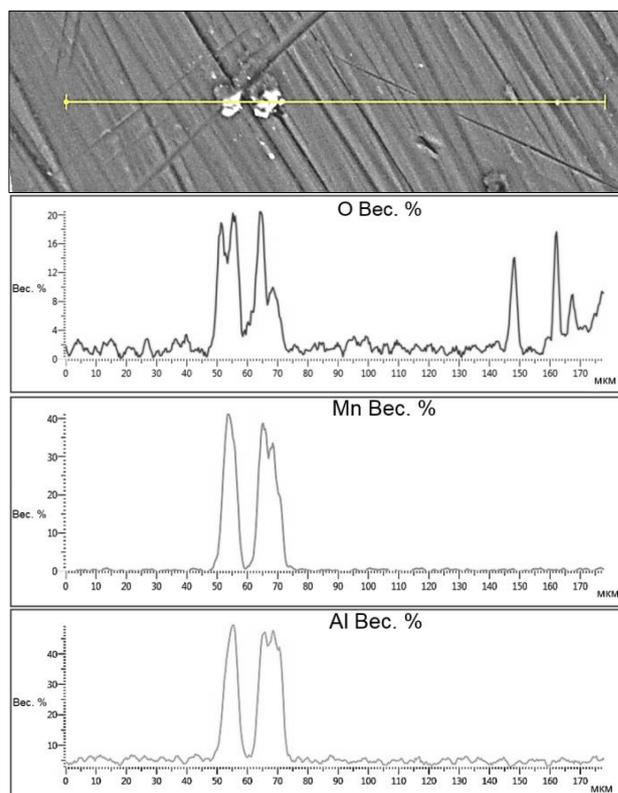


Рисунок 1 – СЭМ и распределение элементов вдоль выбранной линии

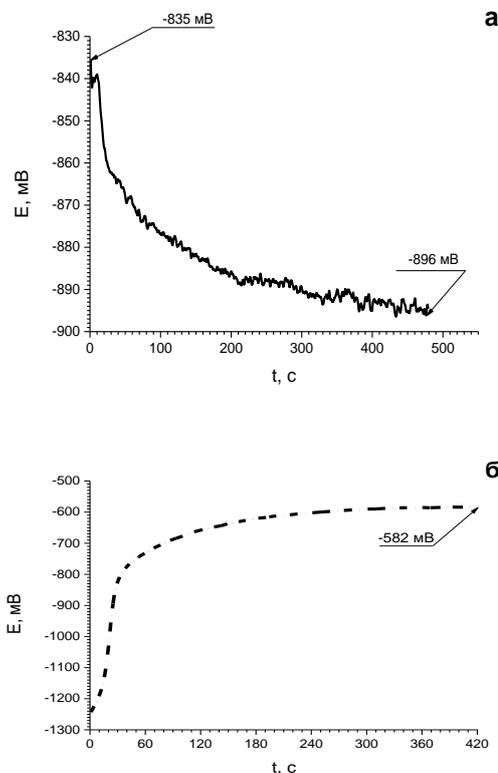


Рисунок 2 – Кривые зависимости потенциала разомкнутой цепи Mg сплава от времени обработки в хроматном травителе (а) и растворе активации (б)

Вероятно, это связано с образованием на поверхности сплава МА2-1 хроматной пленки Cr_2O_3 , препятствующей дальнейшему растворению сплава, рост которой со временем прекращается. В отличие от хромового травителя потенциал разомкнутой цепи сплава МА2-1 при погружении в раствор HF является более электроотрицательным и составляет -1243 мВ (рисунок 2, б). Однако потенциал резко смещается в область электроположительных значений в первые 20 секунд, по истечению 200 с кривая выходит на плато ($E = -582$ мВ). Потенциал разомкнутой цепи сплава МА2-1 после активации поверхности в HF является более электроположительным ($E = -582$ мВ), по сравнению с потенциалом поверхности после ее обработки в растворе хромового травителя ($E = -865$ мВ). После активации

поверхности был зафиксирован привес массы, который, по-видимому, обусловлен образованием нерастворимой пленки MgF_2 которая также выступает в качестве барьера против активного растворения магния. Химическое осаждение покрытия Ni–P ($d \sim 10$ мкм) осуществляли на образцах с разным временем хроматного травления (10-60 с) при постоянном (7 мин) времени активации. Равномерные, мелкокристаллические (размер глобул 1,5-3 мкм) и наиболее однородные покрытия с высокой адгезионной прочностью (4,6-8,8 МПа) и наименьшим процентом площади отслоения покрытия от поверхности подложки (не более 30% покрываемой площади) были получены при времени травления 40-60 с (таблица).

Таблица – Зависимость усилия отрыва (F) покрытия Ni–P и процента отслоения покрытия от времени травления сплава МА2-1 в хроматном растворе

t, с	F, МПа	Площадь отслоения покрытия Ni–P, %
10	2,3	55-70
20	3,1	50-60
30	3,2	35-50
40	4,6	25-30
50	5,5	15-25
60	8,8	5-10

В рамках проведенной работы была предложена подготовка поверхности магниевое сплава МА2-1, обеспечивающая химическое осаждение адгезионно прочного покрытия Ni–P. Показано, что хроматное травление приводит к формированию развитого микрорельефа и образованию пассивной пленки Cr_2O_3 , фторидная активация – к образованию защитной пленки, включающей MgF_2 . Увеличение времени хроматного травления с 10 до 60 с приводит к увеличению адгезионной прочности химически осажденного покрытия Ni–P в 3,8 раза и существенному снижению площади отслоения покрытия от магниевой подложки (до 5-10 % покрываемой площади).

*Работа выполнена при финансовой поддержке
ГПНИ РБ «Химические процессы, реагенты и технологии,
биорегуляторы и биоорганическая химия», проект 2.1.06.01*

ЛИТЕРАТУРА

1. Романов, В.В. Коррозия магния / В.В. Романов. – Изд-во АН СССР. 1961. С. 61.
2. Tsybul'skaya L.S., Perevoznikov S.S., Shendyukov V.S. Composition, structure and properties of electroless deposited nickel – phosphorus – copper coatings // Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2019 № 2. P. 62 – 68.

IMPROVEMENT EFFECT OF SELENIUM NANOPARTICLES PRODUCED BY *BACILLUS CEREUS* ON NON-ALCOHOLIC FATTY LIVER DISEASE

Selenium exerts antioxidant activity in the liver and can block the damage of reactive oxygen species (ROS) to liver cells. Selenium nanoparticles (SeNPs) produced by microorganisms have more vigorous biological activity than selenate and selenite. In this article, *Bacillus cereus* was used to prepare SeNPs. These SeNPs were used in non-alcoholic fatty liver disease (NAFLD) mice. To explore the protective effect of SeNPs on the liver of NAFLD mice and analyze the potential protective mechanism of nano selenium on the liver.

Introduction

Selenium is present in Nature and organisms in organic or inorganic forms. The inorganic forms are selenite (SeO_3^{2-}), selenide (Se^{2-}), and selenate (SeO_4^{2-}). In organisms, inorganic selenium is converted into organic selenium, such as selenomethionine (Semet) and selenocysteine (Secys) [1]. Selenium is a critical element that constitutes glutathione. Adequate selenium supplementation can enhance the ability of animal organs to resist oxidative damage [2]. However, due to the high toxicity of inorganic selenium, only a tiny amount of selenite can be used as a food nutritional fortifier to supplement selenium. In the process of bacterial metabolism of selenite, colorless selenite can be reduced to a red selenium element (Se^0), which is usually encapsulated by polysaccharides and proteins secreted by bacteria to form nanoparticles. Compared to selenite, SeNPs produced by bacterial reduction of selenite have less toxicity and better antioxidant effects [5].

In the pathological process of NAFLD, due to the transmission of the *Electron transfer chain (ETC)* and the accumulation of *Fatty acids β -Oxidation*, which produces a large amount of ROS in hepatocytes, induces oxidative damage to the liver of animals [6]. Selenium has the highest content in the liver and is a critical element of glutathione (GSH). GSH can alleviate the oxidative damage caused by ROS to the liver. [7]. To investigate the protective effect of SeNPs on the liver of NAFLD, we conducted a preliminary experiment using *Bacillus cereus* and used SeNPs produced by *Bacillus cereus* in NAFLD mice.

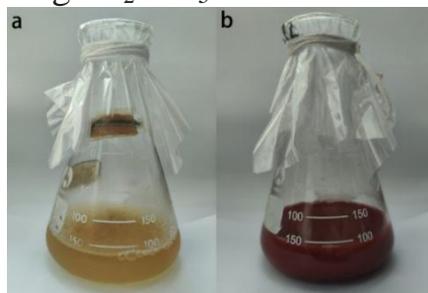
Methods

In this study, 20 mmol/L Na_2SeO_3 was added to the culture medium for *Bacillus cereus* to prepare SeNPs. The bacterial solution of *Bacillus cereus* cultured for 48h was centrifuged to collect the sediment. Grind a portion of the deposition with liquid nitrogen to remove most cells. Then, phosphate buffered saline (PBS) was used to wash 3 times, and SeNPs were obtained. Transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze SeNPs.

Afterward, 9 BALB/C mice were divided into three groups. The mice in Group 1 were fed a regular diet with 0.1 ml of normal saline gavaged per day, and the mice in Group 2 were fed a high-fat diet with 0.1 ml of normal saline gavaged per day. The mice in Group 3 were fed a high-fat diet with 0.5 mg/kg of SeNPs gavaged per day. After 80 days of feeding, the mice were dissected, and their livers were collected for section. Oil-Red-O (ORO) staining was performed to observe the level of liver fat deposition in the three groups of mice.

Results

Figure 1a shows *Bacillus cereus* cultured in the Luria-Bertani liquid medium for 48 hours. While figure 2 shows *Bacillus cereus* cultured for 48 hours after adding Na_2SeO_3 . The solution of Na_2SeO_3 is colorless. Through metabolism by *Bacillus cereus*, the color of the culture medium is dark red (Figure 1b) which indicates that *Bacillus cereus* produces red elemental selenium (Se^0) while reducing Na_2SeO_3 .

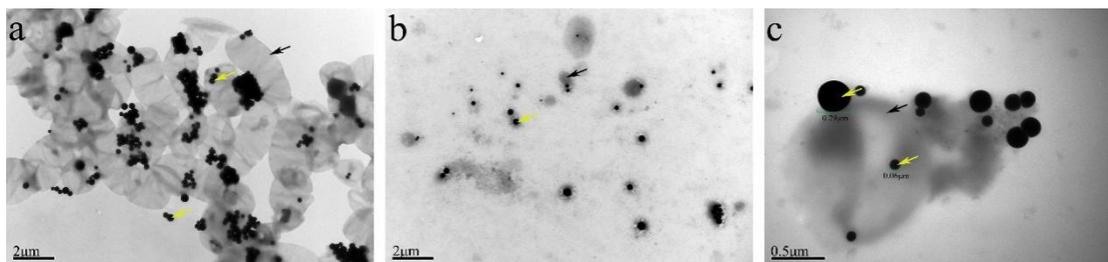


a: *Bacillus cereus* cultured by Luria-Bertani medium

b: *Bacillus cereus* cultured by Luria-Bertani medium with 20mmol/L Na_2SeO_3 addition

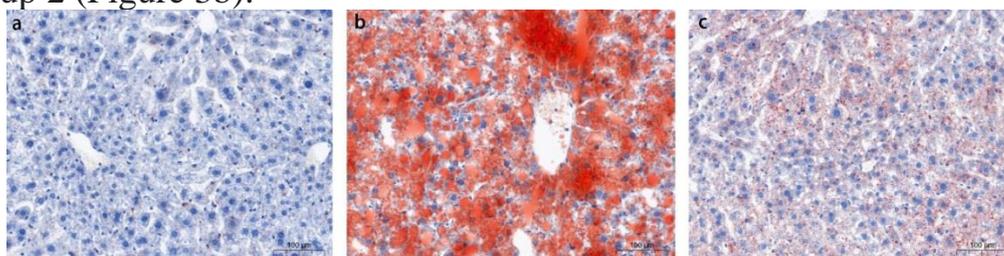
Fig.1 Culture of *Bacillus subtilis*

We used TEM to analyze the metabolic products of the bacteria to further observe the morphology of SeNPs produced by *Bacillus cereus*. Figure 2a shows the morphology of *Bacillus subtilis* in Figure 1b under transmission electron microscopy. It can be clearly seen that there are black SeNPs. And part of the SeNPs was inside the cell, while the other part was secreted outside. Figure 2b and 2c shows the SeNPs after removing most bacteria by liquid nitrogen grinding and high-speed centrifugation. According to the surveyor's rod calculation, the diameter of SeNPs produced by *Bacillus cereus* is mainly between 50 nm and 300 nm.



Black arrow: *Bacillus subtilis* thallus Yellow arrow: SeNPs
 a: *Bacillus cereus* from Fig.1; b and c: SeNPs after liquid nitrogen grinded
Fig. 2 Transmission Electron Microscope (TEM) Results of SeNPs

According to the Oil-Red-O (ORO) staining results of the mouse liver, there was no significant fat deposition in the liver of Group 1 mice (Figure 3a). After 80 days of feeding the mice in Group 2 with a high-fat diet, the visual field in Figure 3b is mostly red-stained, indicating severe fat deposition in the liver. When using SeNPs to gavage the mice in Group 3, there was also red staining in the hepatic section (Figure 3c), but the red staining area of the liver was significantly reduced compared to that of the mice in Group 2 (Figure 3b).



a: Hepatic section of the mice in Group 1
 b: Hepatic section of the mice in Group 2
 c: Hepatic section of the mice in Group 3
Fig. 3 Mice Hepatic section by ORO staining

Discussion

In recent years, there have been many studies on SeNPs. Due to the instability of Se^0 in nature, SeNPs prepared by chemical and physical methods require a stabilizer to wrap Se^0 in SeNPs. For example, SeNPs can be coated with *Lycium barbarum* polysaccharide-protein to enhance their stability [8]. In addition, according to the different polysaccharides and proteins coated, SeNPs may also have different therapeutic effects but can be summarized as promoting animal growth, anti-inflammatory, antioxidant stress, anti-tumor, etc. [9]. Compared to chemical and physical methods for preparing SeNPs, biological methods for preparing SeNPs are more stable and do not require additional stabilizers [5]. The possible reason is that bacteria produce secreted proteins and polysaccharides, which the SeNPs are encapsulated by. For instance, according to research by Duan *et al.*, during the reduction of Na_2SeO_3 by *Bacillus subtilis*, in addition to producing SeNPs, a large amount of selenium polysaccharides were also produced [4]. Compared to Na_2SeO_3 , both SeNPs, selenium polysaccharides, and selenomethionine

are safer sources of selenium for animals. In summary, we can reasonably judge that the SeNPs produced by *Bacillus cereus* in this study are also wrapped by organic substances such as polysaccharides or proteins.

Compared to other macromolecular organic selenium compounds, the advantage of SeNPs may lie in their particle size. According to research by Peng *et al.*, the smaller the particle size of SeNPs, the stronger their protective effect on the liver, which may be due to the correlation between their bioavailability and particle size ^[10]. The selenium nanoparticles produced by *Bacillus cereus* range from 50 nm to 300 nm, which is also similar in size to the SeNPs with a diameter of 5 nm to 200 nm in the study by Peng *et al.* ^[10]. They have the effect of scavenging liver oxygen free radicals and alleviating oxidative liver damage, which the results of liver fat deposition in mice in Figure 3 can confirm. All drugs and nutrients are taken orally and then absorbed through the intestine and enter the liver through the portal vein. In addition, the liver utilizes glutathione synthesized by selenium to participate in biological transformation, reducing the toxicity of certain drugs and toxins ^{[11][12]}. Therefore, selenium accumulation in the liver is also the largest compared to other organs. It has been mentioned in many studies that selenium has an improved effect on fatty liver. For example, selenium can alleviate oxidative stress and inflammation in the NAFLD liver by activating the *Vascular endothelial growth factor receptor 1 (VEGFR1)* and *Nuclear factor enzyme 2-related factor 2 (NRF2)* pathways ^{[7] [13]}. In summary, various forms of SeNPs, including SeNPs prepared with *Bacillus cereus* in this article, have the potential to improve NAFLD, and their effects may vary depending on the organic matter wrapped in the envelope of SeNPs.

This article only briefly discusses the potential therapeutic effects of SeNPs produced by *Bacillus cereus* on NAFLD. However, based on various studies of SeNPs, it is not difficult to find that microorganisms play a role as a "synthesis machine" in the preparation of nano selenium. They can use amino acids and polysaccharides obtained from the environment to modify the reduced selenium element, thereby producing different SeNPs. Therefore, we can add different carbon and nitrogen sources to the bacterial culture medium through this "synthesis machine" to produce SeNPs with different biological activities, even other nanoparticles.

REFERENCE

1. Mehdi Y, Hornick JL, Istasse L, Dufrasne I. Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions. *Molecules*. 2013 Mar 13;18(3):3292-311.
2. Brigelius-Flohe R., Maiorino M. Glutathione peroxidases. *Biochim. Biophys. Acta*. 2013; 1830:3289–3303.
3. Tugarova AV, Kamnev AA. Proteins in microbial synthesis of selenium nanoparticles. *Talanta*. 2017 Nov 1; 174:539-547.

4. Duan Y, Li M, Zhang S, Wang Y, Deng J, Wang Q, Yi T, Dong X, Cheng S, He Y, Gao C, Wang Z. Highly Efficient Biotransformation and Production of Selenium Nanoparticles and Polysaccharides Using Potential Probiotic *Bacillus subtilis* T5. *Metabolites*. 2022 Dec 1;12(12):1204.
5. Ullah A, Mu J, Wang F, Chan MWH, Yin X, Liao Y, Mirani ZA, Sebt-E-Hassan S, Aslam S, Naveed M, Khan MN, Khatoon Z, Kazmi MR. Biogenic Selenium Nanoparticles and Their Anticancer Effects Pertaining to Probiotic Bacteria-A Review. *Antioxidants (Basel)*. 2022 Sep 27;11(10):1916.
6. Chen Z, Tian R, She Z, Cai J, Li H. Role of oxidative stress in the pathogenesis of nonalcoholic fatty liver disease. *Free Radic Biol Med*. 2020 May 20; 152:116-141.
7. Wang Y, Liu B, Wu P, Chu Y, Gui S, Zheng Y, Chen X. Dietary Selenium Alleviated Mouse Liver Oxidative Stress and NAFLD Induced by Obesity by Regulating the KEAP1/NRF2 Pathway. *Antioxidants (Basel)*. 2022 Feb 10;11(2):349.
8. Zhang J, Ji T, Yang X, Liu G, Liang L, Liu X, Wen C, Ye Z, Wu M, Xu X. Properties of selenium nanoparticles stabilized by *Lycium barbarum* polysaccharide-protein conjugates obtained with subcritical water. *Int J Biol Macromol*. 2022 Apr 30; 205:672-681. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.02.165. Epub 2022 Feb 28.
9. Khurana A, Tekula S, Saifi MA, Venkatesh P, Godugu C. Therapeutic applications of selenium nanoparticles. *Biomed Pharmacother*. 2019 Mar; 111:802-812. doi: 10.1016/j.biopha.2018.12.146. Epub 2019 Jan 4.
10. Peng D, Zhang J, Liu Q, Taylor EW. Size effect of elemental selenium nanoparticles (Nano-Se) at supranutritional levels on selenium accumulation and glutathione S-transferase activity. *J Inorg Biochem*. 2007 Oct;101(10):1457-63. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2007.06.021. Epub 2007 Jun 27.
11. Lu SC. Glutathione synthesis. *Biochim Biophys Acta*. 2013 May;1830(5):3143-53.
12. Wu G, Fang YZ, Yang S, Lupton JR, Turner ND. Glutathione metabolism and its implications for health. *J Nutr*. 2004 Mar; 134(3):489-92.
13. Zhu M, Niu Q, Zhang J, Yu Y, Wang H, Zhu T, Wang G, Yang L, Yin Y, Li P. Amorphous selenium nanodots alleviate non-alcoholic fatty liver disease via activating VEGF receptor 1 to further inhibit phosphorylation of JNK/p38 MAPK pathways. *Eur J Pharmacol*. 2022 Oct 15; 932:175235. doi: 10.1016/j.ejphar.2022.175235. Epub 2022 Aug 30.

Ш.Ш. Исокжанов¹, Р.М. Рязанов²,
Е.П. Кицюк², Е.А. Лебедев^{1,2}

¹НИУ «Московский институт электронной техники», г. Москва, РФ

²НПК «Технологический центр», г. Москва, РФ

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SUPER C45/RuO₂ И SUPER C45/MnO₂ ДЛЯ АССИМЕТРИЧНЫХ ПЛАНАРНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Аннотация. Разработан способ формирования асимметричного планарного суперконденсатора с разнородными электродами на основе Super C45/RuO₂ и Super C45/MnO₂ методом электрофоретического осаждения. Топология электродов формировалась путем лазерной гравировки. Для седиментации композита на поверхность ситалловых пластин с никелевым покрытием выбран метод электрофоретического осаждения. Изучены особенности последовательного осаждения композиционных материалов на поверхность подложки, а также определено влияние режимов электрофореза на состав и морфологию формируемых слоев электродных материалов. Была разработана технология формирования компактных планарных суперконденсаторов с асимметричной конфигурацией для широкого спектра применений в микроэлектронике.

Ключевые слова: планарный суперконденсатор, асимметричный суперконденсатор, лазерная гравировка, электродный материал, электрофоретическое осаждение, суспензия.

Введение

В последние годы разработка суперконденсаторов привлекла большое внимание из-за растущего спроса на эффективные и мощные накопители энергии. Суперконденсаторы (также называемые электрохимическими конденсаторами или ультраконденсаторами) особенно привлекательны для микроэлектронных устройств и производства возобновляемой энергии, так как они обладают превосходной мощностью и выдающимся сроком службы. Текущая тенденция развития миниатюрных портативных электронных устройств значительно увеличила спрос на ультратонкие, гибкие и устойчивые микросуперконденсаторы на кристалле, которые имеют огромный потенциал для дополнения или даже замены микробатарей и конденсаторов. В связи с этим асимметричные планарные суперконденсаторы с разнородными электродами

на основе углеродосодержащих материалов и оксидов переходных металлов являются многообещающими электрохимическими устройствами накопления энергии, которые за счет комбинаций разных механизмов накопления заряда или разных окислительно-восстановительных реакций могут в полной мере использовать преимущества уникальных свойств композиционных материалов [1-3].

В рамках данной работы была исследована технология изготовления ассиметричных планарных суперконденсаторов с разнородными композитными электродами на основе Super C45/RuO₂ и Super C45/MnO₂, формируемые методом электрофоретического осаждения (ЭФО).

Экспериментальная часть

В качестве подложки использовались ситалловые пластины, на которых с помощью магнетронного распыления наносился проводящий слой никеля. После этого с помощью лазерной гравировки на станке ЧПУ был сформирована топологическая структура планарного суперконденсатора, представляющий собой гребенки встречно-штыревой формы, вложенные друг на друга. Для формирования разнородных электродов в качестве основных материалов использовались комбинации Super C45/RuO₂ и Super C45/MnO₂, на основе которых изготавливались суспензии. Осаждение электродных материалов осуществлялось последовательно в электрофоретической ячейке, поочередно меняя полярность электродов источника питания и суспензию. Процесс ЭФО проводился в гальваностатическом режиме. Основные этапы создания планарного суперконденсатора схематично представлены на рисунке 1.

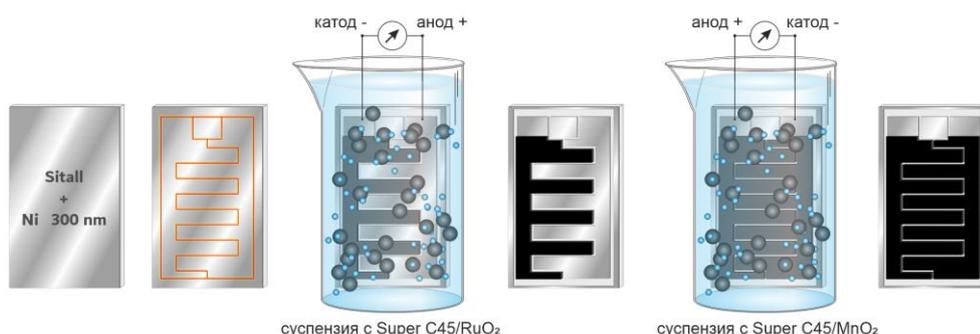


Рисунок 1 – Схематическое изображение способа создания ассиметричного плоского суперконденсатора с разнородными композитными электродами

Результаты и выводы

Морфология и состав поверхности полученных покрытий были изучены с помощью энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Для изучения электрофизических характеристик суперконденсаторы помещали в емкость с раствором 1 М КОН и измеряли их емкостные характеристики с помощью потенциостата Elins-45X с прилагаемым программным обеспечением ES8 для ПК. Для характеристики работы приборов были выполнены циклическая вольтамперометрия, гальваностатический заряд-разряд.

В ходе исследования путем изменения состава суспензии и режимов осаждения был оптимизирован состав композитных электродов. Изучены особенности последовательного локального осаждения композитов на электроды планарных суперконденсаторов. Была отработана технология изготовления структур планарных суперконденсаторов, оптимизированы режимы лазерной гравировки. Исследовано влияние топологии на емкостные и мощностные характеристики планарных суперконденсаторов. Данные исследования позволили продемонстрировать принципиальную возможность создания ассиметричных планарных суперконденсаторов с улучшенными емкостными и мощностными характеристиками, совместимых с традиционной интегральной технологией производства микросхем.

*Работа выполнена в рамках государственного задания 2023-2025 гг.
соглашение FSMR-2023-0003*

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu N. Recent Advances of Asymmetric Supercapacitors / Wu N., X. Bai, D. Pan, B. Dong, R. Wei, N. Naik, R.P. Rangrao, Z. Guo // *Advanced Materials Interfaces*. – Vol. 8 (1) (Jan 2021) – 2001710.
2. Kakovkina Yu.I. Features of the formation Super C45-RuO₂ based planar supercapacitor structures / Yu.I. Kakovkina, Sh.Sh. Isokjanov, R.M. Ryazanov, E.A. Lebedev, E.P. Kitsyuk // *St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics*. – 2022. – Vol. 15, – No. 3.2.
3. Minh N.D. One-pot synthesis of manganese oxide/graphene composites via plasma-enhanced electrochemical exfoliation process for supercapacitors / N.D. Minh, H.N.Thanh, V.N. To, V.T. Tran, L. Hoang, A. Masashi, I. Nobuaki, Y.N. Hai, L.L. Trong, H.N. Tuan, T.N. Van, H.P. Ngoc // *Nanotechnology*. – Vol. 31 (June 2020) – 345401 (10pp).

УДК 541.138:621.315

Н.А. Литовченко¹, И.К. Мартынова¹, И.М. Гаврилин²,
Ю.О. Кудряшова², Р.М. Рязанов³, Е.А. Лебедев^{1,3}

¹НИУ «МИЭТ», г. Зеленоград, г. Москва, РФ

²ИФХЭ имени А. Н. Фрумкина, г. Москва, РФ

³НПК "Технологический центр", г. Зеленоград, г. Москва, РФ

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАНАРНОГО АККУМУЛЯТОРА С КОМПОЗИТНЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Литий-ионные аккумуляторы являются ключевым элементом питания носимой электроники и микросистемной техники. Такие аккумуляторы изготавливаются таким образом, чтобы они были лёгкими, компактными, но при этом не снижались их ёмкостные и мощностные характеристики.

В настоящее время существует несколько различных способов изготовления микроразмерных литий-ионных аккумуляторов. Однако самым распространённым является сэндвич-структура, в которой катод, электролит и анод наложены друг на друга. Но повышение ёмкости и мощности требует увеличение загрузки электродного материала, поэтому увеличивается толщина, что приводит к следующим проблемам:

- во-первых, с увеличением толщины увеличивается и расстояние переноса ионов, соответственно, по мере удаления от электролита уменьшается движущая сила электрохимической реакции, что снижает мощностные и ёмкостные характеристики.

- во-вторых, процесс изготовления электродов на подложке сложен с точки зрения контроля однородности, что приводит к неравномерному распределению потенциала в композитах.

Решением данной проблемы является создание планарных литий-ионных аккумуляторов, которые могут быть объединены на одной подложке с элементами носимой электроники или микросистемной техники и изготовлены в едином технологическом цикле.

Для поставленной задачи был разработан метод локального электрофоретического осаждения (ЭФО) композитного катодного материала на основе NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$) и Super C45. Для формирования композитных материалов использовалась электрофоретическая ячейка, состоящая из двух электродов, подключенных к источнику питания и погружённых в стакан с суспензией. Суспензия, использованная в данной работе, содержит 1,8 мг NCA, а также 0,2 мг углеродной проводящей добавки Super C45

на 1 мл растворителя, который был приготовлен на основе изопропилового спирта и ацетона в соотношении 1:1. Для улучшения электрофоретической подвижности активного материала был использован гексагидрат нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в концентрации 0,1 на 1 мл растворителя.

В качестве анодного материала использовались нанопроволоки Ge, которые формировались методом локального электрохимического осаждения (ЭХО) из водных растворов GeO_2 с использованием индиевых затравок. Электрохимическое осаждение нанопроволок Ge проводилось из электролита, содержащего 0,05 М GeO_2 , 0,5 М K_2SO_4 и 0,5 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$.

В качестве исходных подложек для планарных аккумуляторов использовались ситалловые пластины с проводящим покрытием. С помощью лазерной гравировки на станке с ЧПУ формировались топология планарных аккумуляторов, представляющая структуру встречно-штыревого преобразователя – две гребенки, вложенные друг в друга.

Для контроля состава полученных образцов, использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфология полученных слоёв исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа.

Изучены особенности последовательного осаждения разнородных электродных материалов на разных токовых коллекторах. Емкостные характеристики макетов планарных аккумуляторов изучались на основании зарядно-разрядных характеристик и циклических разверток, для чего была разработана специальная оснастка из полипропилена.

В данной работе были получены макеты планарных аккумуляторов. Продемонстрирована принципиальная возможность создания планарного аккумулятора с разнородными композитными электродными материалами, расположенных в одной плоскости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li, X. Micro-sized lithium-ion battery with sandwich structure / Li, X., Xie, P., Xiang, W., Wei, X., Huang, Y., & Shen, G.// Nano Energy. - 2019 – 60 - 772-779.

Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин, Д.Ю. Грызлов,
Т.Л. Кулова, А.М. Скундин
ФГБУН ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, РФ

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ ” И “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ ” ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Натрий-ионные аккумуляторы являются основными представителями так называемой «пост-литиевой эры» химических источников тока. Преимуществами натрий-ионных аккумуляторов являются широкое распространение натрия в земной коре и относительно низкая цена сырья по сравнению с сырьем для литий-ионных аккумуляторов, а также более высокая безопасность. В настоящее время общепризнано, что ключевой проблемой при разработке натрий-ионных аккумуляторов является проблема электродных активных материалов.

Недавно было показано, что наноструктурные материалы на основе германия могут конкурировать с твердым углеродом при использовании их в качестве отрицательных электродов (анодов) натрий-ионных аккумуляторов [1]. Электроды из германиевых нанопроволок продемонстрировали удельную емкость по обратимому внедрению натрия около 590 мАч/г, что вдвое больше емкости твердого углерода. Материалы на основе фосфида германия характеризуются еще большей емкостью при взаимодействии с натрием – около 1000 мАч/г [2]. В настоящей работе предлагаются новые электрохимические системы для натрий-ионного аккумулятора с анодами на основе германия и фосфида германия, обладающие улучшенными характеристиками.

Германиевые аноды были изготовлены электролизом водного раствора GeO_2 с использованием титановой подложки с затравками индия [1]. Аноды на основе GeP получали методом испарения-конденсации красного фосфора при температуре 750 °С на поверхность германиевых нанопроволок, выращенных на титановой подложке [2]. Активный материал положительного электрода (катода), а именно $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$, был получен по методике, которая заключалась в растворении в этиленгликоле $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты в молярном соотношении 1:1:2 с последующим нагревом, приводящим к образованию полимерной матрицы, препятствующей росту частиц, и отжигом на воздухе (300 °С) и в атмосфере аргона (600 °С). Для получения допированных

марганцем материалов в смесь исходных реагентов добавляли соответствующее количество $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ вместо нитрата железа.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образец $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ является однофазным, кристаллическая фаза соответствует структуре маричита пространственной группы $\text{R}\bar{3}\text{m}$. Размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по данным РФА, составляет ~ 40 нм. По данным электронной микроскопии $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ представляет собой агломерированные частицы размером 100 нм с равномерным распределением Na, Fe, Mn и P. Массовое содержание углерода в полученных композитах составляло 14–16 мас. %.

Германиевый анод представлял собой массив кристаллических нанопроволок диаметром около 20 нм. Аноды на основе GeP представляли собой пластинки толщиной около 100 нм.

На рис. 2 представлены зарядно-разрядные кривые для электродов из $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ (рис. 1а), германиевых нанопроволок (рис. 1б) и фосфида германия (рис. 1 в), зарегистрированных при постоянной плотности тока. Разрядная емкость электрода из $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ на первом цикле составила 142 мАч/г и практически не уменьшалась в процессе циклирования. Разрядная (анодная) емкость германия и фосфида германия составляли около 500 и 1300 мАч/г, соответственно. Средние разрядные потенциалы для нанопроволок $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$, германия и фосфида германия составили около 2.6, 0.6 и 1.5 В, соответственно.

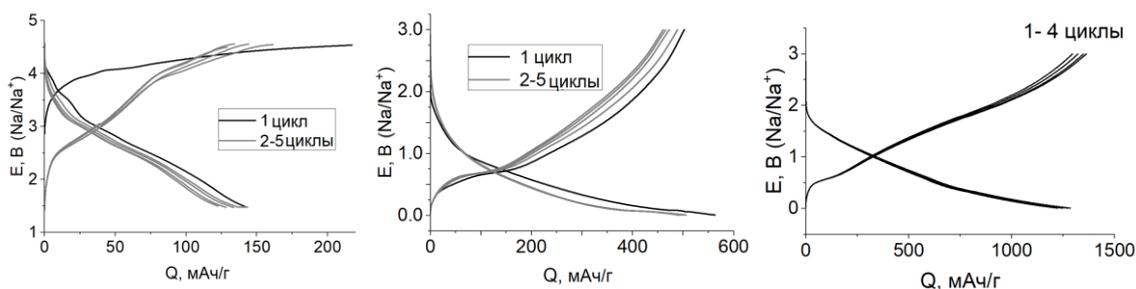


Рисунок 1 – Зарядно-разрядные кривые $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ (а), германия (б) и фосфида германия (в)

Лабораторные макеты натрий-ионных аккумуляторов номинальной емкостью около 0.85 мАч содержали один положительный и один отрицательный электрод, разделенные сепаратором. Площадь поверхности каждого электрода составляла 6 см^2 . Загрузка активных материалов на 1 см^2 составила 1.0 мг для $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$, 0.23 мг для германия и 0.1 мг для GeP. Результаты циклирования лабораторных макетов натрий-ионного аккумулятора двух электрохимически систем

представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, среднее напряжение разряда натрий-ионного аккумулятора системы “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ ” оказалось около 2 В. Среднее напряжение разряда натрий-ионного аккумулятора системы “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ ” оказалось около 1.1 В.

Разрядная емкость аккумуляторов составила около 0.73 мАч (85% от номинальной емкости). Деграция при циклировании составляла около 0.15% за цикл.

Теоретическая удельная емкость натрий-ионных аккумуляторов системы « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » и « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ » в пересчете на массу активных материалов составила около 110 и 130 Ач/кг, соответственно. Теоретическая удельная энергия натрий-ионных аккумуляторов системы « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » и « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ » в пересчете на массу активных материалов составила около 220 и 130 Втч/кг, соответственно.

Таким образом, среди двух предлагаемых новых электрохимических систем натрий-ионного аккумулятора систему « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » можно рассматривать как перспективную основу для существенного усовершенствования натрий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00160.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilin, I.M. Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium. / Gavrilin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Yu., Kulova T.L., Kuz'mina A.A., Skundin, A.M. Mendeleev Commun. – 2018. – 28, P. 659-660.
2. Kulova, T., Anode Material Synthesized from Red Phosphorus and Germanium Nanowires for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. Kulova, T., Gryzlov, D., Skundin, A., Gavrilin, I., Kudryashova, Y., Pokryshkin N. / International Journal of Electrochemical Science. – 2021. – V. 16. – Article 211229.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД

Введение в электрохимические сплавы системы железо-никель легирующих элементов с иными, чем основные компоненты сплава физико-химическими характеристиками, таких как вольфрам, позволяет изменять, при последующих термических обработках, их эксплуатационные показатели (твердость, износостойкость). Различия в электрохимических потенциалах восстановления катионов железа, никеля, вольфрама, не позволяют осаждать покрытия с высоким содержанием легирующего элемента, а химическая нестабильность оксифторидов вольфрама в слабокислых средах ограничивает параметры режимов осаждения покрытий. Осаждение покрытий из сильноокислых электролитов ($P_n 2,0-2,5$), сопровождается снижением выхода по току и наводороживанием покрытий. Однако варьирование плотностей тока позволяет осаждать покрытия системы железо-никель-вольфрам-углерод с такими концентрациями легирующих элементов, которые оказывают влияние на физико-химические характеристики покрытий при их термических обработках. Покрытия на основе систем системы железо-никель-вольфрам-углерод могут заменить хромовые покрытия, однако их структура и процессы, протекающие при термообработке, мало изучены.

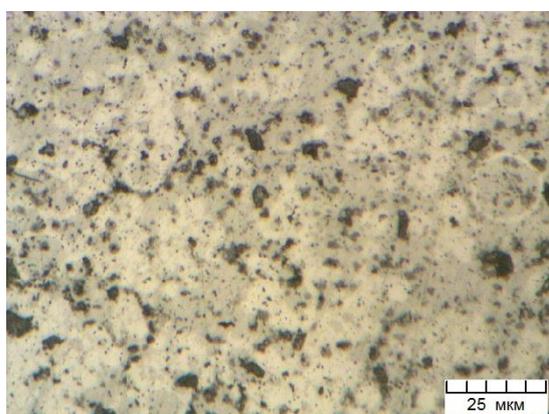
Физико-механические характеристики электрохимических металлов и сплавов в ряде случаев превышают аналогичные характеристики сплавов, полученных металлургическими методами. Для замены хромовых покрытий в настоящее время разрабатываются покрытия на основе железа легированные молибденом, вольфрамом [1, 2].

Покрытия железо-никель-вольфрам осаждали из электролита на основе хлорида железа (250 г/л), хлорида никеля (60 г/л) и глицерина (40 г/л). В качестве источника ионов вольфрама использовали оксифторид вольфрама. Концентрация оксифторида ниобия в электролите (в пересчете на металлический ниобий) составляла 40 - 100 г/л. Плотность тока варьировали в диапазоне 60 – 250 мА/см². Микроструктуру покрытий выявляли травлением в 50 мас.% растворе

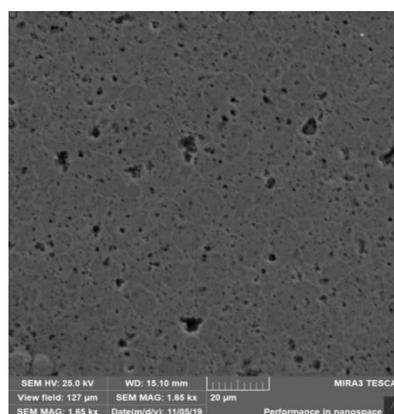
на основе соляной (3 мас. части) и азотной (1 мас. часть) кислот. Химический состав покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на сканирующем микроскопе MIRA TESCAN.

Морфология поверхности покрытий системы железо-никель-вольфрам-углерод, осажденных при плотностях тока 60; 100; 150; 250 mA/cm^2 , имеет дендритный (зернёный) микрорельеф (рис. 1).

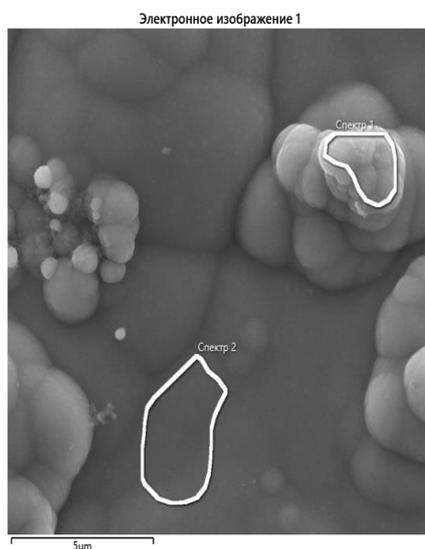
Микроструктура покрытий, осажденных в интервале плотностей тока 60; 100; 150; 250 mA/cm^2 представляет собой зерна комплексно-легированного твердого раствора на основе α -железа и частиц вторых фаз (рис. 1). Зерна (дендриты) α -твердого раствора декорированы частицами второй фазы (рис. 1, а, б)



а



б



в

Рисунок 1 – Микроструктура (а), морфология поверхности (б, в) электрохимических покрытий железо-никель-вольфрам-углерод. Плотность тока: а – 60; б – 150; в - 250 mA/cm^2

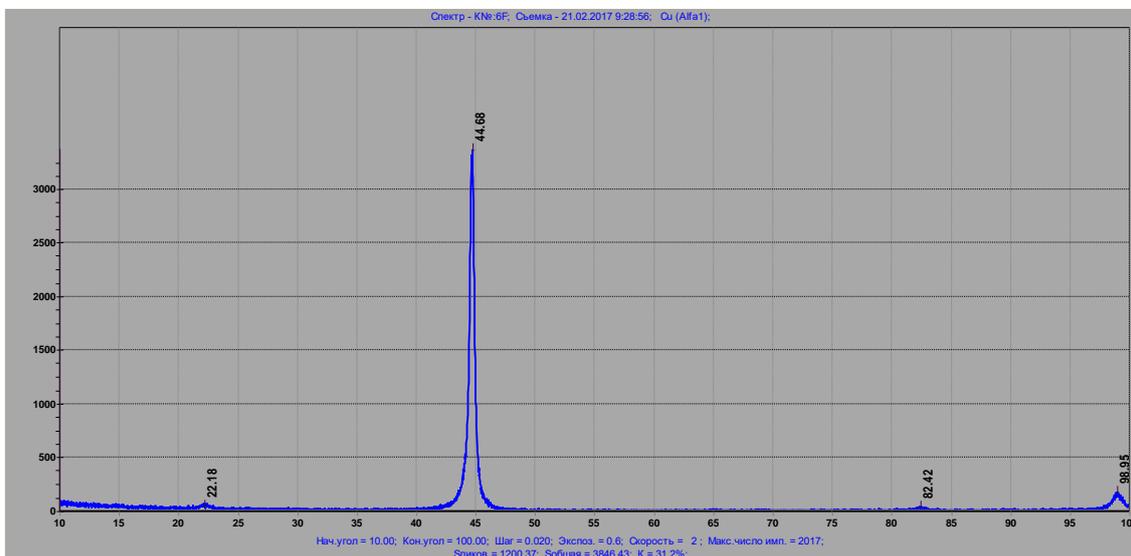
Повышение плотности тока до 200; 250 мА/см² сопровождается увеличением скорости осаждения покрытий (до 2,6; 2,9 мг/мин) и усилением дендритного микрорельефа поверхности покрытий (рис. 1, в).

Составы участков покрытия на поверхности дендрита и у его основания отличаются (рис. 1, в; табл. 1).

**Таблица 1 – Элементный состав участка покрытия.
Плотность тока 250 мА/см²**

Метка спектра	Спектр 2	Спектр 1
C	5.76	7.58
O	3.92	7.45
Fe	65.52	59.10
Ni	23.53	22.99
W	1.26	2.88
Всего	100.00	100.00

Скорость осаждения покрытий, осажденных при плотностях тока 60; 100; 150 мА/см², составляет 0,7; 1,3; 1,9 мг/мин. Фазовый состав покрытий представлен комплексно-легированным твердым раствором на основе α-Fe (рис. 2).



**Рисунок 2 – Рентгенограмма покрытия железо-никель-вольфрам
в исходном состоянии**

Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе α-железа покрытий, осажденных при плотностях тока 150;

200; 250 мА/см² составляет 0,28683; 0,28687; 0,28694 нм соответственно. Микротвердость покрытий 4,9; 5,1; 6,8 ГПа.

Характер изменения микроструктуры, микротвердости, параметра решетки комплексно-легированного раствора на основе α -железа покрытий системы железо-никель-вольфрам-углерод при увеличении плотности тока указывает на два процесса, интенсивность которых усиливается с увеличением плотности тока. Увеличение плотности тока приводит к изменению морфологии поверхности покрытий из-за формирования дендритных микрорельефов. Рост плотности тока изменяет состав диффузионного пограничного слоя на поверхности растущего покрытия и приводит к восстановлению и осаждению углерода.

Восстановление и осаждение углерода в форме пленок изменяет условия роста покрытия. На участке поверхности дендрита состав покрытия отличается от состава участка покрытия между дендритами (рис. 1, г; табл. 1). Более высокие значения концентрации углерода, вольфрама, кислорода на поверхности дендрита указывают на большие значения плотности тока и иной состав электролита, чем между дендритами. Присутствие на поверхности покрытия между дендритами, меньших по размеру дендритов округлой формы, показывает, что преимущественное осаждение пленок углерода на поверхности крупных дендритов подавляет их дальнейший рост. Зарождение и рост дендритов начинается на участках покрытия между дендритами (выступами) на поверхности покрытия.

Влияние режимов осаждения (плотности тока) на микроструктуру покрытий систем железо-никель-ниобий (вольфрам)-углерод проявляется в изменении механизма электрокристаллизации покрытий из-за восстановления углерода.

Отжиг покрытия системы железо-никель-вольфрам (2,4 мас.%) -углерод при 675 и 775 К в течение 1 и 2 часов не приводит к изменению их зеренной микроструктуры, однако усиливает контрастность микрорельефов на поверхности дендритов (рис. 3). Параметр комплексно-легированного твердого раствора на основе α -железа после отжигов составил 0,28695; 0,28708 и 0,28712; 0,28707 нм соответственно. Микротвердость покрытий изменяется от 6,8 ГПа до 7,3; 8,6 и 9,5; 9,1 ГПа соответственно.

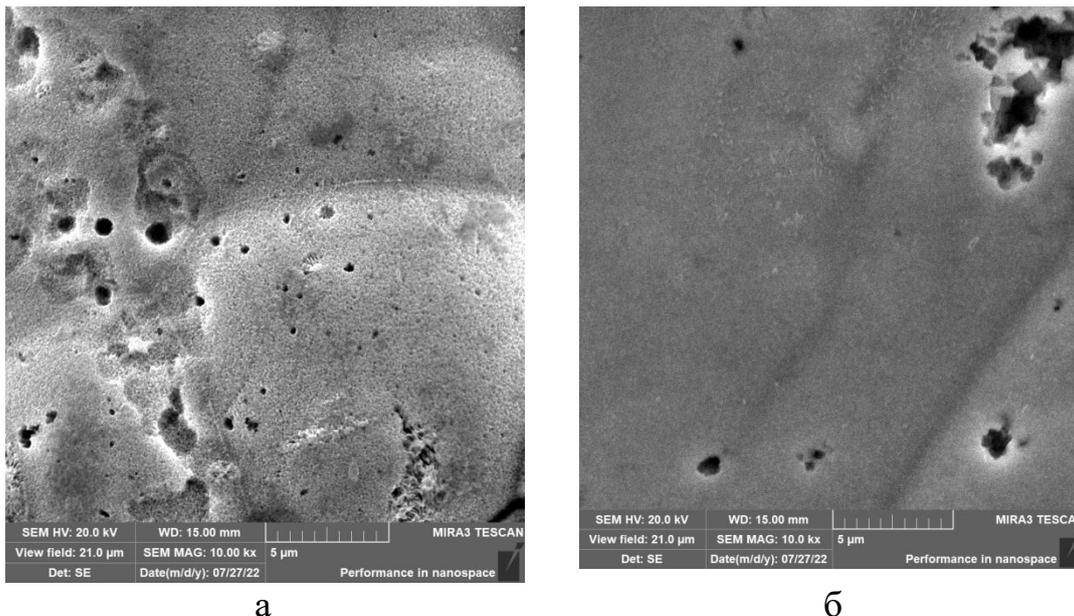


Рисунок 3 – Микроструктура покрытий железо-никель-вольфрам-углерод после отжигов в течение 2-х часов при 675 К (а) и 775 К (б)

Характер изменения значений параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе α -Fe показывает, что электрохимические сплавы систем железо-никель-ниобий-углерод, железо-никель-вольфрам-углерод обладают высокой термической устойчивостью. Снижение значений параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе α -железа при отжиге покрытия при 775 К в течение 2 часов и увеличение микротвердости покрытия показывает, что увеличение микротвердости покрытия обусловлено увеличением содержания в покрытии ультрадисперсных частиц продуктов распада комплексно-легированного твердого раствора на основе α -железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобанова Ж.И., Грабко Д.З., Даницэ З., Миргородская Я., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов. – 2007. – №4. – С. 12–21.
2. Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н., Горюнов Г.Е. Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 789–793.

ДЕГРАДАЦИЯ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА МАГНИЯ AZ31 В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТ-ИОНОВ

Среди магниевых сплавов в промышленности наиболее широкое применение получили алюмосодержащие сплавы серии AZ (система Mg–Al–Zn), привлекательные физико-механические свойства которых достигаются путем легирования магния алюминием, цинком и марганцем. Тем не менее, естественная оксидная пленка на магнии довольно тонкая, и при контакте с окружающей средой не обеспечивает достаточных защитных свойств. Использование для защиты от коррозии магниевых сплавов распространенных в настоящее время ингибиторов на основе растворимых соединений хрома(VI) из-за их токсичности и канцерогенности ограничено и строго регулируется. Все это обуславливает поиск новых экологически безопасных и эффективных ингибиторов коррозии. Для решения этой задачи перспективным является применение в качестве растворимых ингибиторов коррозии алюмосодержащих сплавов магния оксоанионов молибдена(VI), которые наряду с экологической безопасностью обладают эффектом «самозалечивания» при механических повреждениях. Это делает их привлекательными в качестве альтернативы соединениям хрома(VI) [1–2].

Целью работы было изучение зависимости коррозионной устойчивости алюмосодержащего сплава магния AZ31 в 0.05 М растворе хлорида натрия от содержания в нем молибдата натрия.

Оценку коррозионной стойкости сплавов проводили с использованием потенциостата/гальваностата Biologic, для генерации сигнала переменного тока соединенного с измерительной платой PXI-4464, а для сигнала переменного/постоянного тока – с платой PXI-6124 (шасси PXIe-1073). Спектры динамического электрохимического импеданса (ДЭИС) снимали в диапазоне частот от 22000 Гц до 0.7 Гц с 10 точками на декаду частоты. Частота дискретизации составляла 128 кГц. Спектры импеданса образцов сплава магния в растворах хлорида натрия, содержащего различные количества молибдата натрия, записывали в течение 4200 с. Для введения в коррозионную среду ингибитора использовали перистальтический микронасос (Lead Fluid, Baoding, China). Применение метода ДЭИС позволяет получать каждый спектр в тече-

ние очень короткого промежутка времени – менее 1 с, что решает проблему стабильности системы во время измерения, т.к. процесс коррозии магния сопровождается активным выделением газообразного водорода.

На рисунке представлена эволюция спектров алюмосодержащих сплавов магния AZ31 в виде диаграмм Найквиста, полученных в течение 70 мин в 0.05 М растворе NaCl, а также в 0.05 М NaCl, в который через 10 мин после начала испытаний постепенно в течение 50 мин вводят Na₂MoO₄ до его финишной концентрации 150 мМ.

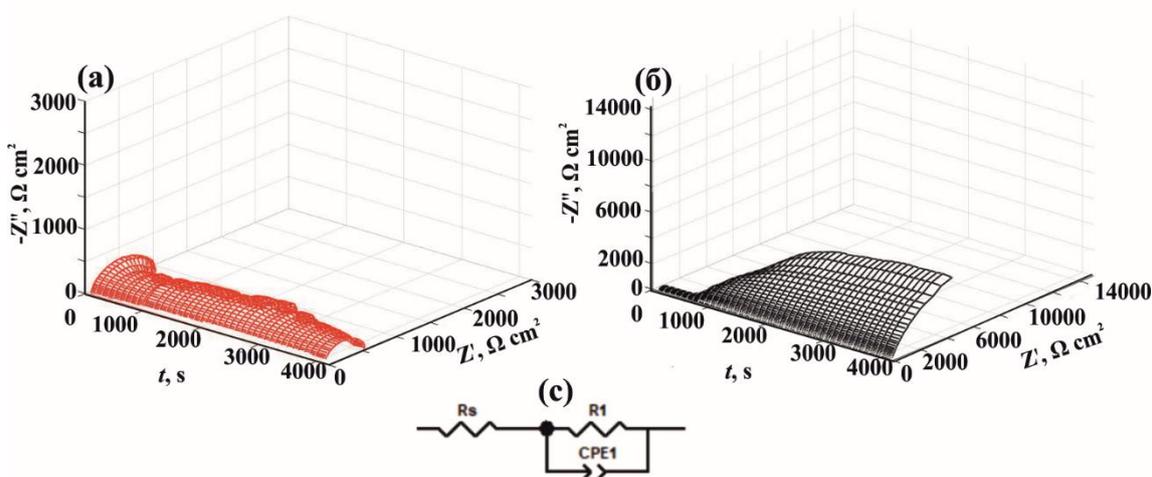


Рисунок – Эволюция диаграмм Найквиста алюмосодержащих сплавов магния в течение 70 мин в 0.05 М NaCl (а) и в 0.05 М NaCl, содержащем 0–150 мМ Na₂MoO₄ (б); эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных ДЭИС (с)

Как видно из представленных данных, с увеличением времени выдержки образцов магниевых сплавов в коррозионной среде радиус спектров постепенно уменьшается. Через 2000 с испытаний вид спектров импеданса практически не изменяется, что объясняется пассивацией поверхности сплавов слоем продуктов коррозии. Для детального изучения механизма коррозии сплава AZ31 в присутствии молибдата натрия, после выдерживания образцов в 0.05 М NaCl в течение 10 мин в коррозионную среду постепенно вводился ингибитор Na₂MoO₄. Введение первой порции ингибитора приводит к резкому увеличению радиусов спектров импеданса, что свидетельствует о практически мгновенной адсорбции ионов ингибитора на поверхности электрода, образовании на ней защитного слоя и, как следствие, об увеличении его коррозионной устойчивости исследуемого сплава. Дальнейшее постепенное увеличение концентрации молибдат-ионов до 150 мМ приводит к монотонному возрастанию радиусов спектров импеданса.

На всех приведенных диаграммах Найквиста можно выделить одну временную константу емкостной природы. Для интерпретации данных динамического импеданса была использована эквивалентная схема, представленная на рисунке (с), где R_s – сопротивление электролита, а R_{ct} – сопротивление переноса заряда, CPE1 – емкостной отклик электрода, величина которого представляет собой комбинацию емкости пассивного слоя адсорбированного ингибитора и емкости двойного электрического слоя.

Для изучения механизма адсорбции ингибитора на поверхности сплавов использовали метод построения изотермы адсорбции Ленгмюра [3]. Для линейной аппроксимации методом наименьших квадратов были выбраны две области с низкой и высокой концентрацией ингибитора. При низких концентрациях молибдата натрия (до 15 мМ) изменение энергии Гиббса процесса адсорбции составляет -15.94 кДж/моль, при высокой концентрации (от 15 до 150 мМ) – (-18.23) кДж/моль. Отрицательные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о том, что процесс адсорбции ингибитора начинается спонтанно сразу после введения молибдата натрия в раствор. Процессы адсорбции, для которых изменение энергии Гиббса находится в пределах от -15 до -30 кДж/моль, имеют физическую природу. Таким образом, процесс адсорбции молибдата натрия на поверхности магниевых сплавов протекает самопроизвольно и носит физический характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. King, N. Birbilis, J. R. Scully. Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance , Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. – *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 121. – P. 394–406. Doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.124.
2. G. Baril, N. Pébère. Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. – *Corros. Sci.* – 2001. – Vol. 43. – No. 3. – P. 471–484. Doi: 10.1016/S0010-938X(00)00095-0.
3. C. Delgado, F. R. García-Galvan, V. Barranco, S. F. Batlle. A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. – *Magnes. Alloy.* – 2017.

**ИЗ ОПЫТА ПО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ
ОБРАБОТКЕ ОБОРУДОВАНИЯ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ**

Использование физико-химических процессов, протекающих в растворах электролитов при напряжении постоянного электрического тока 200...360 В, является распространенным и эффективным способом обработки сложно-профильных деталей, изделий, изготовленных из различных металлических материалов (нержавеющие и жаропрочные стали, сплавы цветных металлов, титановые сплавы, углеродистые металлы и др.). В зависимости от назначения конкретного технологического процесса может осуществляться: электрический нагрев или закалка, химико-термическая обработка (азотирование, цементация, оксидирование), очистка поверхностей от загрязнений, удаление металлических гальванических покрытий, электролитно-плазменная полировка (ЭПП) на стадиях финишной обработки, дезактивация съемного оборудования АЭС и др.

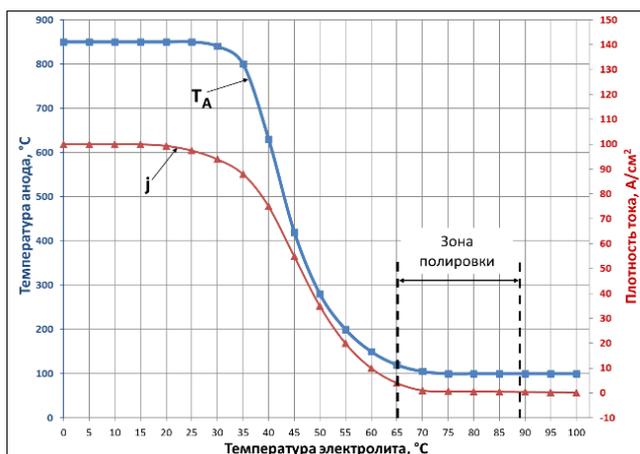
В Научном учреждении «ОИЭЯИ – Сосны» в течении нескольких десятилетий ведутся исследование физико-химических процессов, происходящих в электролитах и на поверхностях обрабатываемых деталей [1, 2]. Экспериментальные работы проводятся на двух лабораторных установках электрической мощностью по 25 кВт (одна из них предназначена для работ с радиоактивными веществами) и опытно-промышленной установке мощностью 800 кВт.

Сущность ЭПП заключается в том, что к погруженной в раствор электролита обрабатываемой металлической поверхности (изделию, детали) прикладывается положительное по отношению к электролиту электрическое напряжение (анод). Процесс полирования происходит при напряжениях от 200 до 360 В и плотности и тока 0,2...0,5 А/см², когда вокруг анода между обрабатываемой поверхностью и электролитом в режиме пленочного кипения образуется устойчивая тонкая (~ 100 мкм) парогазовая оболочка (ПГО), напряженность электрического поля в которой достигает 10⁴ – 10⁵ В/см. Существование устойчивой ПГО в свою очередь требует объемной температуры электролита не выше температуры кипения с запасом 10..15 °С. Достижение таких условий способствует поддержанию стационарного электрического

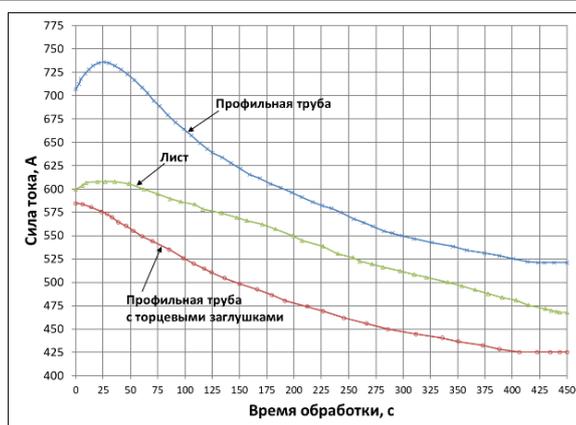
разряда (образование так называемой электролитной плазмы). Воздействии на поверхность детали химически активной среды и импульсного электрического тока приводят к полировке.

Температурный режим в рабочей ванне поддерживается автоматически циркуляцией электролита по замкнутому контуру. Съем излишнего тепла, а также разогрев при подготовке к работе происходит с помощью встроенного теплообменника.

В отдельных случаях разогрев ванны можно проводить с помощью специального электрода (анода) с подачей напряжения. При разогреве рабочей ванны с помощью специального электрода на начальном этапе температура поверхности электрода T_A достигает 800...850 °С. С увеличением температуры электролита после 35...38 °С температура электрода плавно уменьшается и при температуре 55...60 °С практически выравнивается с температурой электролита, где наступает режим полирования (рисунок 1 (а)). Такой же характер изменений наблюдается и для плотности тока j .



(а)



(б)

Рисунок 1 – Изменение параметров тока и температуры во время ЭПШ:
(а) температуры анода T_A и плотности тока j от температуры электролита,
(б) силы тока для различных видов деталей от времени обработки

Наиболее отработанный состав электролитов для полировки нержавеющей сталей типа 08X18N10T (AISI 321), 20X13...40X13,

14X17H2, 12X18H10T и других сталей по ГОСТ 5632-2014 является 4...6 % до 15 % раствор сернокислого аммония. Этот же электролит дает отличные результаты при полировке меди и медных сплавов. Температурный диапазон применения сернокислого аммония 70...85 °С для нержавеющей сталей, в то время как для полировки низколегированных сталей типа 65Т (смесь 3 % сульфат аммония и +1 % хлористого аммония) температурный диапазон 70...78 °С.

Для полировки алюминия и алюминиевых сплавов хорошие результаты достигаются в водных растворах хлористых соединений: HCl, NaCl, KCl, NH₄Cl, FeCl₃ с добавлением до 3 % щавелевой кислоты. Температурный диапазон 85...92 °С. Так сплавы АМЦ, АМГ, АД ГОСТ 4784-97 полируются в растворах 1...3 % хлористого железа, в то время как сплав А16П только в слабом растворе 0,1...0,2 % соляной кислоты при температуре не выше 80 °С.

По результатам многолетних исследований не удалось выявить универсальный электролит, в котором возможно обрабатывать различные электропроводящие материалы.

Анализ состава парогазовой среды над рабочей ванной при проведении электролитно-плазменной полировке, показывает наличие следующих газов, кроме водяных паров: H₂, N₂, O₂, NH₃, SO₂, NO, NO₂, H₂S, CO, CO₂, причем газы выделяются во время работы во всем температурном диапазоне от 10 °С до 95 °С. Концентрация CO и NO₂ может превышать ПДК в 2...3 раза. Водород H₂ был обнаружен только над анодом в концентрациях 0,05 %, в то время как остальные газы распределялись по всей рабочей поверхности электролита. Это подтвердило необходимость иметь систему бортовой вентиляции над рабочей ванной.

На рисунке 1 (б) представлены результаты измерений силы тока и температуры электролита в зоне полировки в течении 450 секунд с момента начала полировки трех образцов из стали 08X18H10T (ГОСТ 5632-72): профильная труба 40 × 80, профильная труба 40 × 80 с торцевыми заглушками, прямоугольный лист толщиной 3 мм. Все образцы имеют одинаковую площадь поверхности полировки 0,23 м² и начальную шероховатость. Напряжение в электрической цепи постоянное (380 В) и в ходе обработки не изменялось. Наблюдалось увеличение потребления энергии (силы тока) на 22...25 % для профильной трубы по сравнению с прямоугольным листом и профильной трубой с торцевыми заглушками, при этом возникало мощное осевое течение электролита внутри трубы, хотя процесса полировки на внутренней поверхности не наблюдалось.

Уменьшение потребления электрического тока можно объяснить

увеличением электрического сопротивления ПГО в результате уменьшения шероховатости поверхности и увеличением температуры 70...85 °С, что приводит к росту толщины оболочки.

Опыт работы на установках ЭПП показывает, что геометрия обрабатываемой детали может играть существенную роль в обеспечении устойчивой работы установки (без колебаний и бросков электрического тока). Во-первых, габариты обрабатываемой детали должны быть такими, чтобы при полном погружении в электролит изделие не касалось стенок и дна рабочей ванны. Во-вторых, площадь его поверхности должна быть на порядок меньше поверхности ванны. Максимально возможная площадь полирования определяется объемом рабочей ванны и электрической мощностью трансформатора, а также работой обеспечивающих систем установки (вентиляции, система отвода избыточного тепла для поддержания температуры раствора в рабочем диапазоне). Для установки мощностью 250 кВт максимальная площадь обрабатываемой поверхности за одну загрузку составляет 40 дм².

Необходимо уделить особое внимание контакту места ввода энергии с объектом полирования. Для исключения возможных повреждений поверхности деталей в месте контакта следует применять прокладку из меди (лента, полоса, нить).

Применение метода ЭПП съемного оборудования ядерных энергетических установок со сложной конфигурацией поверхностей в целях проведения полной дезактивации ранее на практике не применялось. При эксплуатации АЭС, образуются радиоактивные продукты коррозии, которые откладываются на поверхностях оборудования, входящего в состав циркуляционных контуров, и прочно с ней связываются. Вследствие этого оборудование становится радиоактивным, что в свою очередь затрудняет его ремонт и обслуживание. Поэтому для уменьшения радиоактивного загрязнения, а также снижение дозовой нагрузки на обслуживающий персонал, необходимо проводить дезактивацию оборудования.

Исследования, проведенные в Научном учреждении «ОИЭЯИ – Сосны», показали, что ЭПП может быть использована в качестве перспективного способа дезактивации оборудования АЭС конфигурации любой сложности [2]. Решена также задача по утилизации отработанных растворов, в состав которых кроме электролита входят радиоактивные металл-ионы железа (II, III), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), хрома, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁸⁵⁹Sr и др., с возможностью сепарации отдельных химических элементов [3]. Результаты исследований вошли в проект технологического регламента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куликов, И.С. Электролитно-плазменная обработка материалов / И.С. Куликов, С.В. Ващенко, А.Я. Каменев. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 231 с.

2. Nagula, P.K. Electropulse method of decontamination of nuclear power plant equipment / P.K. Nagula, D.L. Tretinnikov, O.V. Kalenchukova // J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2015. – Vol. 9. – P. 227–236.

3. Торопова, В.В. Дезактивации металлических поверхностей методом электролитно-плазменной обработки и очистка образующихся жидких радиоактивных отходов / В.В. Торопова, А.М. Зарубо, П.К. Нагула, А.В. Радкевич, Е.Э. Зарубо-Венглинская, Д.Л. Третинников // IX Международная конференция «Атомная энергетика, ядерные и радиоактивные технологии XXI века»: доклады, Минск, 8-10 ноября 2022 г. / Научное учреждение «ОИЭЯИ – Сосны». Минск. – 2022. – С. 216–225.

УДК 544.653.1

Е.А. Климова, А.А. Паршуто, В.Н. Кохнюк, А.А. Изюмов
ГНУ «ФТИ НАН Беларуси», г. Минск, РБ

ОЦЕНКА ИЗВЕСТНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНОГО ОПТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ТИТАНА

Актуальность поиска технологии для получения оптических черных покрытий на сплавах титана обусловлена необходимостью улучшения характеристик этого материала в различных областях применения. Оптические черные покрытия увеличивают абсорбцию света, что повышает эффективность применения сплавов титана в солнечных батареях, солнечных коллекторах и других устройствах, работающих на основе солнечной энергии. Кроме того, черные покрытия могут использоваться для защиты от коррозии и в качестве теплоизоляции, что делает этот материал еще более привлекательным для промышленных и научно-исследовательских целей.

Титан является одним из самых прочных и легких металлов на Земле, и его уникальные свойства делают его востребованным во многих сферах.

Авиационная промышленность – один из наиболее важных секторов, где сплавы титана находят свое широкое применение. Сплавы титана используются для изготовления деталей двигателей, а также

структурных компонентов самолетов, таких как крылья и хвост. Он позволяет улучшить производительность, экономичность и безопасность самолетов [1].

Медицина – титановые имплантаты используются в хирургии для замены костных суставов, в том числе тазобедренного, коленного и плечевого, а также для крепления костных фрагментов и реконструкции зубов. Это связано с тем, что титан является биосовместимым материалом, который не вызывает аллергии и медленно вводится в организм человека [2].

Энергетическая отрасль – сплавы титана используются для производства анодов, которые используются в обменных процессах в промышленности производства алюминия, а также в моющих средствах и электролитах для различных процессов [3].

Сплавы титана также находят применение в производстве спутников [4], кораблей, оружия, автомобилей [5] и многих других сферах.

Чёрное оптическое покрытие на сплавах титана, на данный момент, имеет высокую актуальность в различных областях. В авиационной и автомобильной промышленности, чёрное оптическое покрытие используется для повышения эффективности тепловыделения и защиты от коррозии [6]. В научных исследованиях, чёрное оптическое покрытие может использоваться для создания эффективных солнечных панелей и других устройств для сбора и хранения энергии [7]. В медицине, чёрное оптическое покрытие может быть использовано для создания более эффективных инструментов для хирургических операций, таких как лазерные скальпели [8].

Исследования проводились с использованием сплава Вt1-0 (ГОСТ 19807-91) размером 10x20 мм.

В ходе работы были использованы известные методики для получения черного оксидного покрытия на сплавах титана изложенных в открытых литературных источниках.

Следуя методике описанной в литературе [9], использовали электролит № 1 представленный в таблице 1. Цвет полученного оксидного покрытия – светло-серый.

Таблица 1 – Исследуемые электролиты

№	Состав, г/л	i , А/дм ²	Время, мин	t , °С	U,В	Фото образцов
1	Молибдат аммония – 20-40 Ацетат натрия – 10-40 Фторборат цинка – 10-30 Фторборат никеля – 10-30 Фторборат натрия – 10-30	0,5	7	60		
2	Гексаметафосфат натрия – 20-50 Метаванадат натрия – 10-25	5-15	5-15		110- 150	
3	Серная кислота – 150-250		до 400	80- 100	до 100	
4	Гидроксид калия – 1-5 Метасиликат натрия – 10-15	5-10	10	15- 25	до 150	
5	Ферроцианид калия – 20-35 Вольфрамат натрия – 1-10 Дигидрофосфат натрия – 10-30	5-10	5	15- 25	70	

Используя литературный источник [10], проверили эффективность получения черного оксидного покрытия на титане в электролите №2 из таблицы 1. Электролит со своей задачей не справился. Получили оксидное покрытие светло-серого цвета.

Согласно [11], при оксидировании титана в электролите № 3 из таблицы 1, при следующих параметрах: напряжения формирования – до 100 В, температура электролита – 80-100 °С, продолжительности процесса – до 400 мин, можно получить плотное оксидное покрытие черного цвета. Соблюдая все рекомендации мы получили оксидное покрытие на титане темно-серого цвета.

Используя литературный источник [12], изучили рекомендованный электролит № 4 в таблице 1 для получения качественного защитного покрытия на титановых сплавах. В ходе эксперимента получили оксидное покрытие серого цвета.

Согласно [13], черное гладкое оксидное покрытие на сплаве титана ВТ 1-0 можно получить используя электролит №5 из таблицы 1. Условия процесса: плотность тока – 5А/дм², время – 5 мин, конечное напряжение – 67 В. Цвет покрытия полученного с помощью данной технологии – темно-синий.

В ходе исследований пришли к выводу о необходимости дальнейших исследований в данной области. Несмотря на то, что некоторые

методы получения черных покрытий на металлах уже существуют, вопросы производительности и эффективности до сих пор остаются открытыми. Дальнейшие исследования в этой области будут иметь большой потенциал для применения и откроют новые возможности для различных отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Д. Титан и его применение в авиации / Д. Ли //Авиационный журнал – 2016. - № 2. - С. 38–42.
2. Ким С. М. Новые материалы на основе титана для медицинских применений / С.М. Ким // Медицинский журнал – 2018. - Т. 245, № 1. - С. 24–27.
3. Иванов А. С. Титан в современной промышленности / А.С. Иванов// Металлургический вестник – 2017. - № 4. - С. 60–63.
4. Аренштейн Д. А. Использование титана в аэрокосмической промышленности / Д.А. Аренштейн // Аэрокосмическая техника и технология – 2015. - № 5. -С. 6–11.
5. Пархоменко М. В. Титан и его сплавы в автомобилестроении / М.В. Пархоменко // Автомобильный журнал – 2020. - № 6. -С. 24–27.
6. Ван Л. Поглощающие сажу покрытия для высокотемпературных применений / Л. Ван, К. Чжан, Г. Ченг // Покрытия - 2017. - №7. – С.85
7. Виджесингхе, С. Черные оптические покрытия для эффективного сбора солнечной энергии / С. Виджесингхе // Энергетическая наука и техника – 2016. - №4/ - С.171–185.
8. Попат К. С. Черный титан для медицинских имплантатов / К. С. Попат, М. Лири, Э. Харкин-Джонс, Э. Джонс // Материалы – 2019. - №12(21). – С.3594.
9. Электролит для катодного чернения цветных металлов и сплавов: пат. СССР668981 / М.А. Еремин. – Оpubл.25.06.1979.
10. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов: пат. RU2061107 / В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, А.Г. Курносова, Т.И. Орлова. – Оpubл.27.05.1996.
11. Аверьянов Е.Е. Анодное оксидирование титана и его сплавов. Химия и химическая технология, 2004, том 47 вып.3, с.36-37.
12. Андреев А.С., Снежко А.А. Влияние состава электролита на структуру и свойства оксидных покрытий, сформированных на титановых сплавах микродуговым оксидированием. Сборник Международной конференции "Решетневские чтения", 2009, том 1-2, с. 308-309.
13. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах: пат. RU2096534 / Т.П. Яровая, В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, П.М. Недозоров. – Оpubл. 20.11.1997.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПЛАВ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО: МИКРОТВОДОСТЬ, КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Среди перспективных как с теоретической, так и с прикладной точек зрения интерметаллических систем, обладающих уникальным комплексом свойств, особое место занимают сплавы и композиции на основе металлов подсемейства железа [1]. Эти материалы имеют меньший удельный вес и стоимость по сравнению со многими жаропрочными сталями и сплавами. Сплав железа с никелем в основном применяется для производства высокоточных механических систем, когда крайне важна стабильность размеров деталей при колебаниях температуры и магнитные свойства [2]. Для развития многих современных технологий электрохимический сплав Ni-Fe практически незаменим.

Для электрохимического осаждения сплава никель-железо чаще всего применяют сульфатные и хлоридные электролиты с различными поверхностно-активными веществами [3]. В работе использовался сульфатный электролит, содержащий 0,2 г/дм³ сахарина и лаурилсульфата натрия. Для повышения твердости сплава Ni-Fe в состав электролита осаждения вводили 2 г/дм³ силицида титана. Был подобран оптимальный режим осаждения покрытий: $i = 7-8$ А/дм², T

–70°С. Целью работы было исследование физико-химические и механические свойства покрытий Ni-Fe и Ni-Fe-TiSi₂.

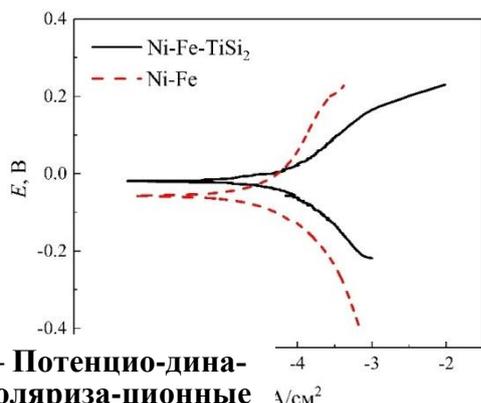


Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые процесса коррозии в растворе NaCl 3% для покрытий Ni-Fe и Ni-Fe-TiSi₂

Потенциодинамические поляризационные кривые получали с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N в 3% растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 10 мВ, результаты представлены на рисунке 1.

На основании рисунка 1 рассчитаны токи коррозии и потенциалы коррозии, а также исследовано влияние силицида титана на коррозионную стойкость покрытий.

Анализ поляризационных кривых показал, что потенциал коррозии покрытия сплавом никель – железо составил –0,07 В. Введение силицида титана в состав электролита осаждения сплава никель–железо способствовало смещению потенциала в электроположительную область на 50 мВ, достигая значений –0,02

В. Ток коррозии электрохимического сплава Ni-Fe составил $8,2 \cdot 10^{-6}$ А/см², а для Ni-Fe-TiSi₂ $5,7 \cdot 10^{-6}$ А/см².

Изучено влияние силицид титана в составе сплава Ni-Fe на механические свойства (таблица 1).

Таблица 1 – Микротвердость и шероховатость покрытий Ni-Fe и Ni-Fe-TiSi₂ при $i = 8$ А/дм², $T = 65^\circ\text{C}$

Покрытие	Микротвердость, HV	Шероховатость, мкм
N		43
N		0

Установлено, что при введении TiSi₂ в состав электролита осаждения сплава никель-железо микротвердость увеличилась на 50 единиц по Виккерсу. Для композиционного электрохимического покрытия Ni-Fe-TiSi₂ и сплава Ni-Fe значения микрошероховатости равны 0,56 мкм и 0,43 мкм соответственно.

Таким образом, изучено влияние TiSi₂ на коррозионную стойкость покрытий на основе гальванического сплава Ni-Fe. Установлено, что введение силицида титана в состав электролита осаждения сплава Ni-Fe способствует увеличению коррозионной стойкости, микротвердости и шероховатости покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flint G.N. Corrosion of Iron–Nickel Alloys and Maraging Steel/ G.N. Flint, J.W. Oldfield // ScienceDirect – 2010. – Vol. 3. – P. 1789-1801.
Федосюк, В. М. Влияние параметров электролитического осаждения на структуру и микромеханические свойства пленок Ni–Fe / В. М. Федосюк, Т. И. Зубарь, А. В. Труханов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 135–144.
3. Кузнецова, О. Г. Анодное поведение сплавов Ni - Fe и Ni - Fe - Co в аммиачно - карбонатных средах / О. Г. Кузнецова, А. М. Левин // PROBLEMS and PROSPECTS in the INTERNATIONAL TRANSFER of INNOVATIVE TECHNOLOGIES: Collection of articles based on the results of International scientific and practical conference, Izhevsk, 19 марта 2022 года. – Sterlitamak: Общество с ограниченной ответственностью "Агентство международных исследований", 2022. – С. 70-74.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВА КОБАЛЬТ–НИКЕЛЬ–ЖЕЛЕЗО

В связи с широким применением в электронной технике тонкопленочных магнитных материалов особое значение приобретает получение гальванических сплавов на основе кобальта, которые наряду с высокими электрическими и магнитными характеристиками обладают повышенной прочностью и коррозионной стойкостью. Разработка новых способов модификации структуры и свойств гальванических сплавов кобальта является актуальной проблемой материаловедения [1].

Сплав Co–Ni–Fe может быть получен многими способами, например, механическим сплавлением, плазмой дуги постоянного тока, электроосаждением. Электрохимическое осаждение сплава Co–Ni–Fe обычно намного дешевле и проще других методов, что привлекает внимание исследователей [2, 3]. Кроме того, электроосаждение может проводиться с использованием либо гальваностатического, либо потенциостатического метода для получения мелких частиц металлических веществ. Тройной сплав Co–Ni–Fe, полученный электроосаждением, имеет высокую плотность индукции насыщения, низкую коэрцитивную силу. Его твердость, коррозионная стойкость и внешний вид близки к твердым хромовым покрытиям.

Для осаждения тройного сплава Co–Ni–Fe использовали сульфатный электролит следующего состава: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л, O – 100 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л и добавки. Для уменьшения скорости окисления Fe^{2+} использовали L–аскорбиновую кислоту. Ортоборную кислоту использовали в качестве рН–буфера. Режим осаждения: $i = 1\text{--}3$ А/дм², $T = 25\text{--}60^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1\text{--}4$. Значение рН регулировали разбавленной соляной кислотой и раствором гидроксида натрия. В качестве анодов использовались никель и сталь Ст3.

Целью работы было исследование влияния режима осаждения на механические свойства покрытий тройного сплава Co–Ni–Fe.

Исследована электрохимическая кинетика процесса осаждения сплава Co–Ni–Fe. Катодные поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N при различных температурах, результаты представлены на рисунке 1.

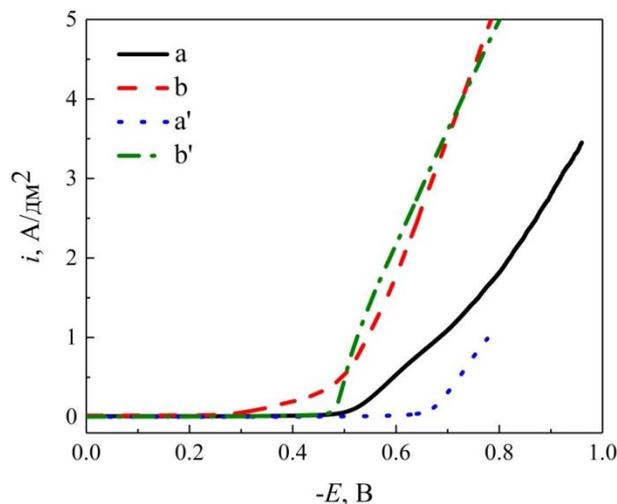


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые тройного сплава Co–Ni–Fe при 25 и 60°C и pH 1 и 4

Исходя из рисунка 1 следует, что при изменении pH от 1 до 4 и температуре 25°C (а, а') происходит смещение потенциала осаждения в электроотрицательную область 150 мВ. Однако при увеличении температуры до 60°C (b, b') происходит уменьшение угла наклона и смещение катодных поляризационных кривых в электроположительную сторону на 200 мВ.

На повышение износостойкости изделий влияет увеличение микротвердости поверхностного слоя детали. Микротвердость – является важной характеристикой физико-механических свойств электрохимических покрытий.

Влияние водородного показателя сульфатного электролита осаждения сплава Co–Ni–Fe на значение микротвердости представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Микротвердость тройного сплава Co–Ni–Fe при pH 1–4 и температуре 60°C

	Микротвердость,

Установлено, что значение микротвердости тройного сплава Co–Ni–Fe пропорционально изменению водородного показателя. При достижении pH равного 4 значение микротвердости увеличивается от 412,1 до 682,1 HV, изменение составило 270 единиц по Виккерсу. Значение микротвердости стальной подложки марки Ст3 составляет 130 HV.

Однако помимо изменения pH на микротвердость также влияет изменение температуры осаждения сплава Co–Ni–Fe. Значение микротвердости осажденного покрытия при температуре 40°C и pH 4 достигает значения 507,6 HV, что значительно ниже полученного значения ранее. Такая закономерность может быть связано с изменением фазового и элементного состава покрытий.

Таким образом, была исследована кинетика осаждения тройного сплава кобальт–никель–железо при различных параметрах. Изучено влияние водородного показателя и температуры на механические свойства сплава. А также подобраны параметры осаждения тройного сплава Co–Ni–Fe.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang Y. Preparation of Fe–Co–Ni Ternary Alloys with Electrodeposition / Y. Yang // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – Vol. 10. – P.5164–5175.
 2. Hanafi I. Potentiostatic Electrodeposition of Co–Ni–Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium / I. Hanafi, A.R. Daud, S. Radiman // *Portugaliae Electrochimica Acta.* – 2017. – Vol. 35. – P. 1–12.
- алько Н.Г. Структура и свойства покрытий Co–Ni–Fe, электролитически осажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н.Г. Валько, В.Г. Гуртовой // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55. – с. 2086 – 2089.

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В СРЕДЕ КАРБАМИДО-АММИАЧНОЙ СМЕСИ

Ежегодные экономические потери в результате коррозии материалов в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта, а потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали.

Применяемые в сельском хозяйстве жидкие минеральные удобрения в больших объемах хранятся и транспортируются в стальных емкостях, внутренняя поверхность которых подвергается существенному коррозионному воздействию со стороны реакционно-активных компонентов удобрений.

Карбамидо-аммиачные смеси (КАС) – это смесь водных растворов аммиачной селитры и карбамида; единственное азотное удобрение, которое содержит три формы азота:

- нитратный;
- аммонийный;
- амидный.

Объектами исследования являлись образцы углеродистой стали марки Ст08пс, которая наиболее широко применяется на предприятиях Республики Беларусь для изготовления емкостей для хранения и транспортировки растворов карбамидо-аммиачных смесей.

Перед проведением электрохимических испытаний образцы подвергались дополнительной химической подготовке по методике согласно ГОСТ 9.402–2004 [1]. После каждой операции образцы промывали дистиллированной водой.

Для определения коррозионной стойкости металлов в электролите проводили испытания при полном погружении в неподвижную коррозионную среду.

Исследования проводили в течение 1 часа, 1, 2, 3, 10 суток для образцов марки Ст08пс, после чего образцы извлекали, промывали, при этом уточняли площадь погружения образца в раствор. Снятие продуктов коррозии проводили в 20% серной кислоте и при комнатной температуре в течение 1 минуты. После этого образцы промывали, сушили и взвешивали. В качестве коррозионных сред использовали карбамидо-

аммиачные смеси с добавлением различных ингибиторов коррозии. при температуре 25°C.

Коррозионные свойства ингибиторов исследовали электрохимическим методом – методом снятия катодных и анодных кривых.

Для определения весового показателя коррозии проводилось взвешивание образцов до и после испытаний. Испытания проводили в среде КАС в присутствии ингибитора и без него.

Таблица 1 – Показатели коррозии стали Ст08пс в растворе КАС

№	Время	Среднее значение весового показателя (K_m), г/м ² ·ч	Среднее значение П (мм/год)	Балл стойкости
1	1 час	0,1665	0,1872	6
2	1 сут	0,0750	0,0842	5
3	2 сут	0,0674	0,0757	5
4	3 сут	0,0666	0,0749	5
5	10 сут	0,0365	0,0410	4

По таблице 1 можно увидеть, что с течением времени в чистом растворе КАС скорость коррозии стали замедляется, что обусловлено пассивацией поверхности стальных образцов.

Таблица 2 – Показатели коррозии стали Ст08пс в растворе КАС с добавлением ПЭПА

№	Время	Весовой показатель (K_m), г/м ² ·ч	Среднее значение П (мм/год)	Балл стойкости
1	1 час	0,3528	0,1123	6
2	1 сут	0,0326	0,0452	4
3	2 сут	0,0215	0,0242	4
4	3 сут	0,0180	0,0203	4
5	10 сут	0,0062	0,0070	3

Таблица 3 – Результаты защитного действия ингибитора ПЭПА

№	Время	Среднее значение Z%	Среднее значение γ
1	1 час	46,397	1,57
2	1 сут	46,291	1,86
3	2 сут	68,070	3,16
4	3 сут	72,915	3,69
5	10 сут	82,831	5,88

Из рисунка 1 видно, что при добавлении в раствор КАС ингибитора коррозии ПЭПА, скорость коррозии на 10-й день снижается почти в 6 раз, что говорит об удовлетворительном действии ингибитора в данной коррозионной среде.

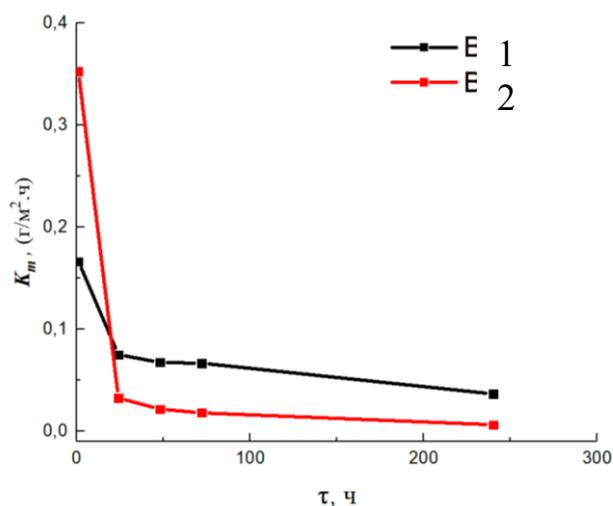


Рисунок 1 – Зависимость весового показателя от времени для образца без ингибитора (1) и с ингибитором коррозии (2)

Пассивация обусловлена накоплением на поверхности образца продуктов коррозии, обладающих слабыми защитными свойствами, так как коррозионные потери продолжают, хотя и медленно, расти. Введение в раствор КАС полиэтиленполиамина приводит к уменьшению скорости коррозии (ряд 2) вследствие их ингибирующего действия и, следовательно, торможения анодного и катодного процесса (2).

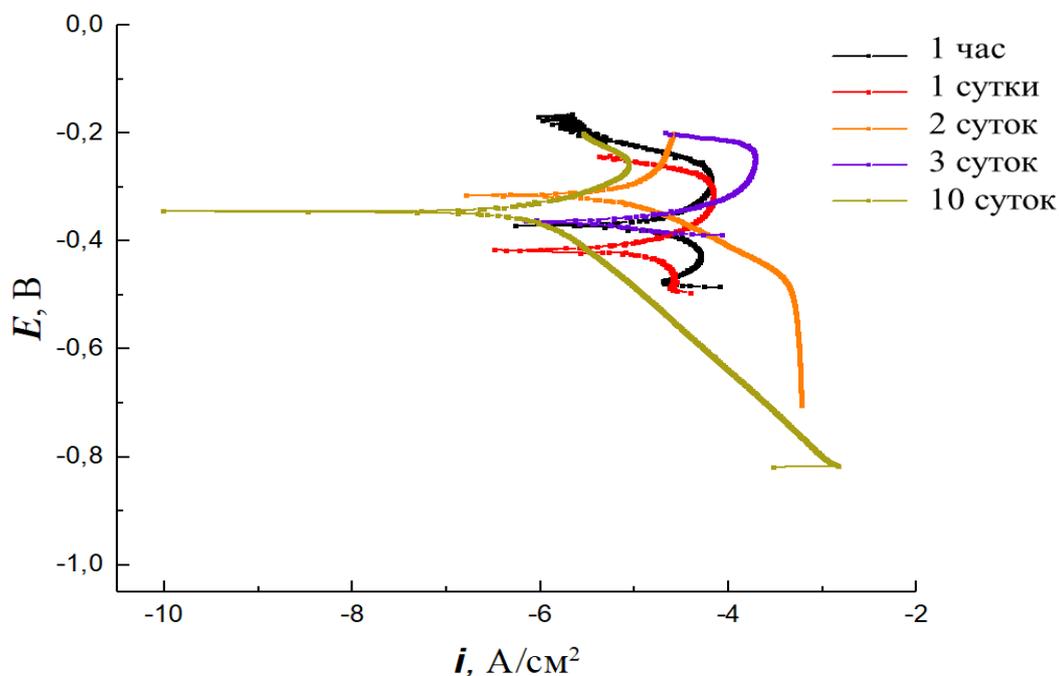


Рисунок 2 – Поляризационные кривые стали Ст08пс в растворе КАС с добавлением ингибитора коррозии ПЭПА

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) относится к ингибиторам смешанного действия. Механизм их действия заключается в образовании на поверхности сплава адсорбционной пленки, которая препятствует переходу ионов металла в раствор. В растворе КАС с нейтральной реакцией среды коррозия стали протекает по электрохимическому механизму с водородной деполяризацией.

Анализ ПК показывает, что в исследуемых средах добавка ПЭПА затормаживает катодную и анодную реакцию. Потенциал коррозии при этом смещается в отрицательную сторону. Коррозия протекает со смешанным катодно-анодным контролем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 9.402-2004 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200040460> – Дата доступа: 01.02.2023.
2. Алцыбеева, А.И., Левин, С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Под ред. Л.И. Антропова – Л.: Химия, 2003. – 264 с. 2003.
3. Коррозия: справочник : пер. с англ./ под ред. Л.Л. Шрайера. - М.: Металлургия, 2003. – 631 с.

УДК 620.193

И.И. Курило, М.А. Осипенко, А.Р. Цыганов
БГТУ, г. Минск, РБ

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХЛЕГКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Li В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ПЕРМАНГАТА КАЛИЯ

Одним из эффективных способов получения сверхлегких сверхпластичных конструкционных материалов является легирование магния литием. Легирование литием, имеющим плотность 0.53 г/см^3 , приводит к значительному снижению плотности (до $1.3\text{--}1.6 \text{ г/см}^3$) и, следовательно, к повышению удельных характеристик механических свойств полученных магниевых сплавов. Жесткость конструкций из магниево-литиевых сплавов выше жесткости конструкций из других материалов, включая сталь и титан. К тому же в системе Mg-Li с увеличением содержания лития происходит изменение фазового состава, что способствует резкому росту пластичности.

Однако увеличение содержания Li приводит к снижению коррозионной устойчивости сплавов, что препятствует их широкому промышленному использованию. Дополнительное легирование литийсодержащих сплавов магния алюминием и цинком способствует некоторому увеличению их прочности и антикоррозионных свойств. Однако даже для не содержащих лития систем Mg–Al–Zn коррозионная устойчивость не удовлетворяет промышленным запросам.

Целью данной работы было исследование особенностей коррозионного поведения легированных литием (4-12 мас.%) сплавов магния серии AZ в содержащих перманганат-ионы растворах хлорида натрия.

В исследовании использовали образцы магниевых сплавов AZ31, а также легированные литием образцы сплава AZ31-xLi (где x = 4, 8, 12 мас.%). Коррозионные исследования проводили в 0.05 М растворе NaCl, в который дополнительно вводили от 5 до 150 ммоль/дм³ KMnO₄.

Согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии, введение в 0.05 М раствор NaCl до 10 ммоль/дм³ KMnO₄ приводит к снижению коррозионной устойчивости сплава AZ31. При дальнейшем увеличении содержания перманганата калия в растворе защитный эффект, рассчитанный по значениям поляризационного сопротивления, возрастает и составляет 26.22, 43.98 и 54.66 % при концентрации KMnO₄ 50, 100 и 150 ммоль/дм³ соответственно.

Для образцов литийсодержащих сплавов наиболее низкие значения поляризационного сопротивления также наблюдаются в растворах, содержащих менее 10 ммоль/дм³ KMnO₄. С увеличением содержания перманганата калия от 5 до 150 мМ в коррозионной среде значение поляризационного сопротивления поверхности монотонно возрастает. Рассчитанный защитный эффект при концентрации ингибитора 150 мМ составляет 95%, 91% и 84% для сплавов AZ31-4Li, AZ31-8Li и AZ31-12Li соответственно.

Поляризационные исследования показали, что при введении в 0.05 М NaCl раствор 10 ммоль/дм³ KMnO₄ плотность тока коррозии сплава AZ31 увеличивается от $1.1 \cdot 10^{-5}$ до $1.3 \cdot 10^{-5}$ А/см², что свидетельствует об усилении коррозионных процессов в результате частичного экранирования поверхности марганецсодержащими соединениями. Введение в коррозионную среду 50–150 ммоль/дм³ KMnO₄ приводит к снижению плотностей токов коррозии, а, следовательно, к возрастанию защитного эффекта, рассчитанного по величине $i_{\text{корр}}$, от 12.0 до 87.0 %.

Для образцов сплавов AZ31-4Li, AZ31-8Li и AZ31-12Li в 0.05

М NaCl значения $i_{\text{корр}}$ составляют $1.80 \cdot 10^{-5}$, $7.59 \cdot 10^{-5}$ и $1.59 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻² соответственно. Минимальные значения плотности тока коррозии, которые составляют $7.94 \cdot 10^{-7}$, $5.53 \cdot 10^{-7}$ и $4.46 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻² для образцов сплавов с содержанием 4, 8 и 12 мас.% Li соответственно, наблюдаются при концентрации перманганата калия 150 ммоль/дм³. Ингибирующий эффект возрастает с ростом содержания в растворе перманганата калия и при его концентрации 150 мМ для всех образцов превышает 95 %.

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что при выдерживании магниевых сплавов AZ31 и AZ31-xLi в 0.05 М NaCl, содержащем 150 ммоль/дм³ KMnO₄, на их поверхности формируется защитная пассивная пленка, состоящая из гидроксида магния Mg(OH)₂ и соединений марганца(III,IV) – MnO₂, MnOOH. При увеличении времени экспозиции образца в коррозионной среде MnOOH в составе пленки постепенно окисляется до оксида марганца(IV).

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования перманганата калия в качестве ингибитора коррозии сверхлегких сплавов магния AZ31-xLi.

УДК 620.193.46:620.197.2

А.В. Тарасевич, И.М. Жарский, В.Г. Матыс, А. С. Шепелюк
БГТУ, г. Минск, РБ

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСОНИТРАТА ЦИРКОНИЯ И ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ-ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Цинковые покрытия широко распространены в промышленности и применяются для защиты изделий от коррозии, причем коррозионная стойкость самих покрытий определяет длительность защиты покрываемых изделий от коррозионного разрушения. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий их подвергают пассивации. Традиционно для этих целей используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, но ввиду токсичности ионов шестивалентного хрома разработка технологий «бесхроматной» обработки пользуется все большей популярностью в настоящее время. Однако изученные на данный момент неорганические бесхромовые покрытия обладают рядом недостатков, не характерных хроматным пассивным покрытиям, таких как низкая защитная способность и отсутствие эффекта «самоза-

лечения». Для повышения защитных свойств покрытий ведутся исследования, направленные на повышение защитных свойств покрытий совместным использованием при приготовлении растворов пассивации органофункциональных силанов и неорганических солей [1]. Также используются двухстадийные процессы пассивации, на второй стадии которых ведется обработка кремнийорганическими соединениями для создания толстой защитной органической пленки поверх тонкой неорганической [2]. Нами изучались кремнийорганические силановые цирконий-содержащие покрытия, полученные в 1 стадии.

Объектом исследования выступали стальные пластины толщиной 1,5 мм и размером 2x2 см из стали Ст3, которые подвергались предварительной подготовке, цинкованию и последующей пассивации цинкового покрытия в исследуемых растворах. Подготовка поверхности к цинкованию включала шлифование образцов наждачной бумагой различной зернистости, обезжиривание в ацетоне, активацию в растворе 10% H₂SO₄. Цинкование проводилось в хлоридно-аммонийном электролите с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока 1,5 А/дм², толщина цинкового покрытия составляла 6 мкм. Пассивацию оцинкованных образцов проводили в растворах на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и оксонитрата циркония (табл. 1).

Таблица 1 – Компоненты растворов и условия пассивации оцинкованной стали

Компонент раствора:	Содержание компонентов раствора, моль/л							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
ZrO(NO ₃) ₂	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
ТЭОС	0,07	0,07	0,07	0,07	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ SiF ₆	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
K ₂ S ₂ O ₈	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
pH раствора	3	3	4	4	3	3	4	4
Время пассивации, с	30	60	30	60	30	60	30	60

Как видно из таблицы 1, изучались четыре раствора, различных по содержанию оксонитрата циркония, ТЭОС и уровню pH, также варьировалось время выдержки образцов в растворах пассивации. Испытания защитных свойств изучаемых покрытий проводились выдержкой в 3%-ном растворе NaCl. Защитную способность покрытий определяли по коэффициенту коррозии, который рассчитывался как отношение площадей прокорродировавших участков поверхности образца к площади участков без коррозии. Результаты коррозионных испытаний образцов приведены на рис. 1.

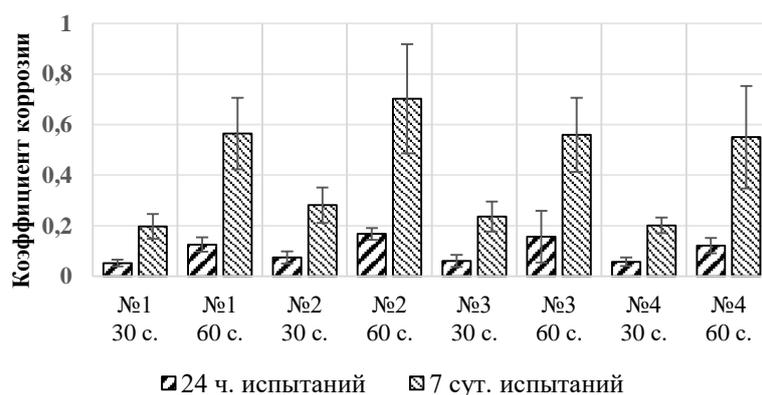


Рисунок 1 – Результаты коррозионных испытаний исследуемых образцов в растворе 3% NaCl

Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 2 параллельных опыта для каждой комбинации варьируемых факторов. Как показывает рисунок 1, защитные свойства исследуемых покрытий резко ухудшаются при увеличении времени обработки образцов с 30 секунд до 60 секунд. Это можно объяснить растрескиванием и разрыхлением покрытия, что приводит к почти полной утрате им защитных свойств. Увеличение концентрации ТЭОС в растворе оказывает влияние лишь в совокупности с изменением pH раствора: увеличение значения pH раствора с 3 до 4 приводит к ухудшению защитных свойств покрытия при концентрации ТЭОС 0,07 моль/л и не оказывает существенного влияния при концентрации ТЭОС 0,14 моль/л.

Таким образом, была изучена возможность получения на оцинкованной стали защитных кремнийорганических цирконий-содержащих конверсионных покрытий на основе тетраэтоксисилана и изучены их защитные свойства. Было установлено, что оптимальное время обработки в растворе пассивации составляет 30 секунд, так как с увеличением времени пассивации происходит ухудшение защитных свойств покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.H. Zaferani, M. Peikari, D. Zaarei, I. Danaee, J.M. Fakhraei and M. Mohammadi, Using silane films to produce an alternative for chromate conversion coatings, *Corrosion*, 2012, 69, pp. 372–387. doi: 10.5006/0686
2. Защитные свойства Zr-содержащих конверсионных покрытий на цинке / А. В. Тарасевич [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2022. Том. 58. № 1. С. 94-104.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ,
ОЛОВА И СПЛАВА Cu-Sn В СОДЕРЖАЩИХ ПАВ СЕРНОКИС-
ЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Гальванопокрытия медью, оловом, а также их сплавами получили широкое практическое применение в микроэлектронике, производстве печатных плат, антикоррозионной и декоративной отделке изделий различного назначения. Для нанесения покрытий Cu, Sn и Cu-Sn наиболее широко используют сернокислые электролиты, которые характеризуется дешевизной, доступностью, простотой в эксплуатации. Однако процессы электрокристаллизации Cu, Sn и Cu-Sn в сернокислых электролитах протекают при низкой поляризации, что приводит к получению неоднородных, шероховатых и крупнокристаллических покрытий. С целью получения мелкозернистых покрытий в состав сернокислых электролитов вводят специальные добавки и поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные специфически адсорбироваться на поверхности электрода, что приводит к увеличению поляризации, а также скорости зародышеобразования. Несмотря на то, что меднение и оловянирование давно и широко используются в промышленности, до сих пор в достаточной мере не изучены особенности совместного влияния нескольких добавок различной природы на механизм и кинетику совместного осаждения в сернокислых электролитах Cu и Sn, учитывающие возможность протекания на поверхности меди процесса подпотенциального осаждения олова (upd).

Цель данной работы состояла в изучении совместного действия добавок тиомочевины (ТУ) и бромида *N*-октилпиридиния (ОРВ) на кинетику электрокристаллизации Cu, Sn и Cu-Sn в сернокислых электролитах.

В качестве базового использовали электролит следующего состава, моль/дм³: CuSO₄ – 0.16, SnSO₄ – 0.19, H₂SO₄ – 1. Содержание ТУ и ОРВ в электролите варьировали от 0.001 до 0.015 г/дм³. Для изучения влияния вводимых добавок на кинетические особенности катодного восстановления индивидуальных компонентов сплава использовали электролиты аналогичного состава, содержащие соль только одного из осаждаемых металлов (меди или олова).

По мере увеличения в электролите для нанесения меди концентрации добавок ТУ и ОРВ от 0 до 0.015 г/дм³ наблюдается рост катод-

ной поляризации. Это указывает на то, что вводимые добавки адсорбируются на поверхности электрода, препятствуя катодному восстановлению гидратированных ионов меди(II). При совместном присутствии двух добавок наблюдается незначительное увеличение катодной поляризации, что может указывать на их совместную адсорбцию на поверхность катода (рисунок 1).

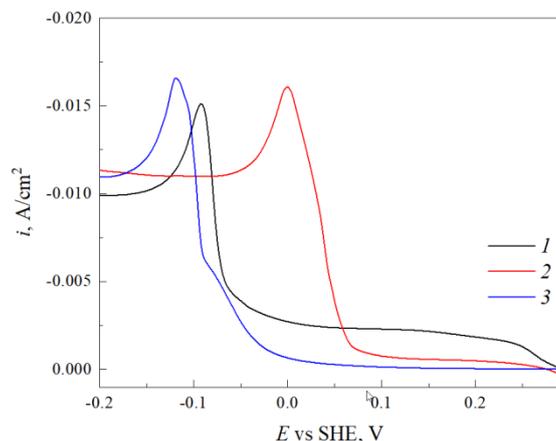


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые медного электрода в электролитах для нанесения Cu, содержащих 0.01 г/дм³ добавки: 1 – TU; 2 – ОРВ; 3 – TU и ОРВ

На рисунке 2 представлены поляризационные кривые медного электрода, снятые в электролитах для нанесения Sn, содержащих TU и ОРВ в количестве 0.01 г/дм³, а также при их совместном присутствии.

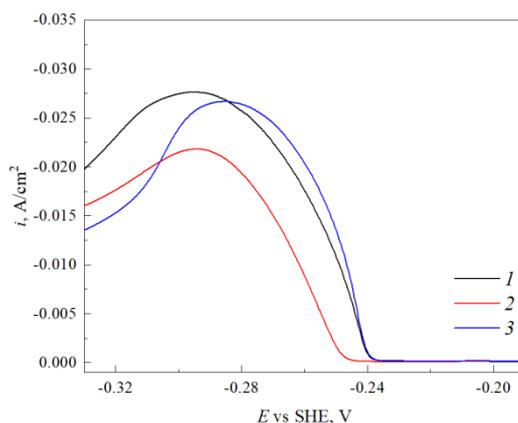


Рисунок 2 – Катодные поляризационные кривые медного электрода в электролитах для нанесения Sn, содержащих 0.01 г/дм³ добавки: 1 – TU; 2 – ОРВ; 3 – TU и ОРВ

Как видно из полученных зависимостей, ПК, снятые в электролите, содержащем TU и смесь двух добавок, накладываются друг на друга. Это свидетельствует о том, что TU может вытеснять с поверхности ОРВ, который проявляет более сильное ингибирующее действие на

кинетику восстановления олова(II).

При совместном присутствии TU и ОРВ в электролите для нанесения сплава Cu-Sn происходит увеличение поляризации электрода в области потенциалов, соответствующих процессу разряда ионов меди(II) (рисунок 3). Введение 0.01 г/дм^3 TU к электролиту, содержащему 0.01 г/дм^3 ОРВ приводит к уменьшению плотности тока на участке ПК, соответствующем процессу upd Sn .

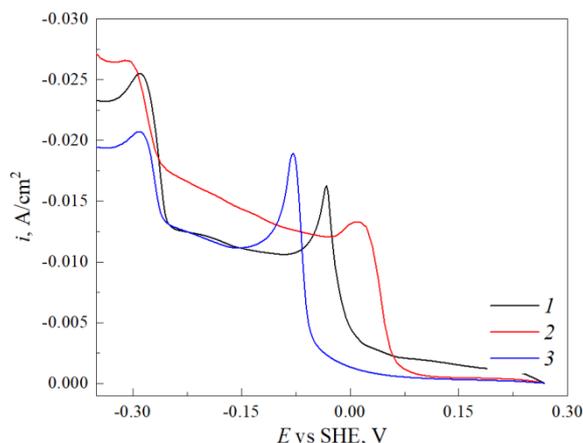


Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые медного электрода в электролитах для нанесения Sn, содержащих 0.01 г/дм^3 добавки: 1 – TU; 2 – ОРВ; 3 – TU и ОРВ

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что композиция TU и ОРВ в составе сернокислых электролитов для электрохимического нанесения меди и сплавов Cu-Sn в существенной мере оказывает ингибирующее действие на кинетику разряда ионов меди(II), а также на процесс подпотенциального осаждения олова на поверхности меди.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЛАКТИД – ИНКАПСУЛИРОВАННЫЕ НАНОТРУБКИ ГАЛЛУАЗИТА НА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ СПЛАВАХ МАГНИЯ

Магний относится к группе биорезорбируемых металлов, т. к. продукты его биоразложения не токсичны для организма человека. Благодаря этому, а также высоким значениям удельной прочности и низкой плотности магниевые сплавы получили широкое применение в качестве материалов для изготовления биодеградируемых имплантатов. Однако быстрая и неравномерная коррозия сплавов магния в физиологических средах, сопровождающаяся образованием макроструктурных дефектов и неконтролируемым выделением водорода, может снижать механические характеристики имплантатов и препятствовать формированию костной ткани [1–3].

Для повышения коррозионной устойчивости магния и его сплавов проводят лазерную и электролитно-плазменную обработку их поверхности, а также наносят покрытия на основе биосовместимых материалов. Для формирования органических покрытий на поверхности имплантата используются различные биополимеры, такие как полигликолевая кислота, полилактид, поликапролактон, хитозан, полидопамин и др. Биополимеры обладают хорошими механическими свойствами, сравнимыми с мягкими биологическими тканями, обеспечивают биосовместимость и контролируемую деградацию магниевых имплантатов. Кроме того, полимерные покрытия могут служить носителями для различных лекарственных препаратов и ингибиторов коррозии. Для повышения механических и антикоррозионных свойств биосовместимые полимеры могут дополнительно модифицироваться различными наноматериалами. Для этих целей целесообразно использовать галлуазитовые нанотрубки, которые могут быть загружены различными лекарственными формами и веществами, ингибирующими коррозию магния.

Цель данной работы состояла в получении и исследовании структуры и защитных свойств композиционного покрытия на сплаве магния WE43, состоящего из фосфатного слоя, а также полилактидного слоя, содержащего заполненные метионином галлуазитовые нанотрубки.

В исследовании использовали галлуазитовые нанотрубки (ГНТ), полученные из природной каолиновой глины (Sigma-Aldrich Chemical). Номинальный объем пор 1,26–1,34 мл/г, плотность 2,53 г/см³. ГНТ

были загружены алифатической серосодержащей α -аминокислотой метионином (MET) с чистотой $\geq 98,0\%$, выступающей в качестве ингибитора коррозии магниевых сплавов. Подложками служили образцы магниевого сплава WE43. Фосфатное конверсионное покрытие (CaP) наносилось в растворе следующего состава, моль/дм³: $H_3PO_4 - 0.2$; $Ca(NO_3)_2 - 0.2$; pH – 3 (доводился 1 M NaOH). Последующее нанесение полимерного покрытия в растворе 5 мас.% полилактида в хлороформе (PLA) или в суспензии на основе этого раствора, дополнительно содержащей 2 мас.% заполненных метионином ГНТ (PLA-ГНТ). Для оценки защитных свойств сформированных покрытий использовался метод линейной вольтамперометрии. Коррозионной средой служил раствор Хэнкса. На рисунке представлены микрофотографии полученных покрытий.

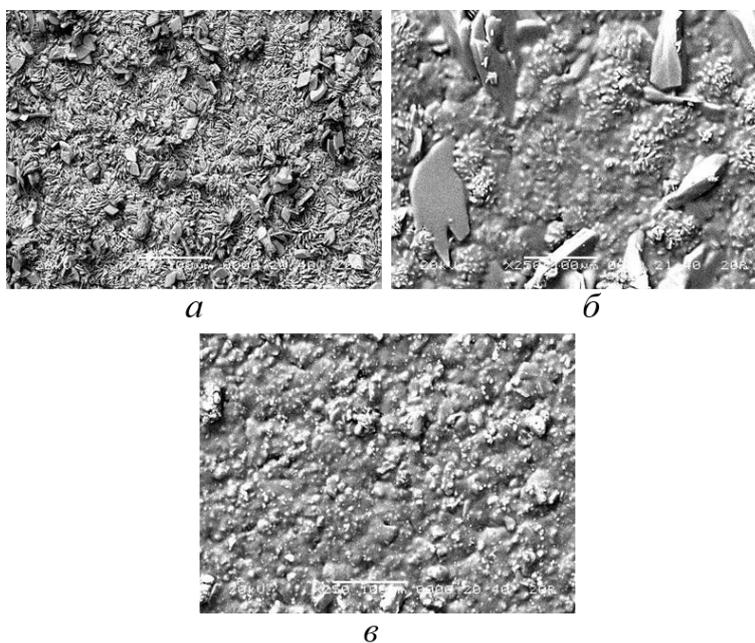


Рисунок – Микрофотографии поверхности сформированных покрытий CaP (а), PLA (б), PLA-ГНТ (в)

Фосфатирование образца магниевого сплава WE43 приводит к образованию на его поверхности малорастворимого плотного мелкозернистого покрытия, с ярко выраженной кристаллической структурой (рис. а). Кристаллы покрытия относительно однородны по размеру (5–20 мкм). Нанесение полилактида на поверхность фосфатированного образца приводит к формированию покрытия (CaP-PLA), шероховатость и морфология которого определяется микроструктурой фосфатного слоя (рис. б). Введение в состав для нанесения полилактида пустых, а также заполненных метионином нанотрубок галлуазита приводит к формированию плотных и шероховатых покрытий. В полученных покрытиях присутствуют агломераты частиц модифицирующей фазы (рисунок в), размерами от 1

до 20 мкм.

Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 составляет $1.66 \cdot 10^{-5}$ А/см². Покрытие СаР позволяет снизить скорость коррозии магниевого сплава WE43 в 5.25 раз. Последующее нанесение слоя полилактида способствует усилению защитных свойств покрытия СаР в 2.8 раз. Плотность тока коррозии образца с нанесенным покрытием PLA-ГНТ составляет $5.19 \cdot 10^{-7}$ А/см². При этом, загрузка нанотрубок галлузита метионином приводит к снижению скорости коррозии образца сплава WE43 до $2.77 \cdot 10^{-7}$ А/см². Это обусловлено ингибирующим действием метионина, высвобождающегося при контакте покрытия с коррозионной средой.

Проведенные исследования позволили установить, что использование в качестве наполнителя для полилактида загруженных метионином нанотрубок галлузита позволяет получать покрытия на основе биосовместимых полимеров с повышенными защитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kasach A. A. et al. Preparation of Chitosan–Graphite-Like Carbon-Nitride Biocoatings on AZ91 Magnesium Alloy // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2023. – Vol. 59. – №. 1. – P. 32–41.
2. Salawi A. Pharmaceutical Coating and Its Different Approaches, a Review // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – №. 16. – P. 3318.
3. Mohamed A., El-Aziz A. M., Breiting H. G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8 Ca alloy for orthopedic implant applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2019. – Vol. 7. – №. 2. – P. 249–257.

ИМПУЛЬСНОЕ АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

Анодно-оксидные покрытия на алюминии и его сплавах получили широкое распространение в промышленности, что связано с их разнообразием функционального применения, определяемого в основном особенностью механических, диэлектрических и физико-химических свойств полученных оксидных пленок. Процесс получения таких покрытий обычно проводят в стационарном режиме электролиза с применением раствора содержащем 180-200 г/дм³ серной кислоты, отличающийся дешевизной, а полученные оксидные пленки обладают хорошими эксплуатационными характеристиками. Однако, в настоящий момент времени актуальным остается вопрос модификации анодно-оксидных покрытий на алюминии и его сплавах с целью увеличения физико-химических и триботехнических свойств применяя различные режимы анодирования и составы электролитов. Одним из таких режимов является анодирование с использованием импульсной подачи тока (импульсное анодирование), которое можно охарактеризовать как комбинацию нормального и экстремального анодирования [1]. В результате такого анодного оксидирования возможно получение упорядоченного нанопористого анодного оксида алюминия со сложной внутренней структурой пор [2].

В настоящей работе исследовалось влияние импульсной токовой нагрузки на свойства получаемых анодно-оксидных покрытий на образцах из сплава алюминия АД31, который широко используется в автомобильной, авиационной, легкой и мебельной промышленности.

Процесс анодирования проводили в гальваностатическом режиме при импульсной и стационарной токовой нагрузке в электролите содержащем 180 г/дм³ серной кислоты. Режимы импульсного анодирования сплава алюминия АД31 представлены в таблице.

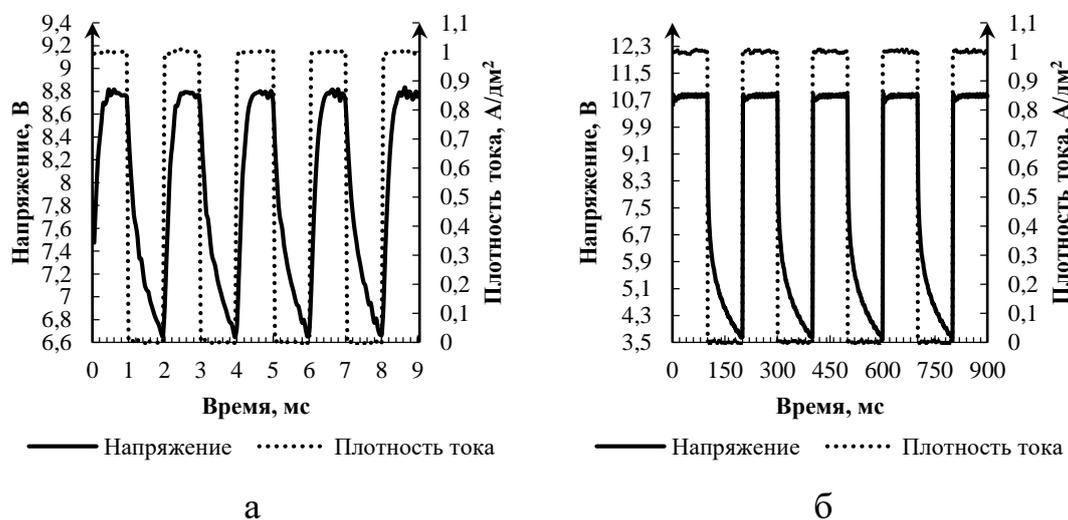
Таблица - Режимы импульсного анодирования сплава АД31

Соотношение импульса к паузе ($\tau_{и}:\tau_{п}$)	Длительность импульса тока, мс				D	S
	1	10	50	100		
1:1	1:1	10:10	50:50	100:100	0,5	2
2:1	1:0,5	10:5	50:25	100:50	0,667	1,5
5:1	1:0,2	10:2	50:10	100:20	0,833	1,2
10:1	1:0,1	10:1	50:5	100:10	0,909	1,1

Электролиз проводили при плотности тока 1 А/дм² и температуре

электролита 18-21°C. Длительность электролиза составляла 30 минут.

При проведении исследования процесса импульсного анодирования сплава алюминия АД31 получены осциллограммы тока и напряжения, представленные на рисунке 1.



Продолжительность импульса анодного тока, мс: а – 1; б – 100.

Рисунок – Осциллограммы тока и напряжения процесса анодирования сплава АД31 в сернокислом электролите при скважности 2

При скважности импульсов, равной 2, значение амплитуды напряжения процесса возрастает от 8,8 до 10,7 В с увеличением длительности анодного импульса от 1 до 100 мс, что может указывать на инерционность процесса роста пленки (рисунок 1). При коротких импульсах тока образуется тонкий барьерный слой оксида, а роста оксидной пористой части пленки почти не происходит. За время релаксации в течение бестоковой паузы часть оксида взаимодействует с электролитом, толщина пленки на локальных участках снижается. При подаче следующего импульса процесс образования оксида повторяется, напряжение при этом возрастает до квазистационарного значения и устанавливается вне зависимости от длительности паузы в течение 0,3-0,4 мс.

При проведении исследований процесса импульсного анодирования сплава алюминия АД31 определено влияние скважности и длительностей гальваностатических импульсов на защитные, электроизоляционные и другие свойства анодно-оксидных покрытий.

Защитная способность оксидных пленок в большинстве случаев не зависит от толщины пленки и изменяется в пределах от 6,67 до 12,84 минут, что в несколько раз превышает рекомендуемые показатели для аналогичных покрытий, осажденных из сернокислых электролитов. При длительности импульса 10 мс происходит формирование плотных

и равномерных слоев анодного оксида. Увеличение длительности импульса более 10 мс приводит к разрыхлению пленки, вследствие локального разогрева поверхности и интенсификации точечных химических реакций оксида с электролитом.

Введение 5-20 г/л щавелевой кислоты в сернокислый электролит способствует повышению коррозионной стойкости образцов в 1,5-2 раза по сравнению с однокомпонентным электролитом практически во всех режимах электролиза. Толщина формируемого оксида при этом изменяется незначительно, в ряде случаев, наблюдается формирование более плотных и тонких слоев вследствие ингибирующего действия органических веществ на процесс растворения формируемого оксида.

Таким образом, использование импульсного режима анодирования позволяет повысить электроизоляционные и защитные свойства анодных покрытий на поверхности сплава алюминия АД31 до 30% и более по сравнению со стационарным режимом электролиза. Наиболее высокие значения указанных показателей соответствуют импульсному режиму с длительностью импульсов 10 мс и скважностью процесса 1.1. При добавлении в сернокислый электролит органических добавок происходит формирование анодных покрытий с более высокими защитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

Захаров, Я. А. Морфология анодного оксида алюминия и методы ее модификации / Я. А. Захаров, А. Н. Плиговка, А. А. Позняк // НАН Беларуси. Порошковая металлургия. Физико-химические исследования материалов. – 2021. – № 43. – С.106-115.

2. Медведева, Н. В. Модулирование пор анодного оксида алюминия в процессе его получения для формирования фотонных кристаллов / Н. В. Медведева // Вестник БГУИР. Электронные системы и технологии. – 2021. – С.216-218.

В. С. Виленчиц, А. В. Тарасевич,
В. Г. Матыс, И. М. Жарский
БГТУ, г. Минск, РБ

ПОЛУЧЕНИЕ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КИСЛЫХ ВАНАДАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Цель работы – разработать новые методы пассивации гальванически оцинкованной стали, не наносящие вреда окружающей среде.

Обычно для пассивации оцинкованной стали применяют растворы, содержащие соединения хрома, в частности хроматы, которые являются токсичными. Международные стандарты на финишные покрытия деталей, используемых в продукции машиностроения и электроники, ограничивают содержание хроматов в покрытиях. Поэтому актуальной является задача разработки методов пассивации оцинкованной стали без использования соединений хрома.

Ванадаты обладают окислительными свойствами и могут являться ингибиторами коррозии. Они использовались в растворах для пассивации оцинкованной стали [1, 2]. Для повышения защитных свойств бесхроматных конверсионных покрытий их пропитывают в растворах органических или неорганических полимерных соединений – силеров. В качестве силеров могут использоваться кремнийорганические соединения, чаще всего в щелочной среде [3, 4]. В щелочной среде конверсия цинка в оксидные соединения должна происходить хуже, чем в кислой.

В данной работе пассивацию цинка проводили в кислых растворах, содержащих ванадат аммония и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Поскольку ТЭОС в воде растворим плохо предварительно проводили его кислотный гидролиз с добавлением изопропилового спирта в соответствии с [5]. В результате гидролиза в течение 5 ч при 40°C происходили процессы поликонденсации. Полученный после гидролиза раствор с продуктами поликонденсации ТЭОС добавляли в раствор пассивации. Состав растворов пассивации представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав раствора пассивации

Компонент	Содержание в растворе, г/л
NH ₄ VO ₃	5
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	38
HNO ₃	6,1
Si(OC ₂ H ₅) ₄ (тетраэтоксисилан)	18,7
C ₃ H ₈ OH (изопропиловый спирт)	21,5

Содержание азотной кислоты, ТЭОС и изопропилового спирта пересчитано на конечный раствор пассивации. При гидролизе содержание этих компонентов выбиралось в соответствии с работой [5]. Водородный показатель раствора пассивации составлял 2,2.

Гальванические цинковые покрытия осаждали на образцы стали ст3 из слабокислого аммиакатного электролита цинкования с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока 2 А/дм² в течение 21 мин (толщина покрытия – 12 мкм). Пассивацию оцинкованных образцов проводили погружением их в раствор пассивации на время 1 мин. Испытания защитных свойств покрытий проводились выдержкой в 3 %-ном растворе NaCl. Время выдержки составляло 7 суток. В качестве показателей коррозии использовали степень коррозии поверхности (*G*, %), а также скорость коррозии (*K*, г/(м²*сут)), которую определяли по содержанию цинка в растворе. Содержание цинка определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 3 параллельных опыта.

Для сравнения защитных свойств конверсионных покрытий проводилось также получение конверсионных покрытий в классических растворах пассивации на основе шестивалентного хрома и в растворе трехвалентного хрома (композиция Passigal H). Пассивация в растворе шестивалентного хрома или хроматирование проводилось из раствора состава 200 г/л K₂Cr₂O₇ + 10 г/л H₂SO₄, время пассивации – 15 с. Пассивация в растворе на основе трехвалентного хрома или хромитирование проводилась по содержанию концентрата Passigal H 80 мл/л и времени пассивации 60 с.

Результаты определения показателей коррозии *G* и *K* для конверсионных покрытий, полученных в исследуемом растворе пассивации, и в растворах хроматирования и хромитирования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Усредненные результаты определения показателей коррозии.

Вид пассивации	G, %	K, г/(м ² *сут)
бесхромовая (NH ₄ VO ₃ + ТЭОС)	39,3	0,401
хроматная (K ₂ Cr ₂ O ₇)	25,6	0,142
хромитная (Passigal H)	41,0	0,388

Можно видеть, что наименьшие показатели коррозии отмечались у хроматированных образцов, что указывает на высокие защитные свойства хроматной пассивации. Показатели коррозии образцов с конверсионными покрытиями полученными из исследуемого бесхромового ванадатсодержащего раствора пассивации с добавлением продуктов гидролиза ТЭОС, сравнимы с показателями коррозии образцов пассивированных в коммерческом растворе пассивации на основе трехвалентного хрома Passigal H.

ЛИТЕРАТУРА

1. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 2. – P. 503–507.
2. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов Zn²⁺ и Fe²⁺ / Вейсага Г. [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2018. – № 1 (205). – С. 104–113.
3. Song, Y. K. Development of a Molybdate-Phosphate-Silane-Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel / Y. K. Song, F. Mansfeld // Corrosion Science. – 2006. – Vol. 48, № 1. – P. 154–164.
4. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных из молибдат- и ванадатсодержащих растворов с добавками тетраэтоксисилана, на гальванически оцинкованной стали / Н. Л. Коцур [и др.] // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 21–23 марта 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 80–84.
5. Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана / Е. А. Тарасенко [и др.] // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 9. – С. 1357–1361.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВА НИ- КЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

Сплавы Fe-Ni нашли свое применение в электронной промышленности, для записи и хранения информации в компьютерах и других областях техники благодаря своим ценным магнитным свойствам. Особенно актуальным является применение сплава в качестве альтернативы никеля при производстве алмазного инструмента гальваническим способом. Это позволяет многократно интенсифицировать процесс производства вследствие применения более высоких плотностей тока.

Замена никелевого покрытия на сплав Fe-Ni позволяет значительно удешевить процесс получения коррозионно-стойких покрытий с отличными физико-механическими свойствами. При этом содержание железа в сплаве должно быть менее 40%. Физические и химические свойства сплавов Fe-Ni определяются рядом факторов, включающих металлургическую структуру и состав сплава. Однако получение сплавов Fe-Ni осложнено аномальным соосаждением.

Применение нестационарных токовых нагрузок (периодический, импульсный, реверсный ток) в практике электроосаждения гальванических покрытий позволяет существенно увеличить число переменных факторов при ведении гальванических процессов и тем самым расширить возможности управления свойствами получаемых покрытий.

Это позволяет целенаправленно влиять на морфологию поверхности, изменяя соотношение компонентов при сплавообразовании и осаждении индивидуальных металлов в более широких пределах по сравнению с классической гальванотехникой, где количественное соотношение металлов, в основном, регулируется путем изменения концентрации исходных солей и плотностью тока.

Кроме того, применение нестационарных режимов получения гальванических покрытий позволяет если не исключить использование поверхностно-активных веществ, то несколько уменьшить их содержание в растворе, поскольку импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока.

Для осаждения сплава использовался сульфатный электролит.

Данные хронопотенциометрии показали, что при увеличении плотности тока в импульсе с от 10 до 30 А/дм² при постоянном времени

импульса 50 мс и времени паузы 20 мс происходит сдвиг потенциала в более электроотрицательную сторону. Это способствует совместному и равномерному осаждению железа и никеля на катоде, почти пропорциональному в процентном соотношении.

Однако, парциальный ток осаждения железа возрастает в большей степени, чем парциальный ток осаждения никеля. Это сопровождается осаждением на катоде сплава с возрастающим содержанием железа, так как скорость процесса разряда катионов никеля может достигать предельного значения и оставаться постоянной.

С ростом амплитуды прямого импульса повышается скорость образования кристаллических зародышей и соответственно скорость роста кристаллов. При возрастании плотности тока до 30 А/дм² наблюдается увеличение выхода по току сплава до 87%.

Уменьшение длительности импульса, приближает фронт диффузии к поверхности катода и быстрее происходит выравнивание концентрации разряжающихся ионов. Это означает, что с увеличением времени импульса содержание никеля в сплаве уменьшается. Установлено, что с ростом времени импульса наблюдается существенное увеличение выхода по току сплава с 20 до почти 90% при паузе в 2 мс.

Состав и свойства сплава существенным образом зависит от параметров электролиза. Так, например твердость покрытий увеличивается с ростом плотности тока в импульсе. Кроме того, на рост твердости покрытия оказывает влияние длительность времени паузы. Это может быть обусловлено образованием большего количества новых кристаллических зародышей на поверхности катода. Если же увеличивать время импульса, то это приводит к уменьшению твердости. Все эти факторы в первую очередь связаны с кинетикой катодного процесса электрокристаллизации и составом получаемого сплава.

Выход по току, также как и состав сплава, является функцией применяемых технологических параметров. Установлено, что он увеличивается с ростом времени катодного импульса. Аналогично на выход по току влияет и увеличение времени паузы. При этом улучшается внешний вид покрытия.

Анализируя внешний вид полученных покрытий и условия их осаждения, можно сделать следующие выводы: с ростом катодного тока наблюдается ухудшение качества покрытия и уменьшение блеска. Аналогичные результаты наблюдаются с уменьшением времени паузы. Проведение электролиза при плотности тока 5 А/дм² и времени паузы 1 мс приводит к получению зеркально-блестящих осадков; изменяя время импульса, можно регулировать содержание никеля в сплаве в широком интервале.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИМПУЛЬСНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЬ - АЛМАЗ- НЫХ ПОКРЫТИЙ

Электрохимический метод изготовления алмазного шлифовального и режущего инструмента обладает рядом преимуществ. Достоинствами инструмента полученного гальваническим способом являются: плотная упаковка зерен на поверхности заготовки и, как следствие, высокие режущие свойства; возможность изготовления достаточно мелких форм инструмента для супертонкой работы; возможность изготовления сложной формы.

Технология нанесения алмазного слоя состоит из двух основных стадий: закрепления алмазных частиц на поверхности и их наращивание на необходимую высоту. Наиболее медленной является последняя стадия, где происходит наращивание алмазного слоя на 70–90% высоты.

Лучшим цементом частиц алмаза является никель. Усилие отрыва алмазных зерен от никеля в 1,5–2,0 раза больше, чем от меди или от хрома. Для создания инструмента используются синтетические алмазы зернистостью по от 28/20 до 1000/800 мкм. Толщина слоя закрепляющего металла – от десятков до сотен микрометров, длительность гальванических операций – до нескольких десятков часов. Особенно критичным становится временной фактор при использовании алмазов большой зернистости.

Нанесение никелевых покрытий с такой толщиной более 50 мкм сопряжено с рядом трудностей: образованием дендритов, значительной продолжительностью процесса, неравномерностью толщины покрытия на изделиях сложной конфигурации.

Значительное улучшение качества осадков и ускорение процесса осаждения многих металлов достигается при электролизе импульсным или реверсным током.

Целью данной работы является отработка технологических параметров нанесения толстых блестящих слоев никеля из электролита Уоттса с использованием режима импульсного и реверсного электролиза.

Установлено, что применение импульсного электролиза с длительностью импульсов 1–10 мс и паузой 1–5 мс позволяет получать

блестящие покрытия в интервале плотностей тока 10–40 А/дм².

Покрyтия с наименьшей твердостью получаютcя при использовании времени паузы 5 мс. При более коротких и более длинных временах паузы твердость покрyтия возрастала как при плотности тока 30, так и при 40 А/дм². Это может быть связано с более упорядоченной структурой осадка полученного при таких режимах электролиза.

Следует отметить, что электролит никелирования вообще не содержит блескообразующих добавок. Таким образом, импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока. Кроме того, покрyтия, полученные на импульсном токе, обладают более высокой твердостью, чем покрyтия, полученные на постоянном токе.

Известно, что электролиты никелирования обладают низкой рассеивающей способностью. Поэтому, при осаждении толстых покрyтий, в особенности на мелкие детали, возможно образование дендритов. Поэтому для получения качественных покрyтий большой толщины на мелком стоматологическом инструменте (сверла с площадью поверхности 0.25 см²), отработывались параметры реверсного электролиза. Установлено, что блестящие покрyтия при отсутствии дендритообразования на острых кромках инструмента получаютcя в интервале плотности тока катодно-анодного периода от 20 до 50 А/дм² при отношении $\tau_k : \tau_a$ как 2:1.

Такие режимы электролиза в лабораторных условиях позволял получать блестящее покрyтие с почти зеркальным блеском.

Проведение процесса нанесения никель-алмазного покрyтия с использованием разработанных режимов позволит получать равномерные по толщине покрyтия никелем на деталях сложной конфигурации, а также толстослойные покрyтия с хорошим внешним видом без использования дополнительных выравнивающих добавок. Это дает возможность использовать более простой состав электролита, отпадает необходимость в проведении периодических корректировок по органическим добавкам.

УДК 544.654

О.А. Маляревич, В.В. Яскельчик, Н.В. Гвоздева, А.А. Черник
БГТУ, г. Минск, РБ

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ МЕДИ

Основными потребителями металлических порошков являются порошковая металлургия, производство аккумуляторов, лакокрасочная и химическая промышленность гидроэлектрометаллургия. Электрохимический метод получения порошков позволяет варьировать дисперсность, насыпную плотность, скорость получения порошков.

Объектами исследований в данной работе являлись электролитические порошки меди, сформированные на металлической поверхности под действием ультразвукового поля и без него.

Для получения порошков меди исследовался электролит содержащий 20 – 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 130 г/л H_2SO_4 . Электролиз проводился как в стационарном режиме, так и с использованием ультразвукового поля.

Изучены характеристики и свойства порошков меди, а также составы и режимы работы электролитов для их получения.

Установлено, что вследствие снижения диффузионных ограничений при повышении концентрации Cu^{2+} наблюдалось увеличение плотностей токов диффузии с 0,35 до 2,5 А/дм². При этом снижение диффузионных ограничений оказывает влияние на морфологию и размер порошков меди.

Установлено, что выход по току порошков меди увеличивается с 53 до 89% с ростом концентрации ионов меди в электролите с 20 до 60 г/л. Рост плотности тока с 14 до 25 А/дм² приводит к увеличению выхода по току на 8-10%.

Изучены свойства и размеры медных порошков в зависимости от условий их получения. Также получены микрофотографии и спектры энергодисперсионного рентгеновского рассеяния порошков меди. Методом электронной микроскопии установлено, что при плотности тока 14-25 А/дм² и концентрации Cu^{2+} 40 г/л получают порошки меди с размерами частиц от 0,2 до 1,4 мкм. Увеличение плотности тока приводит к уменьшению размеров частиц порошка меди.

Установлено, что применение ультразвукового воздействия при получении медных порошков позволяет существенно интенсифицировать процесс при понижении исходной концентрации электролита и увеличить выход по току до 80,5–88,9% при плотности тока до 30 А/дм² и концентрации ионов меди 20 г/дм³. Высокая поляризация в данном

случае способствует получению мелкозернистых порошков, а в сочетании с кавитационными гидроударами в ультразвуковом поле, которые отрывают частички порошка меди от поверхности электрода, обеспечивает получение частиц меди со сглаженными гранями.

УДК 666.638

А.В. Бука, Е.М. Дятлова, Р.Ю. Попов,
Н.Н. Гундилович, А.А. Шевченко
БГТУ, г. Минск, РБ

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ПА ГРУППЫ

Целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств керамических материалов на основе модифицированного манганита лантана (ионы-модификаторы – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), установление зависимостей свойств от вида и содержания иона-модификатора.

Для получения опытных образцов выбраны следующие материалы квалификации «ХЧ»: оксид марганца (III), оксид лантана, оксиды элементов ПА-группы. Исходные компоненты перемешивались в стехиометричном соотношении в бисерной мельнице, затем формовались с помощью метода полусухого прессования гидравлического пресса, давление прессования составляет 30–50 МПа, формование осуществлялось двухстадийным методом, чтобы не допустить «запрессовки» воздуха. Полученные образцы подвергались термообработке при температуре 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Опытные образцы подвергались механической обработке для удаления «заусениц».

На рисунке 1 изображены графические зависимости водопоглощения от вида и содержания иона-модификатора. На рисунке 2 изображены графические зависимости открытой пористости от вида и содержания ионов-модификаторов.

На рисунке 3 изображены графические зависимости кажущейся плотности от вида и содержания ионов-модификаторов.

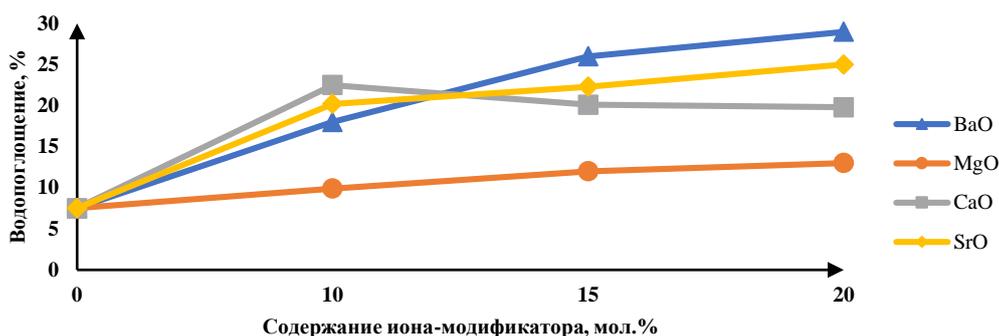


Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения от вида и содержания иона-модификатора

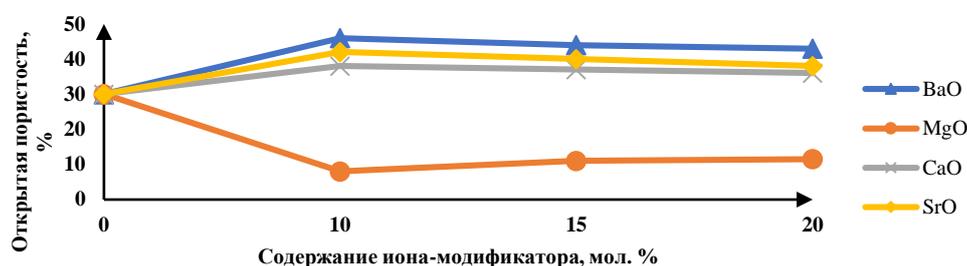


Рисунок 2 – Зависимость открытой пористости от вида и содержания иона-модификатора

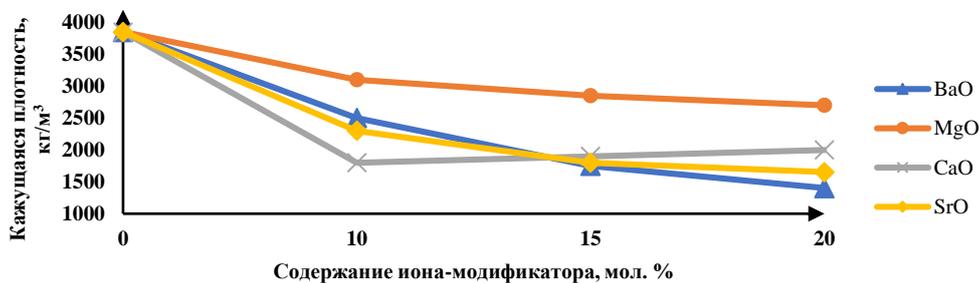


Рисунок 3 – Зависимость кажущейся плотности от вида и содержания иона-модификатора

Как видно из рисунков с увеличением ионного радиуса модификатора растет открытая пористость материала, вероятно это связано с тем, что ионы стронция и бария являются более тугоплавкими и не могут образовать расплав, который заполнил бы поровое пространство, а также с тем что элементы не являются термоинертными и тем самым претерпевают значительные изменения в структуре и в свойствах конечных материалов. Наиболее положительное влияние на степень спекания оказывают элементы с меньшим ионным радиусом, такие как магний и кальций, так как являются более стабильными.

УДК 621.357

А.В. Скляренко, генеральный директор

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ГАЛЬВАНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДИТЕЛЯ «СОНИС ГРУП»

Всё больше российских специалистов-гальванотехников приходит к пониманию того, что только на основе внедрения современных технологических процессов возможно существенное повышение эффективности и, соответственно, конкурентоспособности химико-гальванических производств. Благодаря разработкам ООО «Сонис групп» собственных технологий, отечественные предприятия фактически получили возможность применять в своей производственной практике продукты и техпроцессы высокого мирового уровня.

ООО «Сонис групп» почти 20 лет являлся импортером технологий для химико-гальванических производств, в частности блескообразующих добавок для цинкования.

С 2018 года ООО «Сонис групп» начало производство собственных препаратов. Для предприятий, специализирующихся на нанесении гальванических и прочих покрытий, ООО «Сонис групп» поставляет продукты собственного производства: блескообразующие и другие добавки для цинкования, меднения; составы для пассивации цинковых гальванопокрытий на основе трёхвалентного хрома; технические моющие средства для обезжиривания металлов всех видов и химические композиции для холодного чернения стали, алюминия и цинка.

Использование современных технологий не только поднимает конкурентоспособность продукции предприятия, но и может дать экономический эффект.

В настоящее время более 300 предприятий в России пользуются производимыми нами добавками!

Ни для кого не секрет, что подготовка поверхности является залогом получения качественного гальванического покрытия.

Мы производим технические моющие средства (ТМС) марки «Чистал». Это однокомпонентные составы, которые нужно только смешать с водой. Они предназначены для обезжиривания:

- всех марок металлов и сплавов;
- химическим, электрохимическим методами и при помощи ультразвука;
- окунанием или распылением.

ООО «Сонис групп» предлагает добавки для хлорамонийного, калийхлоридного электролитов собственного производства, которые по

своим характеристикам не уступают лучшим мировым аналогам.

Основные достоинства процессов «Алсид» и «Алсид К»:

- пластичные покрытия с зеркальным блеском получаются в широком диапазоне температур: от 18 °С до экстремально высоких температур – более 50 °С, точка помутнения электролита > 65 °С
- высокоскоростной процесс может успешно вестись при повышенных плотностях тока – до 5,5 А/дм² и выше, без пригаров
- возможность получать покрытия до 25 мкм и выше без отшелушивания покрытия в местах его утолщений на выступающих частях деталей
- электроосаждение сопровождается минимальным пенообразованием, что позволяет осуществлять как воздушное, так и механическое перемешивание раствора
- покрытия отлично поддаются хромированию, обладают превосходным блеском во всём диапазоне плотностей тока
- электролит устойчив к загрязнениям ванны железом!

Для щелочного цинкования предлагается добавка «Алцинк».

Отличная рассеивающая и кроющая способность – особенно эффективно применять для покрытия сложно профилированных деталей;

- качественные высокоблестящие цинковые покрытия получаются в широком диапазоне: температур – от 8 до 52 °С, концентраций Zn^{+2} – от 5,5 до 26 г/л, и рабочих плотностей тока – от 0,5 до > 8,5 А/дм² (без пригаров на выступающих частях);
- исключительно высокая пластичность покрытий позволяет доводить их толщину до 30 мкм и более, покрытия устойчивы по отношению к механическим деформациям – к ударным нагрузкам, развальцовкам, изгибам и т. д.
- превосходная устойчивость электролита к загрязнениям;
- покрытия отлично поддаются хромированию и другим видам обработки после цинкования
- возможно нанесение блестящих, качественных цинковых покрытий на чугун и трудно поддающиеся цинкованию стали

Пассивация цинковых покрытий

Так же, как и другие поставщики блескообразующих добавок, ООО «Сонис групп» предлагает пассивацию на основе трехвалентного хрома «Хромитал».

❖ В результате применения композиции «ХРОМИТАЛ» получают эстетически привлекательные голубые хромитные пленки на цинковых покрытиях, получаемых в различных электролитах: цинкатоных, хлоридных, цианидных.

- ❖ Низкая концентрация.
- ❖ Однокомпонентная система, пассивирование осуществляется простым погружением деталей в водный раствор композиции.
- ❖ Коррозионная стойкость в солевом тумане от 48 до 120 и более часов до «белой коррозии».
- ❖ Очистка промывных сточных вод упрощается, т.к. в их составе ионы Cr^{6+} отсутствуют.
- ❖ Покрытие является термостойким (до 150 °С).

Таблица

	«Хромитал 48»	«Хромитал 72»	«Хромитал 120»
Концентрация	20 мл/л	30 мл/л	50 мл/л
Температура	18 – 30 °С	18 – 30 °С	18 - 30 °С
pH	1,8–2,0	1,8–2,0	1,8–2,2
Время	20–60 с	20–60 с	20–60 с
Цвет плёнки	бесцветно-голубая	светло-голубая	светло-голубая
Коррозионная стойкость*	≥ 48 час	≥ 72 час	≥ 120 час
Расход на 1 кв. м.	8 - 10 мл.	12 - 15 мл.	22 - 25 мл.

* Коррозионная стойкость в камере нейтрального 5 %-ного соляного тумана, определенная по ГОСТ 9.308-85

18 лет наша фирма занималась внедрением процесса холодного чернения стали «Инста блэк 333» и приобрела в этом огромный опыт. В результате десятки предприятий работают с этим процессом.

Сейчас мы создали и производим собственный препарат для холодно чернения стали «Черхол».

Простым окунанием изделий в химически малоагрессивные растворы на их поверхности формируют чёрные химические конверсионные покрытия, которые по декоративности (глубоконасыщенный чёрный цвет) и коррозионной стойкости не уступают покрытиям, получаемым при горячем щелочном оксидировании. Легко реализуемая бесштоковая технология – линии холодного чернения могут устанавливаться практически в любом месте, например, в металлообрабатывающем цехе, и потому часто рекомендуются тем, у кого нет гальваники.

В зависимости от марки стали, состояния поверхности и от того, применяют ли струйно-абразивную очистку поверхности или нет, число операций при холодном чернении и, соответственно, количество ванн в линии может колебаться от 5 до 9.

Конечной стадией холодного чернения является пропитка в гидрофобизирующем пленкообразующем ингибированном составе для

наполнения и консервации – «Алтек»». Антикор «Алтек» – широко используются предприятиями не только для холодного чернения, но и для защиты от коррозии «голого металла» при хранении деталей на складе и при межоперационном хранении, при наполнении фосфатных и прочих конверсионных покрытий.

За последние годы успешно внедрены в практику отечественных предприятий процесс бесцианистого щелочного меднения «БЦМ» – прекрасная альтернатива цианистому и пирофосфатному меднению.

Предприятию не нужно приобретать никаких химикатов – все необходимые для электроосаждения вещества содержатся в трех фирменных жидких добавках. Медь поступает в электролит за счет растворения медных анодов. Корректировка очень проста - только одна жидкая расходуемая добавка. На подвесках и в барабанах медь можно осаждать непосредственно на сталь, медь, латунь, алюминий (после цинкатной обработки), цинковые сплавы (ЦАМ), химникель и др.

Также мы производим и поставляем препараты для фосфатирования. «Алфос-1» - концентрат на основе фосфата щелочного металла и «Алфос-2» - для получения цинк-фосфатных покрытий.

Мы поставляем добавки собственного производства для химического никелирования «ХНС», добавки для блестящего сернокислого меднения и блестящего никелирования (производство Китай)

В заключении хотелось бы сказать, что опытные специалисты-консультанты ООО «Сонис групп» готовы оказать и ежедневно оказывают всестороннюю помощь цеховым технологам в освоении новых техпроцессов.

Вся продукция имеет Сертификат Государственной Регистрации, ТУ и Паспорта безопасности. ООО «Сонис групп» может бесплатно предоставить образцы препаратов для тестирования.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОДГОТОВКЕ ПОВЕРХНОСТИ

Компания «Химметаллтрейд» предлагает самые современные технологии от европейских производителей «Marpol-Rischem» (Польша) и «RIAG» (Швейцария). А современные технологии и отличный сервис – залог успеха для наших клиентов!

Технологии обработки поверхности металлов

Перечень продуктов компаний Marpol и RIAG для гальваники предназначен для всех отраслей промышленности, таких как автомобильная, авиационная, строительная, метизная, производство мебели и сантехнического оборудования, а также многих других. Мы предлагаем материалы для каждой стадии процесса, фактически предоставляя полный спектр продуктов, начиная от предварительной подготовки и заканчивая наполнителями (силерами).

Предварительная подготовка

Современные процессы осаждения покрытий начинаются с эффективной очистки и предварительной подготовки поверхности. Мы предлагаем продукты для химической и электрохимической очистки, подходящие для обработки поверхности всех металлов и всех процессов.

Коррозионностойкие покрытия

В области коррозионностойких покрытий мы предлагаем процессы электролитического осаждения цинка и сплавов цинка. Перечень продуктов включает все типы добавок для осаждения цинковых покрытий, сплавов цинк-никель, процессы постобработки цинка (без Cr (VI)), пропиток (силлеров), финишных покрытий, обеспечивающих заданные коэффициенты трения.

Электроосаждение цинковых покрытий

Среди технологий для электролитического осаждения цинковых покрытий наиболее распространены слабокислые хлоридные и щелочные бесцианистые электролиты, применяемые для покрытия на подвесках и в барабанах.

ZINKSTAR 6000 – высоконцентрированные добавки для слабокислого электролита цинкования, обеспечивают осаждение

высокоблестящих покрытий с высокой кроющей и рассеивающей способностью. Обеспечивают работоспособность ванны при температурах до 50 °С.

ZINKSTAR 5000 – высокоэффективный и экономичный процесс слабокислого цинкования на основе водорастворимых (!) добавок.

ALKATEQ – высокоэффективный и экологически безопасный процесс щелочного цинкования. Характеризуется высокой продуктивностью и превосходным распределением толщины в полном интервале плотностей тока. Устойчив к загрязнениям, возникшим вследствие недостаточной предварительной обработки поверхности.

Процессы для нанесения покрытий сплавом цинк-никель

Процесс нанесения сплавом Zn-Ni обладает высокой эффективностью и простотой в обслуживании и обеспечивает получение покрытий с отличной степенью защиты от коррозии.

Пассивации цинковых покрытий

Пассивация обеспечивает коррозионную стойкость получаемого покрытия. Пассивации компании Magrol обеспечивают отличную защиту от коррозии, декоративный внешний вид и экологичность покрытия.

BLUPASS FOC – тонкослойная бесцветно-голубая пассивация на основе Cr (III), обеспечивает получение покрытий с превосходным блеском и сине-серебристым оттенком, с коррозионной стойкостью до 40 часов в камере соляного тумана.

BLUPASS FTA – тонкослойная бесцветно-голубая пассивация на основе Cr (III) с кобальтом, предназначенная для всех цинковых покрытий. Придает деталям превосходный блеск и оттенок покрытий, с коррозионной стойкостью более 40 часов в камере соляного тумана.

TRISTAR FA – технологически продвинутая пассивация на основе Cr (III). В зависимости от температуры и концентрации образует толстослойные покрытия с превосходной коррозионной стойкостью до 320 часов в камере соляного тумана.

TRISTAR YELL EKO – экологически безопасная желтая (радужная) пассивация цинка, основанная на соединениях Cr (III), обеспечивающая получение покрытий с отличным внешним видом и превосходной коррозионной стойкостью (сравнимой с хроматированием на основе Cr (VI)).

TRISTAR B EKO – черная пассивация на основе Cr (III). Обеспечивает получение покрытий, обладающих глубоким черным цветом.

Пропитки (силеры) цинковых покрытий

Пропитки для цинковых покрытий обеспечивают отличную защиту от коррозии.

TOPCOAT SI 30 – однокомпонентный лак на основе силикатов, предназначенный для пропитки после процесса пассивации. Обеспечивает высокую коррозионную стойкость и хорошие скользящие свойства.

TOPCOAT GL – специальная пропитка, которая обеспечивает получение покрытий с оптимальными скользящими свойствами (0,08-0,14).

TOPCOAT BLACK – пропитка, предназначенная для обработки цинковых покрытий после процесса черной пассивации. Обеспечивает высокую коррозионную стойкость и прекрасный черный цвет покрытий.

Декоративные покрытия

Компания RIAG предлагает широкий выбор декоративных покрытий – меднение (кислое и щелочное), никелирование (блестящее, полублестящее и велюровое) и хромирование.

RIAG CU 385 – процесс щелочного бесцианистого меднения. Позволяет наносить покрытие непосредственно на сталь и другие материалы. Обеспечивает получение мелкозернистого, пластичного, гладкого и блестящего покрытия.

RIAG CU 375 – процесс кислого блестящего меднения позволяет получать яркие блестящие покрытия для декоративного и функционального применения толщиной от 1 до 200 мкм. Покрытие характеризуется низким напряжением, пластичностью и высокой выравнивающей способностью.

RIAG NI 110 – процесс блестящего никелирования с высокой выравнивающей способностью.

RIAG NI 140 – процесс полублестящего никелирования (без сульфатов). Получаемые покрытия характеризуются высокой коррозионной стойкостью, активностью и пластичностью. Меняя количество блескообразователя можно регулировать степень блеска покрытия.

RIAG CR 321 – процесс декоративного хромирования на основе Cr (VI). Обеспечивает возможность обработки при более низких концентрациях хромовой кислоты, превосходную кроющую способность и повышенную глубину проникновения при низком расходе добавок.

Износостойкие покрытия

RIAG предлагает технологии износостойкого хромирования и химического никелирования. Технология RIAG Cr 330 обеспечивает

идеальную поверхность, отличную твердость, высокую износостойкость и меньший коэффициент трения хромового покрытия.

RIAG CR 330 – жидкий катализатор для процесса твердого хромирования. Позволяет осаждать хром со скоростью 1 мкм/мин. Получаемые покрытия характеризуются равномерностью, высокой твердостью и износостойкостью.

RIAG CR 320 TENSIDE – брызгоподаватель для процесса хромирования, значительно снижает образование аэрозоля и распыления тумана хромовой кислоты, уменьшает поверхностное натяжение электролита. Не содержит в составе PFOS и PFOA.

DURNI-COAT – химическое никелирование. Это химические покрытия из сплава никеля и фосфора. Состав электролита и его рабочие параметры определяют содержание фосфора в покрытиях DNC, которое может составлять от 1 до 14%. Содержание фосфора в покрытии оказывает решающее влияние на многие функциональные свойства и может изменяться в соответствии с конкретными потребностями.

ООО «Химметаллтрейд»: Задаем промышленные стандарты!
Мы предлагаем своим клиентам такие решения, которые лучше всего будут соответствовать его потребностям и нуждам.

 ХИМЕТАЛЛТРЕЙД

официальный представитель компаний

 marpol-rischem

 riag

excellence in plating solutions

на территории Республики Беларусь



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

www.импекс.рус
www.marpol-rischem.com

тел.: +375 17 361 85 85
e-mail: stalhim@stalhim.by
г. Минск, ул. Гурского, д. 37, пом. 3Н

ОБЕЗЖИРИВАНИЕ	
CLEENAX – химическое	Химическое обезжиривание погружением в ванны , ультразвуковых ваннах, обезжиривание с помощью распылителя, кислотное химическое обезжиривание
CLEENAX E – электрохимическое	Электрохимическое обезжиривание в ваннах
Наша компания предлагает широкий ассортимент различных эмульгаторов и деэмульгаторов. Продукция поступает к заказчику в виде готовых к работе солей или в жидком состоянии.	
ТРАВЛЕНИЕ	
MORACID	Применение ингибитора: травление на основе соляной кислоты, травление на основе серной кислоты, травление на основе неорганических/органических кислотных смесей
ДЕКАПИРОВАНИЕ / АКТИВАЦИЯ / ОСВЕТЛЕНИЕ	
RISALT 369 (активация)	Продукт широкой сферы применения – от глубокого травления до «деликатной» активации поверхности перед меднением, никелированием или хромированием
RIAG ACT 655	Многофункциональный сухой препарат . Используется для травления, нейтрализации и активации металлов, таких как железо, сталь, латунь, медь, никель, алюминий, а также цинковое литье
ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ	
ZINKAT 10	Процесс бесцианистого цинкования алюминия и алюминиевых сплавов перед последующей гальванической обработкой. Покрытие подходит для процессов никелирования, химического никелирования и обработки в техническом хроме
RIAG AIX 651 / RIAG AIX 652	Высококонцентрированный жидкий щелочной продукт, не содержащей цианидов и предназначен для цинкатной обработки алюминия
СЛАБОКИСЛОЕ ЦИНКОВАНИЕ (БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ)	
ZINKSTAR 6000	Высококонцентрированные добавки с низким расходом менее 1 л на 10 кА/час, позволяют работать до 50 °С
ZINKSTAR 5000	Высокоэффективный и экономичный процесс цинкования на основе водорастворимых добавок. Способен работать при температуре выше 40° С. Расход добавок составляет меньше 3 л на 10 кА/час. Применяется для растворов на основе хлоридов или аммония
ZINKSTAR 3000	Универсальный и высокоэффективный процесс способный к работе при температуре до 40° С. Расход добавок составляет меньше 3 л на 10кА/час. Использование: растворы на основе хлоридов или аммония
ЩЕЛОЧНОЕ ЦИНКОВАНИЕ (БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ)	
ALKATEQ	Высокоэффективный и экологически безопасный процесс щелочного цинкования. Характеризуется высокой продуктивностью и превосходным распределением толщины покрытий в полном интервале плотностей тока. ALKATEQ устойчив к загрязнениям, возникшим вследствие недостаточной предварительной обработки поверхности. Расход добавок не превышает 1 л при 10 кА/час
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ	
ZN TOOL HCD	Улучшает обработку при высоких плотностях тока
ZN TOOL MAX	Устраняет неполадки, возникшие в результате загрязнения исходных солей
ZN TOOL FEХ	Приводит к реакции окисления железа в слабокислом электролите, без удаления органики
ТОЛСТОСЛОЙНЫЕ ПАССИВАЦИИ	
TRISTAR	Группа толстослойных пассивации, отвечающих строгим требованиям автопромышленности. Покрытия способны выдержать до 500 часов в камере соляного тумана без каких-либо дополнительных процессов. Применение лаков Marpol-Rischem TopCoat обеспечивает повышение коррозионной стойкости даже до 1000 часов в камере соляного тумана SST
TRISTAR FAA	Толстослойная пассивация на основании трехвалентного хрома (III). Подходит для всех цинковых покрытий. Толщина образованного покрытия составляет > 320 нм и проявляет исключительную стойкость к высоким температурам
TRISTAR FA	Технологически продвинутая пассивация на основе трехвалентного хрома, предназначенная для всех цинковых покрытий. В зависимости от температуры, концентрации пассивации и используемого электролита цинкования, TRISTAR FA образует толстослойные покрытия, обладающие превосходной коррозионной стойкостью. Благодаря добавке NANO, предлагаемой нашей компанией, достигает даже до 500 часов SST без каких-либо дополнительных процессов
TRISTAR FREECO	Пассивация на основе трехвалентного хрома, не содержащая кобальта, предназначенная для всех цинковых покрытий. Благодаря применению лаков Marpol-Rischem TopCoat, покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью, а его внешний вид напоминает т.н. «titan-look»
TRISTAR YELL EKO	Экологически безопасная толстослойная (желтая) пассивация цинка, основанная на комплексах трехвалентного хрома (III) с органическими соединениями, обладающая высокой коррозионной стойкостью. В результате применения пассивации TRISTAR YELL EKO образуется покрытие сравнимое с хромированием на основе шестивалентного хрома (VI)
ТОНКОСЛОЙНЫЕ ПАССИВАЦИИ	
BLUPASS B	Тонкослойная голубая пассивация, на основе трехвалентного хрома без кобальта, предназначенная для всех цинковых покрытий. Содержит специальные ингибиторы, обеспечивающие одновременное значительное понижение растворимости цинка и железа, а также продление работоспособности пассивации. Коррозионная стойкость – более 48 часов до белой коррозии в камере соляного тумана
BLUPASS BC	Тонкослойная голубая пассивация на основе трехвалентного хрома с кобальтом, предназначенная для всех цинковых покрытий. BLUPASS BC обладает свойствами, характерными для пассивации BLUPASS B при одновременном повышении антикоррозионной защиты . Коррозионная стойкость – более 72 часов до белой коррозии в камере соляного тумана

BLUPASS HT	Тонкослойная голубая пассивация на основе трехвалентного хрома с кобальтом, предназначенная для всех цинковых покрытий. Подходит для последующей термообработки (210°C более 24 ч.) при отсутствии негативного влияния на антикоррозионную защиту и цвет. Превосходная коррозионная стойкость - более 96 часов до белой коррозии в камере солевого тумана
BLUPASS FTA	Тонкослойная голубая пассивация на основе трехвалентного хрома с кобальтом, предназначенная для всех цинковых покрытий. Придает деталям видимый результат дополнительного блеска. Коррозионная стойкость – более 72 часов до белой коррозии в камере солевого тумана при низкой концентрации пассивации – 2-3%
BLUPASS FOC	Тонкослойная голубая пассивация на основе трехвалентного хрома (III) без кобальта. Новый состав компонентов, обеспечивающий коррозионную стойкость выше или, по крайней мере, сходную по сравнению с пассивацией, содержащей ионы кобальта. Превосходный блеск и сине-серебристый оттенок покрытия. Коррозионная стойкость – до 40 часов до белой коррозии в камере солевого тумана
FENDEX	Специальный ингибитор для процесса пассивации. Обеспечивает одновременное значительное понижение растворимости цинка и железа, а также продление срока службы пассивации. Может использоваться для любой пассивации и сводит к минимуму негативное влияние вредных примесей.
TRISTAR В ЕКО	Черная пассивация на основе трехвалентного хрома (III) с кобальтом, предназначенная для всех цинковых покрытий. Обеспечивает получение покрытий, обладающих глубоким черным цветом
TRISTAR YELL M	Радужное хромирование на основе шестивалентного хрома (VI), предназначенное для всех цинковых покрытий. Придает покрытию интенсивный желтый цвет и обеспечивает высокую коррозионную стойкость
ПРОПИТКИ (СИЛЕРЫ)	
TOPCOAT GL	Предназначенный для цинковых покрытий после пассивации и хромирования, а также фосфатных покрытий. Специальный состав добавок, который в сочетании с полиакрилом обеспечивает получение покрытий, обладающих оптимальными скользящими свойствами – 0,08 - 0,14
TOPCOAT SI 30	Однокомпонентный лак на основе силикатов, предназначенная для пропитки после процесса пассивации или хромирования. Обеспечивает высокую коррозионную стойкость и хорошие скользящие свойства
TOPCOAT BLACK	Обеспечивает получение пленки черного цвета, используется для обработки цинковых покрытий после процесса черной пассивации или других поверхностей. Специальный состав добавок, который в сочетании с полиакрилом и воском обеспечивает получение покрытий, обладающих оптимальными скользящими свойствами. Превосходная коррозионная стойкость
TOPCOAT NANO P / NANO PLUS	Неорганические уплотняющие добавки, применяемые во время последней промывки перед сушкой. Благодаря поглощению наночастиц повышается коррозионная стойкость поверхностей. Покрытие соответствует стандартам автопромышленности
НИКЕЛИРОВАНИЕ	
RIAG NI 100/ RIAG NI 110	Процессы блестящего никелирования с высокой выравнивающей способностью, предназначенные для обработки на подвесках
RIAG NI 118	Процесс блестящего никелирования с выравнивающей способностью, предназначенный для обработки на подвесках
RIAG NI 120	Эффективный процесс блестящего никелирования, предназначенный для обработки в барабанах
RIAG NI 151	Покрытие никель «сатин» обеспечивает получение равномерного, матового покрытия. Высокая эффективность также на полированных деталях
RIAG NI 140	Полублестящее никелирование, не содержит сульфатов. Полученные покрытия характеризуются высокой коррозионной стойкостью, активностью и пластичностью. Меняя количество блескообразователя можно регулировать степень блеска покрытий
ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ	
DURNI-COAT® DNC	DURNI-COAT® - это химические покрытия из сплава никеля и фосфора. Состав электролита и его рабочие параметры определяют содержание фосфора в покрытиях DURNI-COAT®, которое может составлять от 1 до 14%. Содержание фосфора в покрытии оказывает решающее влияние на многие функциональные свойства и может изменяться в соответствии с конкретными потребностями
ХРОМИРОВАНИЕ	
LUNACHROM CR 3	Трехвалентный процесс декоративного хромирования на основе сульфатов. В результате применения образуется хромовое покрытие, голубоватый оттенок которого напоминает покрытие, полученное при помощи электролитов на основе хрома (VI). Превосходная глубина проникновения и кроющая способность
LUNACHROM CR 6	Процесс декоративного хромирования на основе хрома (VI). Обеспечивает возможность обработки при более низких концентрациях хромовой кислоты, превосходную кроющую способность и повышенную глубину проникновения по сравнению с растворами, не содержащими катализаторов, при одновременном низком расходе добавок
HV 1100 – Технический хром	Процесс высокоскоростного твердого хромирования. В своем составе содержит хромовый ангидрид и катализатор. Подбор оптимальных концентраций и параметров приводит к тому, что HV 1100 подходит для различных сфер применения. Предоставляет возможность покрытия как единичным слоем хрома, так и двойным, характеризующимися повышенной коррозионной стойкостью
RIAG CR 330 – Технический хром	Жидкий катализатор для процесса хромирования. Позволяет осаждать твердый хром со скоростью 1мкм в минуту. Получаемые покрытия характеризуются равномерностью и высокой твердостью
RIAG CR 320 TENSIDE – брызгоподаватель	Брызгоподаватель для процесса хромирования значительно снижает образования аэрозоля и распыления тумана хромовой кислоты, уменьшает поверхностное натяжение электролита. В составе не содержит PFOS и PFOA
МЕДНЕНИЕ	
RIAG CU 375	Процесс кислого блестящего меднения позволяет получать яркие блестящие покрытия для декоративного и функционального применения толщиной от 1 до 200 мкм. Покрытие характеризуется низким напряжением, пластичностью и высокой выравнивающей способностью
RIAG CU 385	Процесс щелочного безцианидного меднения. Позволяет наносить покрытие на такие материалы как непосредственно на стали, оцинкованном алюминии, в литье под давлением цинка, нержавеющей стали, химическом никеле, меди, латуни и свинце. Мелкозернистое, пластичное, гладкое и блестящее покрытие



В ассортименте компании более 500 наименований различных продуктов и процессов для гальванотехники.

- ▶ Осуществляем комплексное снабжение гальванических цехов, монтаж / модернизацию гальванического оборудования и очистных сооружений.
- Обращайтесь к нам!

www.импекс.рус
www.marpol-rischem.com

СОДЕРЖАНИЕ

А.И. Волков, И.В. Войтов, А.А. Черник

Использование справочных данных в химии и электрохимии.....	4
<i>А.В. Труханов, И.В. Рязанов, В.П. Новиков, В.М. Федосюк</i> Основные тренды развития систем накопления энергии: состояние дел и перспективы.....	11
<i>В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок, Н.М. Кузьменок, А.А. Черник, В.В. Жилинский, А.В. Пянко, И.М. Жарский, А. Талёб, В.И. Лапанник</i> Перспективы использования анизотропных материалов в электрохимии и электрооптике.....	14
<i>М.А. Плетнев</i> Физико-химия ингибирования кислотной коррозии.....	18
<i>В.В. Жилинский, В.В. Чаевский</i> Формирование и структура Ni - наноалмазы /ZrC покрытий на твердом сплаве.....	22
<i>А.В. Пянко, А.А. Черник</i> Особенности электрохимического осаждения покрытий Sn-Ni и Sn-Ni-TiO ₂	26
<i>О.А. Козадеров, Н.В. Соцкая, Л.В. Юденкова, Н.С. Буйлов, А.Е. Тинаева, Е.А. Ильина</i> Электрохимическое осаждение медных покрытий из кислых сульфатных растворов: влияние органических добавок и их композиций.....	29
<i>Д.Л. Третинников</i> Физико-математическое моделирование процессов, протекающих при электролитно-плазменном способе дезактивации съемного оборудования АЭС.....	33
<i>Н.В. Смирнова</i> Электрохимический синтез электро- и фотоэлектроактивных материалов для водородной энергетики...	38
<i>Н.В. Богомазова, И.М. Жарский, Д.С. Харитонов</i> Электроосаждение пленок SnS _x для фотовольтаических гетероструктур.....	40
<i>А.А. Лозовенко, О.О. Остапук, Г.Г. Горох</i> Электрохимический синтез нанопроводов из соединений сурьмы и теллура.....	44
<i>А.Н. Мурашкевич, А.О. Кравченко, О.В. Федорова, А.И. Максимовских, Е.С. Филатова</i> Композиты на основе смешанных оксидов Si-Ti и функционализированных краун-эфиров в процессах сорбции катионов металлов из кислых растворов.....	48
<i>Н.А. Абрамова, Е.В. Стегно, А.М. Рыцарев, А.В. Грачев, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин</i> Синтактные композиты на основе неорганических и гибридных связующих «комнатного» отверждения.....	52

<i>О. Алисиенок, А Лавицкая, Е Шумская, Л. Хорошко, М. Евсейчик, А. Козловский, М. Здоровец, Е. Канюков</i> ПЭТФ-мембраны функционализированные наноразмерным диоксидом титана.....	55
<i>А. Н. Шарина, М.А. Плетнев</i> Повышение электропроводности тонких пленок PEDOT:PSS при помощи высокотемпературной обработки.....	58
<i>В.С. Федосенко В.С., В.В. Жилинский, Г.Г. Горох</i> Химический синтез перспективных пьезоэлектрических металлоксидных нанокompозитов.....	62
<i>М.В. Морозов, Е.А. Чижова, С.В. Шевченко</i> Электротранспорт в катиондефицитных производных слоистого феррокупробальтита неодима–бария.....	66
<i>С.И. Бутрим, М.В. Козлова, М.А. Соловьев, Д.А. Симкин, А.С. Пушкарев, И.В. Пушкарева, С.А. Григорьев</i> Разработка и исследование защитных покрытий электродов электролизеров воды с твердым полимерным электролитом.....	70
<i>Е.Г. Бушуева, Е.М. Турло</i> Коррозионная стойкость упрочненной нержавеющей стали.....	72
<i>А.В. Кешин, А.А. Черник</i> Одностадийный гидротермический синтез Ni-Al СДГ на поверхности изделий из алюминия.....	75
<i>О.А. Козадеров, С.Н. Грушевская, Д.С. Шевцов, М.А. Потапов, Д.А. Мачнев, Е.А. Ильина, К.А. Ткаченко</i> Ингибирование коррозии арматурной стали в водной вытяжке из бетона функционально модифицированными карбоновыми кислотами.....	78
<i>А.А. Масленникова, П.Н. Мушников, Ю.П. Зайков</i> Способы определения кислорода в расплавленных фторидах щелочных металлов.....	82
<i>Д.О. Романова, А.Р. Муллабаев, В.А. Ковров, Ю.П. Зайков</i> Определение валентных форм урана (III, IV) при их совместном присутствии в расплавах LiCl-KCl.....	86
<i>А.Р. Муллабаев, В.А. Ковров, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков</i> Анодные процессы на индифферентных электродах в расплавах LiCl-(KCl)-Li ₂ O.....	88
<i>А.В. Барткевич, В.В. Жилинский, Е.А. Климова</i> Высоковольтное анодирование алюминия и его сплавов.....	92
<i>А.А. Мурашкина, А.В. Рудакова, Т.В. Бакиев, А.В. Емелин</i> Фотоэлектрохимические системы на основе полупроводниковых гетероструктур.....	95

<i>Л.В. Шмыглева, Р.Р. Каюмов, А.А. Лочина, Г.В. Нечаев, А.И. Карелин, О.В. Бушкова</i> Полимерные мембраны семейства нафион для металл-ионных аккумуляторов.....	99
<i>Е.В. Ковтушенко, И.М. Гаврилин, И.К. Мартынова, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин</i> Анодный материал Ge-Co-P для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.....	100
<i>И.А. Сидоров, И.В. Рязанов, В.П. Новиков, В.В. Жилинский</i> Катодный материал для натрий-ионного аккумулятора на основе ферроцианида натрия-никеля.....	102
<i>Р.Р. Каюмов, А.А. Лочина, Д.А. Скворцов, Д.В. Нечаев, А.Н. Лапшин, Л.В. Шмыглева</i> Особенности выбора многокомпонентных пластификаторов для катионных форм мембраны нафион.....	104
<i>Т.Л. Кулова</i> Перспективы применения материалов на основе германия в натрий-ионных аккумуляторах.....	107
<i>И. М. Гаврилин</i> Электрохимическое формирование нитевидных наноструктур Ge для литий-ионных аккумуляторов.....	109
<i>А.А. Кабанов, Е.А. Морхова, М.С. Королева, А.В. Егорова</i> Исследование ионной проводимости колумбитов $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$).....	110
<i>В.В. Семёнов, Е.Н. Анискевич, Г.А. Рагойша, Е.А. Стрельцов</i> Положительные электроды на основе $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ для цинк-ионных аккумуляторов.....	114
<i>М.И. Власов, Д.М. Цымбаренко, С.В. Першина</i> Особенности локальной структуры литийпроводящих оксидов на основе $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	118
<i>С.А. Ли, Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин, И.К. Мартынова, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин</i> Исследование причин деградации фосфида германия при длительном циклировании в натрийсодержащем электролите.....	121
<i>А.С. Леньшин, О.В. Черноусова, А.А. Евдокимов</i> ИК-спектроскопия для экспресс-контроля качества пористого кремния для нужд оптоэлектроники.....	123
<i>В.В. Яскельчик, А.В. Жук, А.А. Черник, И.М. Жарский</i> Спектрофотометрическое исследование аммиакатно-цитратных комплексов меди.....	125
<i>А.В. Сундукова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</i> Покрyтия на основе соединений редкоземельных металлов для защиты от коррозии оцинкованной стали.....	128

<i>Р.И. Верховданов, В.А. Пупышев, Т.Н. Останина, Н.И. Останин</i> Определение скорости коррозии стали 3 в подотвальной воде и почве.....	132
<i>А.М. Гиро</i> Устройство графического ввода формы импульса тока программно-аппаратного комплекса для формирования функциональных электрохимических покрытий.....	135
<i>А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак</i> Двух- слойные кальцийфосфатные покрытия, осажденные на титане электрохимическим и биомиметическим методами.....	137
<i>Д.А. Деморецкий, В.В. Козлов, Е.С. Журавлева, К.П. Якунин</i> Экспериментальное исследование технологических режимов электрохимического нанесения износостойкого хром-алмаз- ного покрытия.....	141
<i>Д.В. Зиневич</i> Микроструктура цинк-никелевых покрытий.....	144
<i>В.М. Калашникова, М.Н. Элинсон, Ю.Е. Рыжкова</i> Электроката- литический многокомпонентный синтез спиро[фура[3,2-b]-пи- ран-2,5'-пиримидинов].....	148
<i>А.В. Кобец, И.А. Авдейчик, Т.Н. Воробьева</i> Защита углероди- стой стали от коррозии силикатными покрытиями с порошко- выми наполнителями из цинка и углеродных наноматериа- лов.....	151
<i>И.И. Кузьмар, Д.Ю. Гульпа, Л.К. Кушнер</i> Электроосаждение покрытий сплавом олово-медь-УДА.....	155
<i>Р.М. Кутлимуратов, А.Р. Кузнецова, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суровикин</i> Влияние размера частиц на электрохимические характеристики СК ДЭС.....	159
<i>Л.К. Кушнер, Т.В. Богдашич, Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар, Н.В. Дежкунов</i> Влияние режима электролиза на закономер- ности процесса меднения.....	161
<i>А.М. Леонова, Н.М. Леонова, О.А. Баширов, А.В. Суздальцев</i> Емкостные характеристики анодного материала на основе NiO в литий-ионных источниках тока.....	165
<i>А.А. Лубин, А.В. Чистолинов, Р.В. Якушин, А.В. Перфильева</i> Окисление алифатических спиртов в водном растворе под дей- ствием высокочастотного безэлектродного разряда.....	168
<i>И.А. Мороз, А.Г. Кислый, В.В. Гуляева, Ю.Г. Прохоров, А.В. Клевцова</i> Влияние интенсивных токовых режимов на структуру и свойства гранулированного субстехиометриче- ского оксида титана Ti ₄ O ₇ в процессе анодного окисления вод- ных растворов органических ве- ществ.....	170

<i>Д.В. Мазурова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, Е.С. Прудник</i> Разработка процесса осаждения износостойких фосфатных покрытий.....	173
<i>А.А. Пустовалова, П.А. Локтионов</i> Снижение потерь разрядной емкости ванадиевой проточной редокс-батареи посредством оптимизации условий циклирования и архитектуры ячейки.....	176
<i>Н.Г. Сосновская, Н.В. Истомина, В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин</i> Структурный подход к разработке блескообразующих добавок в электролит никелирования.....	179
<i>С.С. Стрельникова, Е.А. Ермакова, А.С. Анохин</i> Синтез и спекание золь-гель порошков LaFeO_3 , легированных кальцием и стронцием.....	183
<i>Д.А. Трофимец, Д.В. Агафонов</i> Удаление ионов никеля и меди методом ёмкостной деионизации.....	186
<i>В.С. Шендюков, С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская</i> Особенности подготовки поверхности магниевое сплава МА2-1 при химическом осаждении адгезионно прочного покрытия Ni–P.....	188
<i>Yuxuan Peng, Xianglan Lei, Xiaoqi Yang, Yan Li</i> Improvement effect of selenium nanoparticles produced by <i>Bacillus cereus</i> on non-alcoholic fatty liver disease.....	192
<i>Ш.Ш. Исокжанов, Р.М. Рязанов, Е.П. Кицюк, Е.А. Лебедев</i> Изучение особенностей формирования композитных электродных материалов на основе Super C45/ RuO_2 и Super C45/ MnO_2 для ассиметричных планарных суперконденсаторов.....	197
<i>Н.А. Литовченко, И.К. Мартынова, И.М. Гаврилин, Ю. О. Кудряшова, Р.М. Рязанов, Е.А. Лебедев</i> Изучение особенностей процесса формирования планарного аккумулятора с композитными электродными материалами.....	200
<i>Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин, Д.Ю. Грызлов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин</i> Новые электрохимические системы $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ и “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ ” для натрий-ионных аккумуляторов.....	202
<i>А.М. Кузей, А.В. Францкевич</i> Влияние термообработки на микроструктуру и физико-химические характеристики покрытия железо-никель-вольфрам-углерод.....	205

<i>М.А. Осипенко, И.И. Курило</i> Деградация алюмосодержащего сплава магния AZ31 в растворе хлорида натрия в присутствии молибдат-ионов.....	210
<i>П.К. Нагула</i> Из опыта по электролитно-плазменной обработке оборудования и деталей из нержавеющей сталей.....	213
<i>Е.А. Климова, А.А. Паршута, В.Н.Кохнюк, А.А. Изюмов</i> Оценка известных методов получения черного оптического покрытия на сплавах титана.....	217
<i>В.П. Боуфал, М.А. Патенко, А.В. Пянко, А.А Черник</i> Электрохимический сплав никель-железо: микротвердость, коррозионная стойкость.....	221
<i>В.П. Боуфал, А.В. Пянко</i> Механические свойства электрохимического сплава кобальт-никель-железо.....	223
<i>Я.А. Липпинг, А.А. Касач, С.Л. Радченко, А.А. Черник</i> Влияние ингибирующих композиции коррозии на углеродистые стали в среде карбамидо-аммиачной смеси.....	226
<i>И.И. Курило, М.А. Осипенко, А.Р. Цыганов</i> Коррозионное поведение сверхлегких сплавов системы Mg-Li в хлоридсодержащих растворах перманганата калия.....	229
<i>А.В. Тарасевич, И.М. Жарский, В.Г Матыс. А.С. Шепелюк</i> Защитные свойства конверсионных кокрытий, полученных из растворов на основе оксонитрата циркония и тетраэтоксисилана, на гальванически-оцинкованной стали.....	231
<i>А.А. Касач, А.В. Поспелов, И.И. Курило</i> Особенности электрокристаллизации меди, олова и сплава Cu-Sn в содержащих пав сернокислых электролитах.....	234
<i>А.А. Касач, А.В. Поспелов, М.А. Осипенко, И.И. Курило</i> Получение и исследование свойств композиционных покрытий полилактид – инкапсулированные нанотрубки галлуазита на биорезорбируемых сплавах магния.....	237
<i>П.Б. Кубрак, Е.А. Гришкевич</i> Импульсное анодное окидирование сплавов алюминия.....	240
<i>В. С. Виленциц, А. В. Тарасевич, В. Г. Матыс, И. М. Жарский</i> Получение на гальванически оцинкованной стали конверсионных покрытий из кислых ванадатсодержащих растворов с добавлением продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.....	243
<i>А.А. Черник, И.А. Черник, И.И.Курило</i> Электрохимическое формирование сплава никель-железо.....	246

<i>Е.О. Черник, И.И.Курило, А.А. Черник</i> Электрохимическое импульсное формирование никелевых и композиционных никель - алмазных покрытий.....	248
<i>О.А. Маляревич, В.В. Яскельчик, Н.В. Гвоздева, А.А. Черник</i> Влияние параметров электролиза на формирование порошков меди.....	250
<i>А.В. Бука, Е.М. Дятлова, Р.Ю. Попов, Н.Н. Гундилович, А.А. Шевченко</i> Керамические материалы на основе манганита лантана, модифицированного ионами ПА группы.....	251
<i>А.В. Склярченко</i> Современные технологии для гальвано-химических производств от российского производителя «Сонис Групп».....	253
<i>В.Н. Шаповалов</i> Современные тенденции в подготовке поверхности.....	257

Научное издание

**СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ**

**МАТЕРИАЛЫ
Международной научно-технической
конференции**

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *А.А. Черник*
Компьютерная верстка *Я.А. Липтинг, Е.О. Черник*

Подписано в печать 10.05.2023. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 15,81. Уч.-изд. л. 16,32.
Тираж 60 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распро-
странителя печатных изданий
№1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.