



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

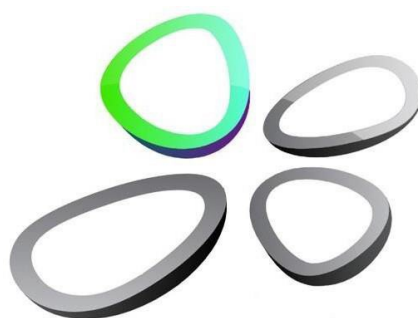


МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-технической конференции

**«Современные электрохимические
технологии и оборудование – 2025»**

19-23 мая 2025 г.
г. Минск, Республика Беларусь



METE - 2025

MATERIALS

International Scientific and Technical Conference

**«Modern Electrochemical Technologies
and Equipment – 2025»**

May 19-23, 2025
Minsk, Republic of Belarus



УДК 621.357.74:005.745(06) ББК 34.663я43

Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы Междунар. науч.-техн. конференции, Минск, 19–23 мая 2025 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; отв. за изд. И.В. Войтов. – Минск : БГТУ, 2025. – 170 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 наноразмерных материалов.

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	ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов
Члены редколлегии:	зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук А.А. Черник зав. кафедрой ФКиАХ, канд. хим. наук И.И. Курило

ISBN 978-985-897-284-4

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2025



Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2025». В материалах представлены передовые исследования в области получения наноматериалов для микроэлектроники, химических источников тока, электрохимических процессов в водных и неводных средах, получения покрытий на основе электрохимических сплавов обладающих уникальными механическими, коррозионными и другими физико-химическими свойствами.

В материалах представлены результаты исследований в области как традиционных, так и перспективных химических источников тока.

Данные научные направления являются сейчас крайне актуальными во всем мире.

В докладах рассмотрены актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод гальванических производств.

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 нашли отражение 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

1AK-GROUP: ВКЛАД В ФОРМИРОВАНИЕ АККУМУЛЯТОРНОЙ ОТРАСЛИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Многопрофильный Холдинг 1AK-GROUP на аккумуляторном рынке с 1995 года, деятельность компании начиналась с оптовых поставок аккумуляторов в Республику Беларусь. Приобретая необходимый опыт и знания, сформировав профессиональную команду, задумались о создании полного цикла производства аккумуляторов у нас в стране, т. к. такого производства просто не было. Производственная компания была зарегистрирована в 1999 году, а собственное сборочное производство аккумуляторов появилось уже в 2000 году. За 30 лет 1AK-GROUP была выстроена материально-техническая база, накоплены производственные и инженерные знания в области хранения и накопления энергии [1].

Сегодня аккумуляторное направление 1AK-GROUP включает 2 аккумуляторных завода (ООО “Зубр Энерджи”, ООО “Аккумуляторный Альянс”), 2 завода по производству свинца и свинцовых сплавов (ООО “Белинвестторг-Сплав”, ООО “Фрегат”), завод по производству пластиковых комплектующих для АКБ (ООО “1 АК-Пластик), научно-производственный центр систем накопления энергии на основе Li-Ion аккумуляторов, торговую сеть «Первая аккумуляторная компания» (ООО «Белинвестторг»). В 2024 году в 1AK-GROUP создан центр научно-технических компетенций, объединяющий производителей, разработчиков химических источников тока и технических решений для СНЭ в рамках Холдинга. Цель центра НТК 1AK-GROUP объединение усилий участников рынка по всей цепочке создания стоимости для развития наукоемкой отрасли СНЭ в Республике Беларусь.

На аккумуляторных заводах 1AK-GROUP внедрена единая политика управления качеством и экологический менеджмент, имеются электротехническая и химические лаборатории, оснащенные современным оборудованием. Аккумуляторы проверяются на электрические показатели, на количество циклов разряд-заряд, на долговечность, расход воды и другие показатели. Химическая лаборатория осуществляет входной контроль поступающих на предприятие материалов. Качество произведенных полуфабрикатов проверяется на каждой стадии производства.

Заводы сертифицированы международными органами по стандартам ISO 9001:2015, IATF 16949:2016, ISO 14001:2015.

Стандарт IATF подтверждает соответствие систем менеджмента качества аккумуляторных заводов требованиям предприятий, занимающихся проектированием, разработкой и производством продуктов автомобильной промышленности. Стандарт ISO 14001:2015 — подтверждает то, что на заводах внедрена и функционирует система экологического менеджмента. Важно отметить, что свинцово-кислотные аккумуляторные батареи наиболее полно подходят под концепцию циркулярной экономики [2].

ООО «Аккумуляторный Альянс» – новейший аккумуляторный завод по производству полного спектра необслуживаемых стартерных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей для легковых и грузовых автомобилей, автобусов, а также автотракторной техники. Компания зарегистрирована в апреле 2016 г. в качестве резидента СЭЗ «Брест».



Рис 1. ООО «Аккумуляторный Альянс», Брестский район

Строительство завода осуществлялось в рамках выполнения Государственной программы инновационного развития Республики Беларусь на 2016-2020 годы. В Беларуси это было единственное предприятие такого рода (с полным циклом производства). Линейка производимой продукции включает в себя все типы свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, предназначенных для легкового/грузового автотранспорта, включающие номинальные емкости от 40 Ah до 235 Ah.

ООО «Зубр Энерджи» - первый белорусский аккумуляторный завод. Завод был основан в 1999 году как сборочное производство с совместно с АЗ Centra, в 2004 году завод получает статус основного завода «EXIDE» на территории СНГ, а в 2018 году завод переименован в ООО «Зубр Энерджи» и включен в структуру 1AK-GROUP. С 2022 года ООО «Зубр Энерджи» резидент «Свободной экономической зоны Брест». С 2023 года на ООО

«Зубр Энерджи» ведется активная политика по модернизации производства и расширению номенклатуры. Расширение производства ведется в рамках программы «1 АТЕ — 1 Проект». Введен в эксплуатацию 1а пусковой комплекс — производство электродных пластин по технологии ExMet и Punch.



Рис 2. ООО «Зубр Энерджи», г.Пинск

В июле 2024 года на ООО «Зубр Энерджи» запущена третья, полностью автоматическая, сборочная линия для стартерных аккумуляторов легковой группы. Она предназначена и для производства стартерных АКБ по технологии AGM, летом 2025 планируется к запуску четвертая, полностью автоматическая линия, для сбора стартерных аккумуляторов

Тяговые аккумуляторные батареи PzS относятся к категории малообслуживаемых (открытого типа) устройств с панцирными положительными пластинами и используются для электропогрузчиков и штабелеров. ООО «Зубр Энерджи» планирует обеспечить полный цикл производства тяговых аккумуляторов по технологии PzS в Республике Беларусь. На производственных мощностях ООО «Зубр Энерджи» уже запущены линии для сборки и формирования 2V ячеек по технологии PzS. Процесс формирования осуществляется на автоматической линии с системой циркуляции электролита, что повышает качество и срок службы тяговых аккумуляторов. В процессе формирования 2V ячеек в автоматическом режиме контролируются такие параметры, как: плотность, уровень и температура электролита, а также параметры тока, что позволяет минимизировать риски и исключить влияние человеческого фактора. Автоматизированные системы обеспечивают полный контроль над процессом формирования ячеек.

ООО «Зубр Энерджи» проектировалось с учетом требований автомобильной промышленности, для поставки аккумуляторов на

первичную комплектацию. С 2012 года ООО «Зубр Энерджи» осуществляет поставки аккумуляторов на конвейерные линии мировых и отечественных автопроизводителей. За это время аккумуляторы поставлялись для комплектации легковых автомобилей Volkswagen Group (Volkswagen, Škoda) на обе сборочные площадки концерна в г. Калуга и г. Нижний Новгород, тяжелая группа аккумуляторов поставляется на белорусские сборочные предприятия МАЗ и МТЗ, с 2019 года ведется сотрудничество с СЗАО «БелДжи» и с другими производителями автотракторной техники, проводятся аудиты.

Благодаря качеству, обеспечиваемому на всех этапах производства, растет и известность белорусских аккумуляторных брендов Холдинговой компании 1AK-GROUP. Популярность и узнаваемость на отечественном и зарубежных рынках растет у таких брендов как ZUBR, VOLAT PRIME, ENRUN, EUROSTART, MASTER BATTERIES и других марок.

Таким образом, благодаря системным инвестициям и разработкам Группы компаний 1AK-GROUP аккумуляторная отрасль Беларуси занимает устойчивые позиции в национальной экономике. Сегодня 1AK-GROUP это ведущий производитель стартерных и промышленных аккумуляторов, центр аккумуляторных экспертиз и научно-промышленная площадка по развитию систем накопления энергии. Предприятия Холдинга продолжают расширять свои производственные мощности и выходить на новые внутренние и международные рынки, подтверждая свою конкурентоспособность. Стратегия дальнейшего развития включает в себя интеграцию новейших технологий и увеличение доли экспорта, что позволит белорусским аккумуляторам занять прочные позиции на мировом рынке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лемешевский, В.М. Формирование аккумуляторной отрасли в Республике Беларусь /В.М. Лемешевский, С.П. Вертай //Сайт 1AK-GROUP – [Электронный ресурс]. Режим доступа - <https://1ak-group.com/novosti/formirovaniyu-akkumulyatornoj-otrasli-v-respublike-belarus.html>. Дата доступа: 02.05.2025
2. Лемешевский, В.М. Почему Европа инвестирует в производство аккумуляторных батарей? /В.М. Лемешевский, С.П. Вертай //Сайт 1AK-GROUP – [Электронный ресурс]. Режим доступа - <https://1ak-group.com/novosti/pochemu-evropa-investiruet-v-proizvodstvo-akkumulyatornyix-batarej.html>. Дата доступа: 02.05.2025

УДК 541.124.128.67+ 544.653.3+546.59.824-31

А.М. Мальтанова¹, У.Н. Белько¹, Т.В. Гаевская¹, С.К. Позняк¹
А.Ю. Куренкова², А.А. Сараев²

¹Химический факультет и НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск,
Беларусь

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛЕНКАХ TiO_2 , In_2O_3 И КОМПОЗИТАХ $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$

Электрокатализ реакции восстановления кислорода (РВК) на оксидах переходных металлов привлекает внимание в контексте разработки новых электрокаталитических систем для различных устройств преобразования и хранения энергии [1]. Диоксид титана и оксид индия (III) выделяются среди других оксидов переходных металлов высокой фотокаталитической активностью, химической стойкостью в щелочной среде, механической прочностью, а также возможность легко регулировать их структуру и морфологию [2]. Многочисленные исследования были посвящены изучению диоксида титана в РВК, в то время как электрокаталитическая активность в РВК In_2O_3 исследована в меньшей степени. Целью данной работы являлось исследование электрокаталитической активности плёнок TiO_2 , In_2O_3 и композитов $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Золи TiO_2 и $\text{In}(\text{OH})_3$ получали контролируемым гидролизом растворов TiCl_4 и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ согласно методикам, ранее описанным в [4]. Мезопористые пленочные электроды на основе TiO_2 и In_2O_3 получали нанесением коллоидных растворов гидроксида индия и диоксида титана и смеси коллоидов $\text{In}(\text{OH})_3$ и TiO_2 , содержащих 25, 50 и 75 масс.% TiO_2 , на вращающиеся титановые подложки. Полученные образцы прогревали при 200 и 450 °С в течение 1 ч на воздухе для формирования кристаллической структуры.

Морфологию и толщину оксидных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800. Определение фазового состава проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS TII, Беларусь–Япония). Электрокаталитическая активность оксидных пленок была исследована методом циклической вольтамперометрии на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Нидерланды). Измерение проводили в насыщенном кислороде 0,1 М

растворе KOH в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (Radiometer Analytical), заполненным 1 М раствором KOH, и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. При нанесении на вращающуюся подложку коллоидных растворов формируются однородные пленки, которые при прогреве при 200 и 450 °C трансформируются в нанокристаллические пленки TiO_2 , In_2O_3 и композитов $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ с мезопористой структурой (рис. 1). На микрофотографиях поверхности пленок TiO_2 и In_2O_3 можно различить нанопоры, средний размер которых составляет 5 нм и 15 нм, соответственно. Исследования золя диоксида титана методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что последний состоит из нанокристаллитов TiO_2 , собранных в крупные агрегаты. Средний размер нанокристаллитов TiO_2 согласно ПЭМ высокого разрешения составляет ~5 нм. Прогрев свежесажженных пленок $\text{In}(\text{OH})_3$ при температурах 200 °C и выше приводит к формированию нанокристаллических пленок оксида индия с размером нанокристаллитов 9–15 нм. Толщина полученных пленок составляет 350–400 нм.

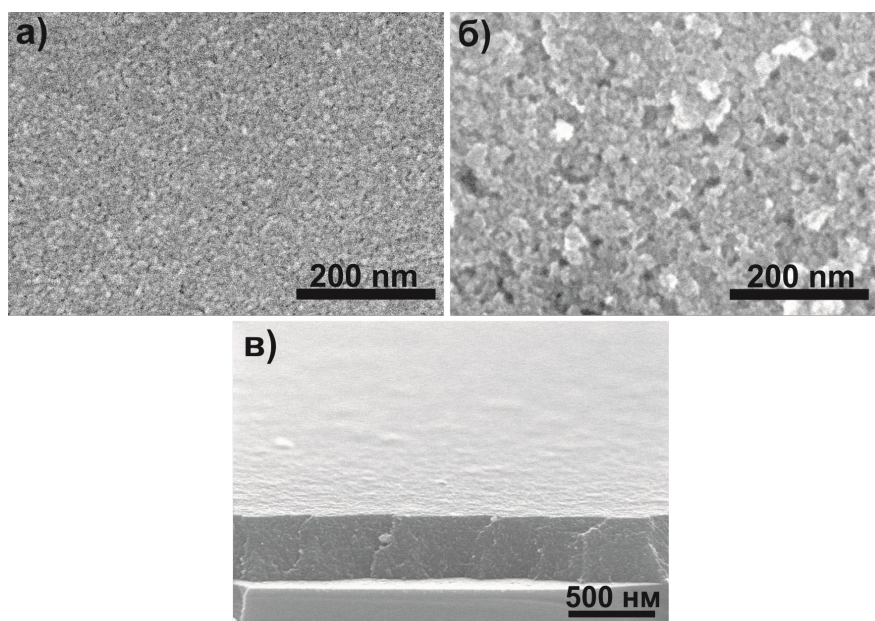


Рис 1. СЭМ микрофотографии поверхности и скола пленок TiO_2 (а, в) и In_2O_3 (б), прогретых при 200 °C.

Спектры комбинационного рассеяния мезопористой пленки TiO_2 демонстрируют колебания, характерные для кристаллической решетки анатаза: 151, 199, 396, 511 и 629 см^{-1} . В КРС-спектрах коммерческого порошка поликристаллического анатаза также наблюдаются 5 пиков

(при 144 (очень интенсивный), 200, 399, 518 и 639 см^{-1}). Сдвиг максимума наиболее интенсивного пика при 144 см^{-1} ($E_{g(1)}$) в сторону больших частот, а также уширение и сдвиги других пиков (B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$, $E_{g(3)}$) в низкочастотную область в случае нанокристаллических пленок можно связать с наноразмерными эффектами [3], а также с наличием деформаций сжатия. Аналогичная тенденция отмечалась и в работах других авторов [3]. Плёнки, полученные из золя $\text{In}(\text{OH})_3$ и прогретые при 200 и 450 $^{\circ}\text{C}$, состояли из нанокристаллического оксида индия (III) с объема-центрированной кубической решеткой. В КРС-спектрах образца In_2O_3 , термообработанного при 200 $^{\circ}\text{C}$, были зарегистрированы две линии при 127 и 302 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебания связи O-In-O. Прогрев при 450 $^{\circ}\text{C}$ приводил к появлению дополнительных линий, связанных с валентными колебаниями связей O-In-O и In-O-In. В КРС-спектрах композитных пленок $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ присутствуют пики, относящиеся к характеристическим колебаниям связей TiO_2 и In_2O_3 , а также появляется дополнительная линия при 251 см^{-1} . Следует отметить, что в композитах интенсивность линий при 144 и 511 см^{-1} , относящихся к симметричным валентным и несимметричным деформационным колебаниям Ti-O связей, уменьшается, что может быть связано с формированием связей Ti-O-In.

На рисунке 2 представлены квазистационарные ЦВА-кривые восстановления кислорода в щелочном растворе, полученные на пленках TiO_2 , In_2O_3 и композитах $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$. Для прогретого при 200 $^{\circ}\text{C}$ TiO_2 электрода характерен рост катодного тока, связанного с РВК, при потенциалах отрицательнее -0,8 В (рисунок 2, а). При этом на поляризационных кривых наблюдаются две волны тока с максимумами при -0,98 и -1,2 В. Следует отметить, что вторая волна наблюдается только на мезопористых электродах TiO_2 или на композитных электродах с низким содержанием In_2O_3 . Увеличение температуры прогрева TiO_2 -электрода до 450 $^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению перенапряжения РВК на ~100 мВ. Для образцов In_2O_3 , прогретых при 200 $^{\circ}\text{C}$, реакция восстановления кислорода начинается при существенно более отрицательных потенциалах ($E < -1,2$ В). Увеличение температуры прогрева оксида индия (III) приводит к сдвигу максимума катодной волны РВК в область более положительных значений потенциалов приблизительно на 500 мВ (рис 2, б). В случае плёнок $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 200 $^{\circ}\text{C}$, волна РВК последовательно сдвигается в катодную сторону по мере увеличения содержания In_2O_3 в композите (рис 2, а). В то же время для композитов, прогретых при 450 $^{\circ}\text{C}$, наблюдается более сложная зависимость. Так, наибольшим перенапряжением РВК обладал композит, содержащий 75

масс.% TiO_2 , а наименьшее перенапряжение демонстрировал чистый In_2O_3 .

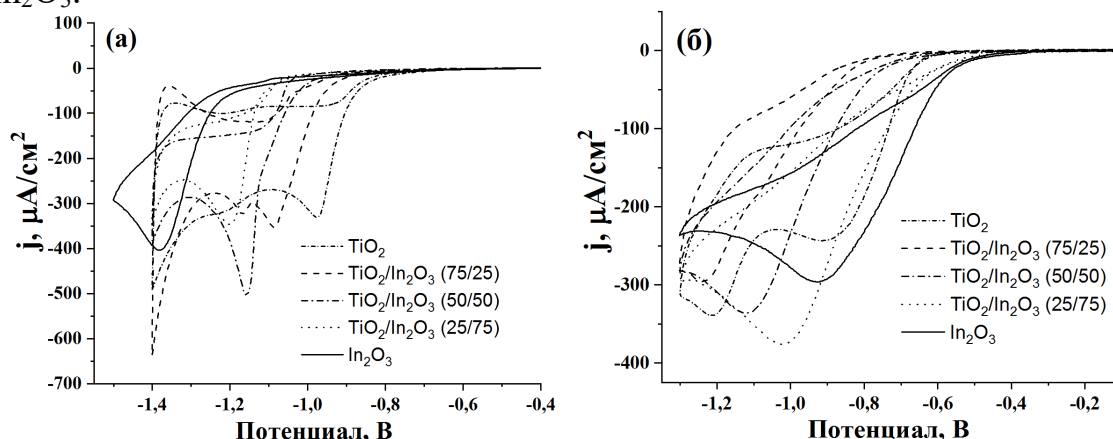


Рис 2. ЦВА кривые восстановления кислорода в 0,1 М растворе КОН на пленках TiO_2 , In_2O_3 и композитах $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ прогретых при 200 (а) и 450 °С (б).

Было установлено, что потенциал переднего фронта волны восстановления кислорода хорошо коррелирует с потенциалом начала фототока на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$. В исследованных мезопористых системах состояние поверхности и размер нанокристаллитов индивидуальных оксидов и композитов могут играть важную роль в транспорте носителей заряда от подложки через оксидный слой к адсорбированным реагентам из раствора.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonnefont, A. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides /A. Bonnefont, A. S. Ryabova [et al.] // Curr. Opin. Electrochem. – 2019. – Vol. 14. – P. 23–31.
2. Impemba, S. Engineering the heterojunction between TiO_2 and In_2O_3 for improving the solar-driven hydrogen production / S. Impemba, G. Provinciali [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 63. – P. 896–904.
3. Swamy, V. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 / V. Swamy, A. Kuznetsov [et al.] // Phys. Rev. B Condens. Matter. – 2005. – Vol. 71, Iss. 2-3. – P. 184302-1–184302-11.

SURFACE MODIFICATION AND COLORING MECHANISM OF TITANIUM ALLOY BY AC POLARIZATION

Abstract: Surface coloring technology plays a very unique role in the diversification of Ti applications. We report our new findings using AC polarization to fabricate chromatic passive films on Ti surface. Compared to passivation films formed using DC anodization, brighter and more uniform colors could be generated in a controlled manner by simply varying the waveform of AC polarization. The colored films fabricated by AC polarization were very dense without visible cracks or defects. DC anodization, AC sine polarization, and AC square polarization exhibited high light reflectivity in the wavelength range of 380-450 nm, 500-650 nm, and 400-500 nm, respectively. The composition distribution and formation process of colored films were analyzed in depth, which enabled our further understanding of the electrochemical coloration mechanism on Ti surface. The thickness of DC anodization, AC sine polarization, and AC square polarization were 161 nm, 203 nm, and 165 nm, which corresponded to the colors of oxford blue, pale yellow, and light blue, respectively. In addition, the corrosion resistance measurements further revealed that the films with lower surface roughness prepared by AC polarization presented great protective effect on the Ti matrix.

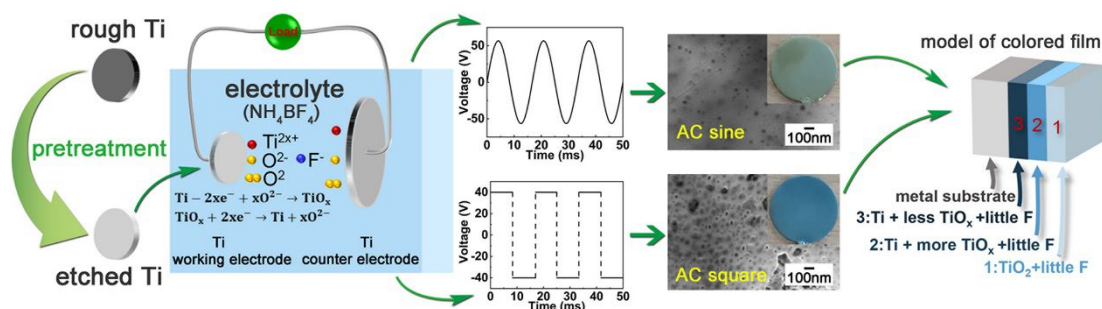


Fig.1 Titanium coloration-variation of external stimuli

However, the underlying coloration mechanism for electrochemical coloration technology has not been systematically investigated and verified. Our new finding based on spectrophotometer characterization reveals that the color of oxide film is determined by the diffuse reflection light. The coloration mechanism, attributed to the selective absorption of visible light by the TiO_x semiconductor film, is therefore proposed and confirmed. This

absorption originates from electron transitions from the impurity levels to the conduction band. Oxide films of various colors exhibit particular absorption peaks, along with specific flat band potentials and charge carrier densities. The energy differences between the conduction band minimum and the Fermi level (E_C-E_F) of oxide films with orange, red, blue, and green colors are 1.77 eV, 1.50 eV, 1.25 eV, and 0.76 eV, respectively, corresponding to the redshift of their visible light absorption peaks.

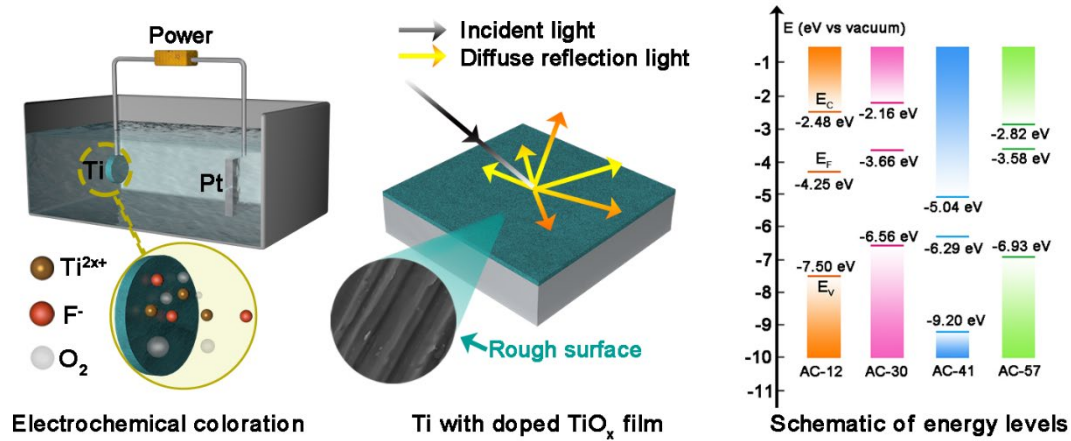


Fig.2 Electrochemical coloration mechanism of titanium surface

This new discovery provides a new understanding of Ti coloration mechanism and promotes the development of related processes and potential applications.

Keywords: Titanium; AC polarization; Surface modification; Oxide film; Coloration mechanism.

REFERENCES

1. Tengfei Yu, Yanpeng Xue*, Wanyuan Gui, Man Zheng, Benli Luan*, A new understanding on titanium coloration-variation of external stimuli and in-depth mechanism analysis. Surface and Coatings Technology, 450(2022) 128999.
2. Tengfei Yu, Yanpeng Xue*, Man Zheng, Benli Luan*, A new understanding on the electrochemical coloration mechanism of titanium surface. Journal of Materials Research and Technology 35 (2025) 5770–5781.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПАССИВАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Фосфатные покрытия широко применяются в различных отраслях промышленности [1]. Для улучшения их защитных характеристик перед стадией окрашивания, промасливания или гидрофобизации зачастую применяют стадию пассивации, на производствах в основном применяют растворы на основе шестивалентного хрома, например, раствор 0,25 г/л CrO_3 и 0,25 г/л H_3PO_4 [2]. Несмотря на небольшое содержание солей шестивалентного хрома, данная композиция является токсичной. В настоящее время по всему миру ведутся разработки различных составов для бесхроматной пассивации фосфатных покрытий [3-5].

В данной работе рассмотрены различные варианты последующей обработки цинкфосфатных покрытий, осажденных из широко используемого в РФ раствора фосфатирования на основе концентрата КФ-7. Защитную способность пассивированных фосфатных покрытий оценивали с помощью реактива Акимова (ЗСА), коррозионные испытания проводили в камере соляного тумана.

Установлено, что обработка фосфатированных стальных образцов в растворах гексафторциркониевой (ГЦК) и гексафтортитановой (ГТК) кислот концентрацией 0,38 г/л и 0,5 г/л соответственно приводит к существенному увеличению защитной способности. При выдержке в течение 1-2 минут в растворах данных кислот защитная способность фосфатного покрытия увеличивается с 120 до 350 секунд в случае обработки в растворе H_2ZrF_6 и до 375 секунд в случае обработки в растворе H_2TiF_6 . Повышение температуры ванны пассивации выше комнатной приводит к значительному ухудшению защитной способности фосфатных слоев.

Показано, что при пассивации в растворе, содержащем молибдат натрия 50 г/л и фосфат натрия 10 г/л, защитная способность увеличивается до 500 секунд. Оптимальная рабочая температура в данном случае составила 60°C, а время обработки 50 секунд.

Установлено, что обработка фосфатных слоев в растворе ванадата аммония 0,5 г/л при температуре 35°C в течение 1 минуты повышает защитную способность до 300 секунд, что сопоставимо с защитной способностью покрытий после хроматной пассивации.

Обобщенные данные по защитным характеристикам фосфатных покрытий исследованных составов пассивации приведены на рисунке 1. Показано, что лучшей защитной способностью обладает фосфатное покрытие, обработанное в молибдатном растворе, однако, концентрация такого раствора в сотни раз больше, чем у цирконий и титан- содержащих растворов, кроме того такие характеристики достигаются только в растворе с повышенной до 60°C температуре, что значительно удорожает технологию.

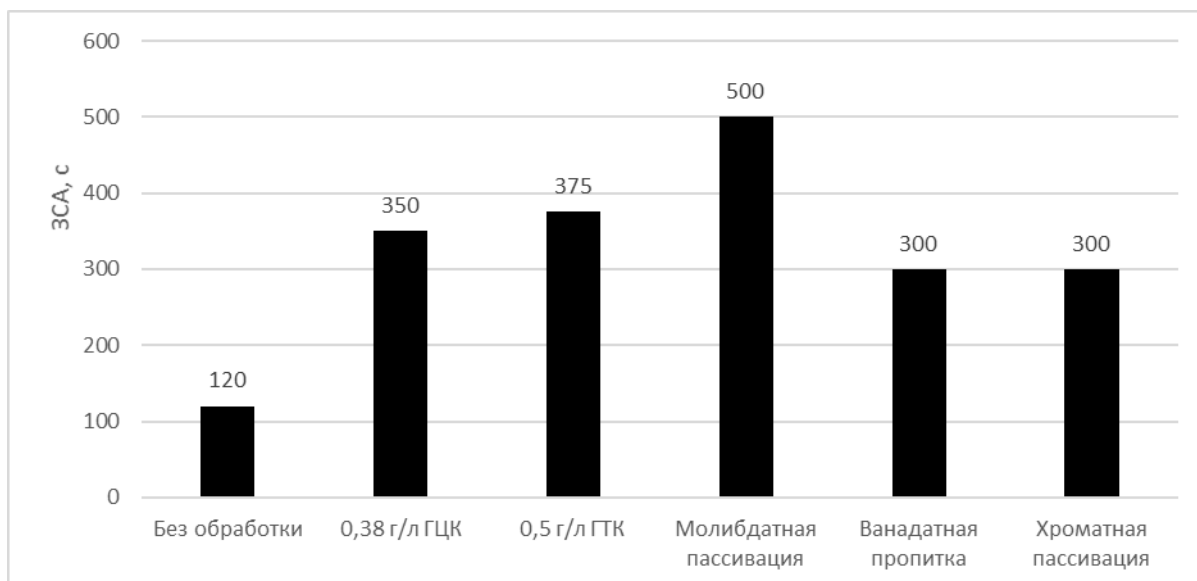


Рис. 1 – Зависимость защитной способности пассивированного фосфатного покрытия от состава раствора пассивации

Коррозионные испытания в камере соляного тумана проводились для пассивированных фосфатированных образцов с последующим промасливанием веретеным маслом или индустриальным маслом, содержащим ингибитор коррозии RC4203. Результаты коррозионных испытаний приведены на рисунке 2.

Исследования, проведенные с помощью рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующего электронного микроскопа при картировании, показали, что в слое пассивированного фосфатного покрытия присутствуют цирконий и молибден, в то время как титан и ванадий не выявлен в поверхностном слое, при этом, несмотря на большую концентрацию молибдата натрия, следы его в поверхностном слое не так явно заметны при картировании. Фотографии, полученные на СЭМ не выявили значимых изменений морфологии фосфатированной поверхности после процесса пассивации, что видно на рисунке 3.

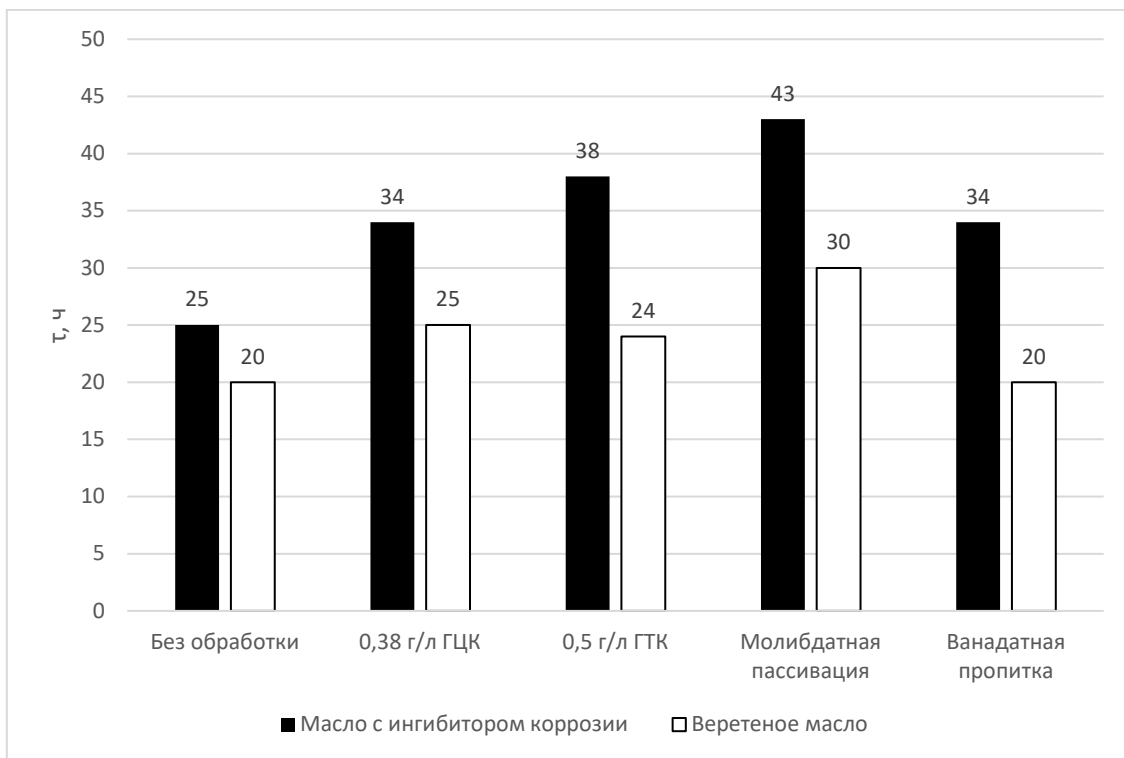


Рис. 2 – Время до появления первых очагов коррозии пропитанных маслом фосфатированных образцов

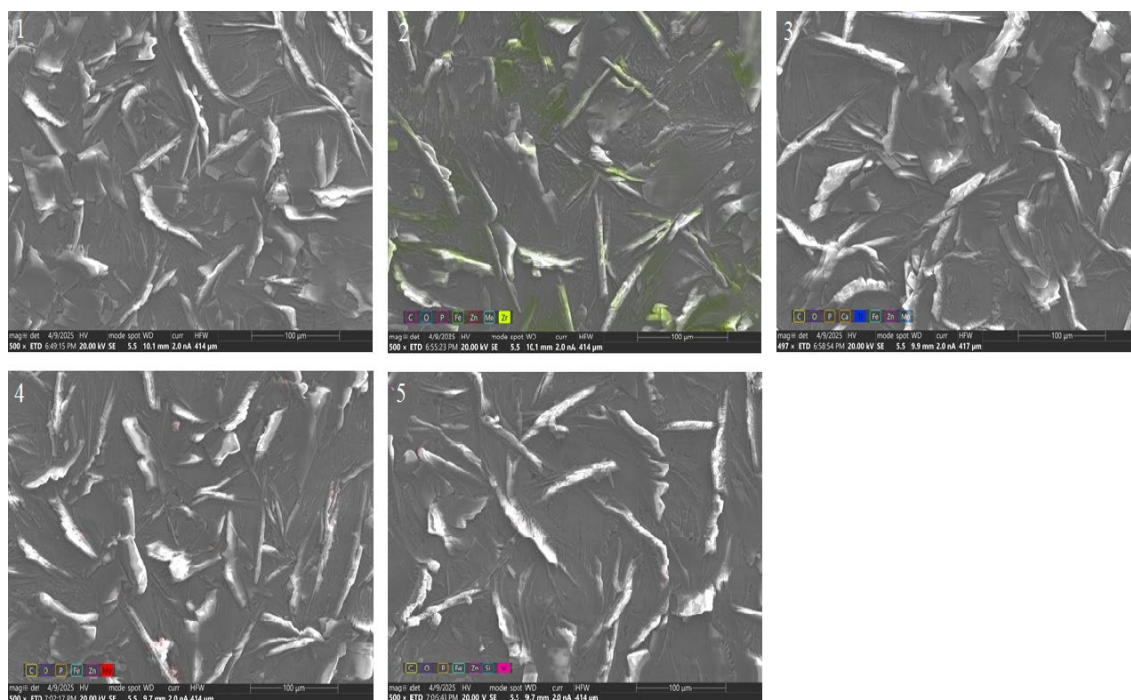


Рис. 3 – Фотографии СЭМ поверхности фосфатного покрытия с различными видами пассивации: 1 – без пропитки, 2 – 0,38 г/л ГЦК, 3 – 0,5 г/л ГТК, 4 – молибдатная пассивация, 5 – ванадатная пассивация

Таким образом, разработаны различные составы пассивации кристаллических фосфатных покрытий, защитная способность, определенная с помощью реактива Акимова, и проведенные испытания в камере соляного тумана показали, что все представленные варианты обладают лучшими характеристиками по сравнению с раствором хроматной пассивации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Statsyuk V. Protective properties of phosphate coatings based on rust converters / V. Statsyuk, L. Fogel, A. Bold, U. Sultanbek, S Sauik Ait., L. Sassykova // Chemical Technology and metallurgy, 2020. – V.55 (6) – P. 2151-2157.
2. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб.пособие. –М.: Глобус – 2008 – 144 с.
3. Gang Qiu. Effect of sealing treatment on corrosion resistance of zinc-calcium phosphate coating prepared on HRB335 rebar in simulated concrete pore solution / Qiu Gang Peng Hao // International Journal of Electrochemical Science. – 2023. - volume 18, issue 6.
4. Mehrdad Abbasi. Effect of vanadium additive and phosphating time on anticorrosion, morphology and surface properties of ambient temperature zinc phosphate conversion coatings on mild steel / Abbasi Mehrdad, Attar M. M. // J. Coat. Technol., - 2017, - Res., 14 (6). - P. 1435–1445.
5. Xiaojiang Yang, Influence of Phosphating and Silicate Post-Sealing on Corrosion Behavior of Rebar Steel as Construction Material in Sodium Chloride Solution / Yang Xiaojiang // International Journal of Electrochemical Science. – 2022. - volume 17, article number: 220219.

**ИЗМЕРЕНИЕ «ФАРАДЕЕВСКИХ» ЕМКОСТЕЙ ЭЛЕКТРОДОВ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ MXENE**

MXenes, называемые также максенами или максинами – группа 2D-наноматериалов, включающая карбиды, нитриды и карбонитриды ряда переходных металлов, в частности карбид титана Ti_3C_2 . Благодаря высокой электрической проводимости, гибкости тонкоплёночных образцов, гидрофильности поверхности и исключительной способности к накоплению заряда MXene на основе карбида титана представляет особый интерес в качестве электроактивного материала электродов суперконденсаторов [1].

В отличие от классических суперконденсаторов, запаасающих заряд в емкости двойного электрического слоя C_{dl} , в суперконденсаторах повышенной емкости, в том числе в суперконденсаторах на основе MXene, для сохранения заряда используют электрическую емкость фарадеевского происхождения C_f (в эквивалентной электрической схеме ей соответствует конденсатор в фарадеевской ветви, т.е. ветви параллельной C_{dl}). Емкость C_f , как и C_{dl} , с точки зрения физики электрических цепей, является обычной электрической емкостью, но величина C_f может на два порядка и более превышать величину C_{dl} [2]. Соответствующие обеим емкостям комплексные величины импеданса состоят полностью из мнимого (реактивного) импеданса, что обуславливает отсутствие диссипации энергии в процессах заряда и разряда, необходимое для достижения высокой удельной мощности суперконденсатора. В литературе о суперконденсаторах широко распространена ошибка в определении емкости электродов – за «фарадеевскую» емкость часто принимают величину, не являющуюся электрической емкостью, которую получают методами постоянного тока путем деления величины заряда на величину соответствующего ему интервала изменения потенциала [3]. Методы постоянного тока дают верную величину емкости, когда электрохимический отклик электрода полностью емкостный, однако для электродов «фарадеевских» суперконденсаторов емкостный отклик характерен лишь в ограниченной области изменения потенциала, за пределами которой допущение о емкостной природе тока не выполняется. Поэтому для измерения емкостей фарадеевского происхождения необходимо анализировать частотные характеристики

электродов на переменном токе при изменяемой величине потенциала в интервале, соответствующем заряду и разряду суперконденсатора [2,4]. Соответственно, в данной работе исследована рабочая область потенциалов электродов симметричного суперконденсатора на основе МХе_{ne} в процессах заряда-разряда и методом анализа спектров электрохимического импеданса определена зависимость их «фарадеевской» емкости от величины потенциала.

Симметричный суперконденсатор был сформирован из двух одинаковых МХе_{ne}-электродов, в качестве электролита был использован 1 М раствор серной кислоты. Электроды представляли собой плёнки Ti₃C₂, полученные по методике, описанной в [5], которые были закреплены на стеклоуглеродной подложке. На рисунке 1 а показаны графики изменения потенциалов каждого из двух Ti₃C₂-электродов в циклах заряда-разряда в интервале напряжений от 0 В до 0,6 В, а на рисунке 1 б – циклические вольтамперограммы данной двухэлектродной системы. Как видно из рисунка, небольшому отклонению от симметричного изменения тока на вольтамперограмме соответствует значительная асимметрия изменения потенциалов электродов. Потенциал положительного электрода изменяется от 0,1 В до 0,48 В, а потенциал отрицательного электрода – от 0,1 В до –0,15 В в первом цикле. В последующих циклах величина потенциала, соответствующая нулевому напряжению, уменьшается примерно на 50 мВ, что сопровождается аналогичным смещением величин потенциалов обоих электродов в заряженном состоянии суперконденсатора.

Величину «фарадеевской» емкости МХе_{ne}-электродов определяли путем анализа методом эквивалентных схем спектров электрохимического импеданса и нормировали на массу МХе_{ne}. Полученная зависимость нормированной величины емкости C_f от потенциала и эквивалентная схема представлены на рисунке 2 а и б, соответственно. Потенциал –0,4 В, при котором получено максимальное значение «фарадеевской» емкости ($C_f=536$ Ф/г), соответствовал потенциалу пика на циклической вольтамперограмме МХе_{ne}-электродов в трехэлектродной ячейке. Сравнивая область максимума C_f с рабочей областью потенциалов симметричного суперконденсатора на основе МХе_{ne}, представленной на рисунке 1 а, можно отметить, что область потенциалов, оптимальная для процессов сохранения заряда, описываемых емкостью C_f , находится за пределами интервала циклов заряда-разряда. У отрицательного электрода, заряженного при напряжении 0,6 В, фиксируется потенциал –0,15 В, величина C_f при данном потенциале составляет лишь третью часть от

максимальной возможной величины для данного электрода. Еще менее эффективны для накопления заряда процессы, протекающие при зарядке положительного электрода в симметричном МХене-суперконденсаторе. Как видно из рисунков 2 а и 1 а, положительный электрод начинает заряжаться при величине C_f меньшей 100 Ф/г. Область потенциалов, выше 0,2 В, на рисунке 2 а не показана, т. к. при более высоких потенциалах импедансная спектроскопия выявила значительную диссипацию энергии, обусловленную, в частности, анодным окислением Ti_3C_2 .

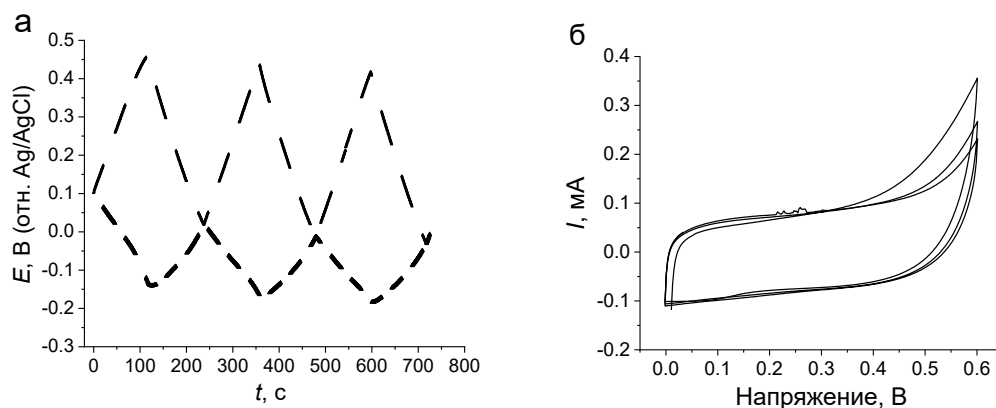


Рис 1. Графики изменения потенциалов обоих электродов симметричного суперконденсатора в циклах заряда-разряда (а) и циклические вольтамперограммы симметричного суперконденсатора при $dV/dt=5$ мВ/с (б)

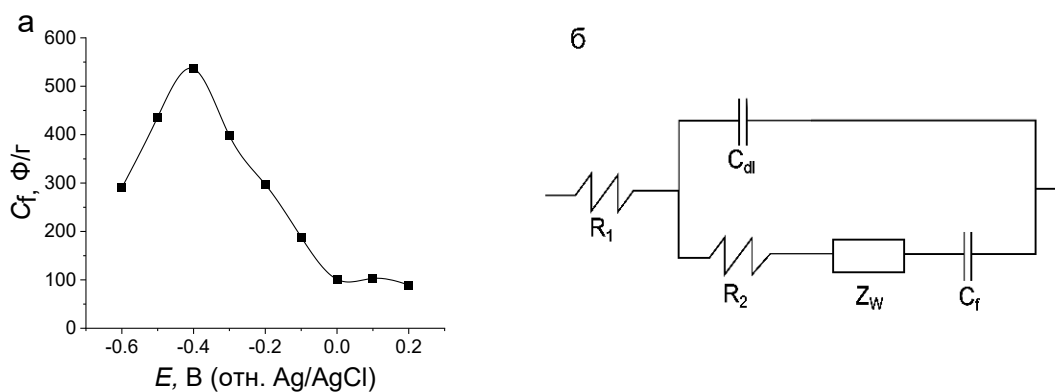


Рис 2. Зависимость «фарадеевской» емкости МХене-электрода от потенциала (а) и соответствующая электроду эквивалентная электрическая схема (б)

Таким образом, проведенное исследование показало наличие очень высокой емкости фарадеевского происхождения у МХене-электродов. Величина «фарадеевской» емкости превышает 500 Ф/г в

области максимума на зависимости емкости от потенциала. Однако наиболее эффективному использованию данной емкости в симметричном суперконденсаторе препятствует неэффективное сочетание его области заряда-разряда с областью максимальной емкости C_f . Потенциал отрицательного MXene-электрода в симметричном устройстве не достигает области максимальной емкости в циклах заряда-разряда, вследствие ограничения величины напряжения максимальной величиной потенциала положительного электрода, при котором он способен запастись зарядом без значительной диссипации энергии.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующий вывод: для эффективного использования потенциально большой «фарадеевской» электрической емкости MXene-электродов и исключения процессов диссипации энергии в положительном электроде необходимо обеспечить отрицательное смещение потенциала нулевого напряжения в варианте симметричного суперконденсатора или использовать асимметричную конструкцию.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 и 2.1.04.03/2 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025.

ЛИТЕРАТУРА

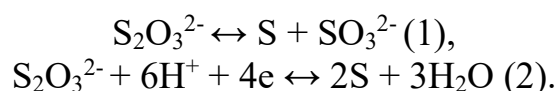
1. 2D metal carbides and nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications // ed.: B. Anasori, U.G. Gogotsi // Berlin: Springer, 2019. – 534 p.
2. Ragoisha G. Harmfulness of polysemantic terms in electrochemistry / G. Ragoisha // J. Solid State Electrochem. – 2024 – Vol. 28. – P. 1305–1311.
3. Raza W. Recent advancements in supercapacitor technology / W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E.E. Kwon // Nano Energy. – 2018. – Vol. 52. – P. 441–473.
4. Ragoisha G. A. Electrochemically generated atomic layers as building blocks of nanomaterials / G.A. Ragoisha, A.S. Bakavets, Y.M. Aniskevich, E.A. Streltsov // J. Solid State Electrochem. – 2025. – Vol. 29. – P. 1391–1399.
5. Ovodok E. A. Synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase under vacuum, its structural characterization and using for $Ti_3C_2T_x$ MXene preparation / E.A. Ovodok, M.I. Ivanovskaya, S.K. Poznyak, A.M. Maltanova, I.I. Azarko, M. Micusik, M. Omastava, A. Aniskevich // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 771. – P. 139759.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФИТ-ИОНОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЗОЛОЧЕНИЯ

Разработка бесцианидных электролитов золочения – одно из направлений развития современной электроники и приборостроения. Практический интерес представляют электролиты, обеспечивающие получение мелкозернистых осажденных слоев золота.

В настоящее время распространение получает сульфит-тиосульфатный электролит золочения, который удовлетворяет перечисленным требованиям и обладает преимуществом перед использованием цианидного электролита в процессах фотолитографии при производстве полупроводниковых изделий.

Сульфит-тиосульфатный электролит характеризуется относительной устойчивостью комплекса по сравнению с другими электролитами золочения [1]. Однако, хранение электролита в отсутствие электрохимической нагрузки приводит к седиментации. Выпадающий при хранении белый осадок был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) как ромбическая сера [2]. Образование осадка вызвано протеканием реакций:



Растворение выпавшей в осадок серы может быть достигнуто смещением равновесия реакций (1) и (2) влево при введении избытка сульфит-ионов. Для оценки влияния избытка сульфит-ионов на возможность растворения выпадающей в осадок серы в сульфит-тиосульфатный электролит золочения после седиментации при хранении был введен 50 % избыток сульфит-ионов (таблица 1). Введение избытка сульфит-иона привело к полному растворению выпавшей в осадок серы и повысило рН электролита с 1,9 до 3,5. Для достижения значения рН 5,7, характерного для свежеприготовленного электролита, в порцию электролита после введения сульфит-иона был добавлен 0,1 М раствор щелочи NaOH.

Таблица 1 – Состав электролитов золочения

№	Электролит	pH	Состав и концентрация компонентов, моль/л		
			Золото в виде HAuCl_4	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1	Свежеприготовленный электролит	5,7	0,05	0,42	0,42
2	После седиментации и растворения осадка ромбической серы введением 50 % избытка сульфит-ионов	3,5	0,05	0,63	0,42
3	Электролит (2) после добавления 0,1 М NaOH	5,7	0,05	0,63	0,42

Для оценки влияния концентрации сульфит-иона и значения pH на структуру осажденных слоев осадили 2 мкм золота при плотности тока 10 мА/см². Образцы для осаждения представляли собой полированные полупроводниковые структуры арсенида галлия с напыленными слоями Ti/Au 0,05/0,2 мкм.

Микрофотографии образцов снимали на электронном микроскопе Raith-150TWO, (рис. 1), шероховатость оценивали на конфокальном профилометре S-Neox.

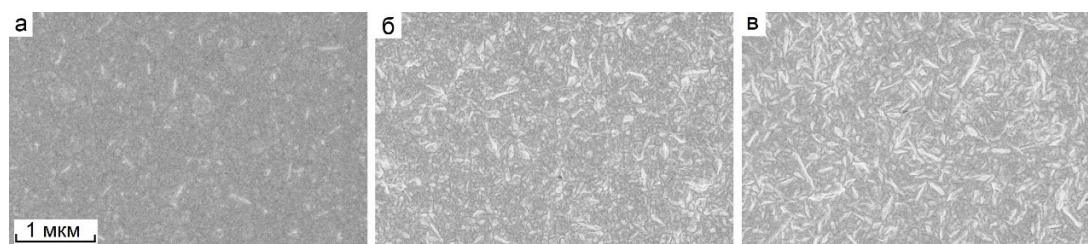


Рис. 1 – Микрофотографии слоев золота, осажденных из свежеприготовленного сульфит-тиосульфатного электролита (а), и из восстановленных электролитов с pH 3,5 (б) и pH 7 (в).

Слои золота, осажденные из свежеприготовленного электролита, имеют шероховатость $R_a = 12$ нм.

Образцы, полученные из восстановленных электролитов, характеризуются шероховатостью 17 нм и 55 нм для электролитов с pH 3,5 и 5,7 соответственно. Покртия, осажденные из свежеприготовленного электролита и восстановленного электролита с pH 3,5, имеют зеркальный блеск и золотистый цвет. Слой золота из восстановленного электролита с pH 5,7, имеет матовую текстуру.

Таким образом, была исследована возможность восстановления сульфит-тиосульфатного электролита золочения после седиментации и выпадения осадка ромбической серы. Введение 50 % избытка сульфит-ионов привело к растворению серы.

Исследована морфология слоев золота, осажденных из свежеприготовленного и восстановленных электролитов. При плотности тока 10 мА/см² наиболее гладкие осадки получены из свежеприготовленного электролита Ra = 12 нм. Осаждение из восстановленных электролитов с pH 3,5 и 5,7 приводит к получению осадков с шероховатостью Ra 17 нм и 55 нм соответственно.

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEWM-2024-0008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Trujić V. Non-Cyanide Electrolytes for Gold Plating – A Review // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V. 8. P. 6620–6646.

2. Вайсбеккер М. С., Бекезина Т. П., Останина Т. Н. Исследование влияния срока хранения и использования сульфит-тиосульфатного электролита золочения на его стабильность и морфологию осаждённых слоёв золота // Сборник материалов V Международной научной конференции молодых ученых. г. Энгельс: Из-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2023. С. 51–55.

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ

Анодные электрохимические процессы широко используются в электронике. С помощью анодного травления создаются отверстия с высоким аспектным отношением для реализации TSV-технологии в производстве 2,5D-микросборок [1]. Анодное окисление алюминия используется для создания темплат при изготовлении наноразмерных металлических волокон. Известны способы изготовления носителей магнитной записи путем заполнения пор в оксиде алюминия магнитными сплавами на основе кобальта [2].

Технологические возможности синтеза пространственно-упорядоченных композиционных наноструктур существенно расширяются при проведении процессов в нестационарных режимах электролиза.

Для проведения анодных процессов в нестационарных условиях разработан и изготовлен макетный образец программно-аппаратного комплекса для проведения высоковольтных анодных процессов в нестационарных режимах, показанный на рис. 1.

Программно-аппаратный комплекс обеспечивает работу в режимах стабилизации тока и напряжения. При стабилизации тока имеется возможность ограничения максимального напряжения. В режиме стабилизации напряжения можно задать ограничение по максимальному току. Эти возможности особенно важны в анодных процессах, так как в начальный момент технологического процесса, когда анодный окисел только начинает расти, необходимо ограничивать ток. В процессе роста покрытия можно задать максимальное напряжение формовки окисла, которое определяет толщину барьерного слоя.

Режимы работы программно-аппаратного комплекса задаются из окна управляющей программы персонального компьютера. Задаются форма, длительность и амплитуда импульсов, длительность пауз, режим стабилизации (ток или напряжение) и уровень ограничения (тока в режиме стабилизации напряжения, напряжения в режиме стабилизации тока).



Рис. 1 – Программно-аппаратный комплекс для проведения высоковольтных анодных процессов в нестационарных режимах

Длительность процесса может быть задана по количеству циклов либо по времени. В любой момент времени процесс может быть приостановлен (с последующим продолжением) либо полностью остановлен оператором из окна управляющей программы.

Форма импульсов синтезируется кусочно-линейным способом на двадцати отрезках, как это подробно описано в [3]. Длительность импульса и паузы – от 1 секунды до 10 часов. Примеры некоторых простых форм импульсов приведены на рис. 2.

Амплитуда выходного тока может быть задана в пределах от 0,1 до 5 А, выходного напряжения – от 1 до 250 В.

Программно-аппаратный комплекс может работать как под управлением персонального компьютера, так и в автономном режиме под управлением одной из ста программ, предварительно записанных в энергонезависимую память устройства. Связь с персональным компьютером осуществляется через порт USB.

Питание осуществляется от сети переменного тока 230 В, 50 Гц. Входные и выходные цепи гальванически изолированы от сети и от корпуса, обеспечена защита от короткого замыкания и перегрева.

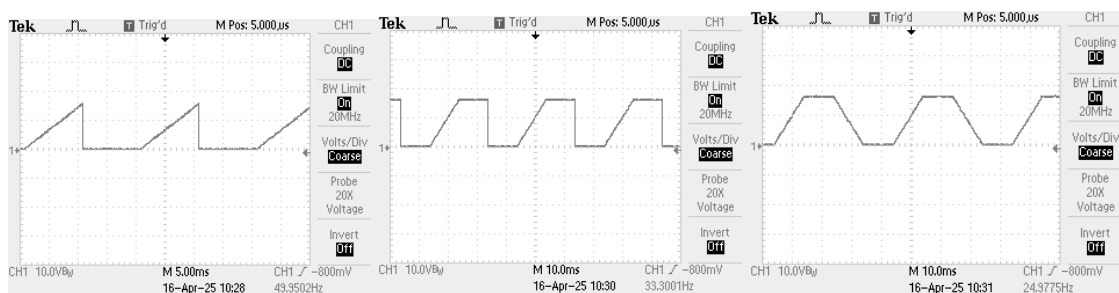


Рис. 2 - Осциллограммы синтезированных управляющих импульсов различной формы

Опытная эксплуатация программно-аппаратного комплекса показала, что проведение анодных процессов в нестационарных условиях с использованием импульсных токов позволяет реализовать технологические процессы, которые сложно, а в некоторых случаях невозможно осуществить на постоянном токе. Использование импульсных токов позволяет решить следующие проблемы:

- значительно улучшить тепловые режимы при проведении анодных процессов на высоких плотностях тока;
- улучшить массоперенос в отверстиях с высоким аспектным отношением – на протяжении паузы за счет диффузионных процессов из отверстий удаляется отработанный электролит и поступает свежий;
- интенсифицировать процессы в труднодоступных местах, таких как отверстия с высоким аспектным отношением.

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. Композиционные пленки для систем магнитной записи / А.М. Гиро. – Мн.: Бестпринт, 2005. – 226 стр. ISBN 985-6722-98-5.
3. 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.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕКАЛИБРОВКИ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Серебряные электроды сравнения используют для контроля технологических высокотемпературных процессов в хлоридных расплавах, таких как получение покрытий и высокочистых веществ, электрорафинирование, экстракция жидкими металлами и фракционирование ядерных отходов. Во время длительных электрохимических процессов возможно изменение потенциала электрода сравнения [1–3] либо за счет изменения структуры мембраны чехла и её сопротивления, либо из-за массопереноса через диафрагму и изменения содержания компонентов в электроде сравнения. Дрейф часто используемого серебряного электрода сравнения может находиться в диапазоне 0,5 – 8,5 мВ/ч [2], что является значительной величиной для контроля технологического процесса. Отсюда возникает необходимость повторной калибровки электрода сравнения непосредственно в рабочей среде во время проведения технологического процесса.

В данной исследовательской работе для перекалибровки серебряного электрода сравнения предлагается транзиентный электрохимический метод циклической вольтамперометрии. Способ основан на электрохимическом разложении незначительного количества непосредственно сольвента рабочей среды, представляющего собой хлоридный расплав щелочных металлов. При этом, в процессе разложения на рабочем электроде выделяется хлор, потенциал которого является калибровочной точкой.

В ходе исследований были определены оптимальные диапазоны параметров метода циклической вольтамперометрии для получения воспроизводимых значений хлорного потенциала. Насыщение поверхности рабочего электрода хлором зависит от скорости сканирования и от необходимой максимальной плотности тока. В свою очередь, плотность тока находится в определенной взаимосвязи от потенциала верхней границы при заданной площади поверхности рабочего электрода. Влияние этих параметров на измеряемый потенциал хлора относительно серебряного электрода сравнения с содержанием хлорида серебра 1 мол.% представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость величины хлорного потенциала от площади поверхности рабочего электрода из стеклоуглерода и потенциала верхней границы сканирования при скорости сканирования 0,1 В/с в расплаве LiCl-KCl-CsCl при температуре 400°C.

Верхняя граница сканирования, В	Площадь поверхности рабочего электрода, см ²					
	0,92		1,48		2,12	
	Потенциал хлора, В	Плотность тока, А/см ²	Потенциал хлора, В	Плотность тока, А/см ²	Потенциал хлора, В	Плотность тока, А/см ²
1,8	1,16207	0,1256	1,16207	0,0781	1,16207	0,0545
1,7	1,16207	0,1054	1,16207	0,0655	1,16207	0,0457
1,6	1,16207	0,0860	1,16207	0,0534	1,15433	0,0373
1,5	1,16207	0,0635	1,15867	0,0395	1,14823	0,0276
1,4	1,15235	0,0456	1,13447	0,0283	1,12044	0,0198

Для получения воспроизводимой величины потенциала хлора при увеличении площади поверхности рабочего электрода необходимо сдвигать в сторону большей величины верхнюю границу сканирования, что связано с достижением достаточного количества выделяющегося хлора для насыщения приэлектродного слоя.

При скоростях сканирования менее 0,008 В/с и более 0,2 В/с измеряемый потенциал хлора некорректен в связи с локальным изменением температуры при пропускании тока и анодным эффектом на рабочем электроде.

При сканировании циклической вольтамперометрией на рабочем электроде при потенциалах хлора на рабочем электроде происходит только выделение хлора, а не других компонентов рабочей среды. Хлорный потенциал воспроизводится как в чистом сольвенте, так и при добавлении хлорида исследуемого элемента. Таким образом, влияние присутствия соединений других элементов – компонентов рабочей среды на измеряемый потенциал отсутствует.

Сравнение результатов измерений потенциала хлора методом циклической вольтамперометрии с данными первичной калибровки эталонным методом измерения ЭДС относительно хлорного электрода сравнения указывает на корректность определения границ диапазонов критериев разработанного способа.

Таким образом, применение циклической вольтамперометрии в качестве метода для перекалибровки электрода сравнения обеспечивает воспроизводимый результат в рамках конкретных критериев выбора диапазона используемых параметров во время

длительного технологического процесса в присутствии соединений других элементов – компонентов рабочей среды. При этом электрод сравнения не надо извлекать из аппарата для повторной калибровки или заменять его на другой электрод сравнения. Способ относительно прост и может быть реализован в промышленных условиях с привлечением стандартного электрохимического оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang L. Some investigations of the Ag/AgCl in LiCl-KCl eutectic reference electrode / L. Yang and R. H. Hudson // Journal of Electrochemical Society. – 1959. – 106, 11. – P. 986 – 990.
2. Choi S. Long-term stability of mullite and magnesia-encased Ag/Ag⁺ reference electrodes in molten MgCl₂-KCl-NaCl / S. Choi, J. Steppan and M.F. Simpson // Journal of Electrochemical Society. – 2023. – 170, 5. – P. 057505.
3. Torrie J.M. Communication-The development of a stable and practical saturated reference electrode for molten chloride salt systems / J.M. Torrie, R. Fuller, and D. Rappleye // Journal of Electrochemical Society. – 2024. – 171, 5. – P. 053508.

Матвеева В.О.^{1,2}, Зубова О.А.², Векша А.А.²

¹ Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

²ОАО "ИНТЕГРАЛ" - управляющая компания холдинга "ИНТЕГРАЛ",
г. Минск, Республика Беларусь

ЖИДКОСТНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ТИТАНА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОБОЛОМЕТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Тепловизор – это прибор, который позволяет одинаково хорошо контролировать ситуацию (вести наблюдение) днем и ночью при любых погодных условиях, работая в тепловом, невидимом для человеческого глаза спектральном диапазоне, и тем самым, позволяя видеть то, что недоступно приборам ночного видения, обычным телекамерам и телекамерам с инфракрасной подсветкой.

Инфракрасное излучение через специализированную, как правило, германиевую оптику попадает на детектор, чувствительные элементы которого меняют свои свойства, вследствие чего изменяется снимаемый с них электрический сигнал. Далее этот сигнал обрабатывается блоком электроники, и информация об излучении преобразуется в вид, понятный человеческому мозгу – выдается псевдовидеоизображение тепловой картины, принимаемой приемником.

Основной элемент в тепловизоре, как и в любом другом приборе – это его чувствительный элемент. В тепловизорах – это микроболометр и от качества и характеристик этого элемента будет зависеть конечная способность прибора выполнять свою функцию. Инфракрасное излучение с длиной волны от 7,5 до 14 мкм попадает на материал детектора, нагревая его и тем самым изменяя его электрическое сопротивление, что можно использовать для создания изображения.

Широко известны терморезистивные микроболометры, работающие на принципе изменения сопротивления терморезистора, изготовленного из металла с малым температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), или терморезисторов на основе поликристаллических полупроводников с высоким ТКС.

Слой «Терморезистор» в микроболометрической матрице сформирован методом взрывной фотолитографии в слое металлизации на основе титана. Взрывная литография – метод переноса рисунка со слоя фоторезиста на поверхность пластины с помощью нанесения тонкого слоя некоторого материала поверх проявленного рисунка в фоторезисте и последующего удаления фоторезиста. [1] При этом на

поверхности пластины остается только материал, нанесенный на открытые области. Для проведения взрывной фотолитографии используют негативные фоторезисты. Негативные фоторезисты под действием актиничного излучения образуют защищенные участки рельефа. После задубливания (термообработки) в результате реакции фотополимеризации освещенные при экспонировании участки не растворяются в проявителе и остаются на поверхности подложки. При этом рельеф представляет собой негативное изображение элементов фотошаблона. Негативные фоторезисты обеспечивают получение отрицательного наклона профиля проявления, который позволяет воспроизводимо удалять пленку металла, нанесенную посредством термического, электронно-лучевого или другого способа напыления, обеспечивающий направленный поток материала. Этим объясняется использование негативных фоторезистов при проведении взрывной фотолитографии.

Использование взрывной фотолитографии выявило некоторые проблемы:

- остатки фоторезиста по краю металлизации;
- отсутствие контакта между титаном и нижележащим алюминием.

В целях исключения данных дефектов было принято решение формировать микрорисунок в слое титана путем жидкостного травления. В стандартной полупроводниковой технологии жидкостное травление проводят в растворе перекиси водорода и водного аммония. Однако данный раствор не мог использоваться в технологии изготовления микроболометрической матрицы в связи с особенностями структуры схемы изделия. Так же, из-за химической природы титана, маска фоторезиста имеет плохую адгезию к этому слою, что выражается в отслаивании маски фоторезиста и приводит к некачественному травлению слоя металлизации.

При анализе литературы в части химического травления титана было определено, что титан подвергается равномерному травлению в смеси азотной и плавиковой кислот. [2] Так же, в некоторых источниках сказано, что уксусная кислота достаточно равномерно окисляет титан. При подборе различных травителей, используемых в полупроводниковой технологии, был выявлен травитель состава, представленного в таблице 1, взаимодействие с которым могло бы обеспечить равномерное травление слоя титана.[3]

Таблица 1 – Состав экспериментального травителя №1

Кислота	Количество, моль/л
Фтористоводородная (HF)	0,255
Азотная (HNO ₃)	13,143
Уксусная (CH ₃ COOH)	0,957

Для того, чтобы проверить как будет реагировать слой титана на пластине на данный травитель, пластину с распыленным титаном толщиной 100 нм без фоторезистивной маски опустили в ванну с данным травителем. Через 58 с поверхность пластины полностью очистилась от слоя титана.

Следующим этапом контроля травления металлизации в данном травителе было травление слоя титана через маску фоторезиста. При проведении процесса травления, на середине травления наблюдалась деформация маски фоторезиста, не выдерживавшей агрессивной среды данного травителя. Это выражалось в растрескивании маски и ее отслаивании. В связи с этим необходимо было снизить агрессивность раствора уменьшением его концентрации.

Опытным путем было выявлено, что для приемлемого травления металлизации и сохранности маски фоторезиста необходимо уменьшить концентрации компонентов раствора. Приготовление данного раствора (травитель №2) проводилось непосредственно в ванне, в которой проходил процесс травления, с добавлением воды в готовый исходный травитель №1.

Таблица 2 – Состав экспериментального травителя №2.

Кислота	Количество, моль/л
Фтористоводородная (HF)	0,2
Азотная (HNO ₃)	12,048
Уксусная (CH ₃ COOH)	1,011

На рисунке 1 представлен внешний вид структуры и результаты измерений размеров элементов до проведения химического травления по маске фоторезиста.

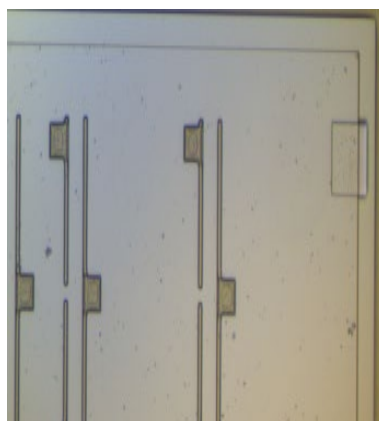
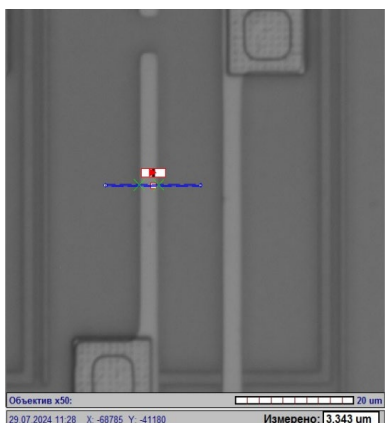


Рис 1 – Внешний вид элементов и их линейные размеры по маске фоторезиста

На рисунке 2 представлен внешний вид структуры после проведения химического травления.

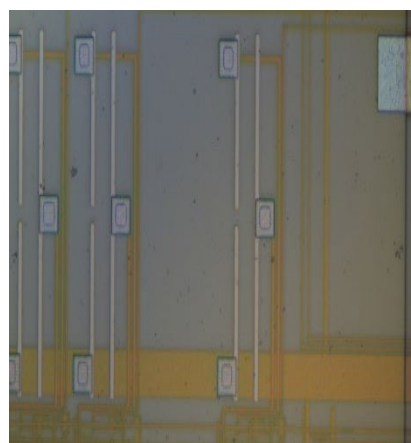
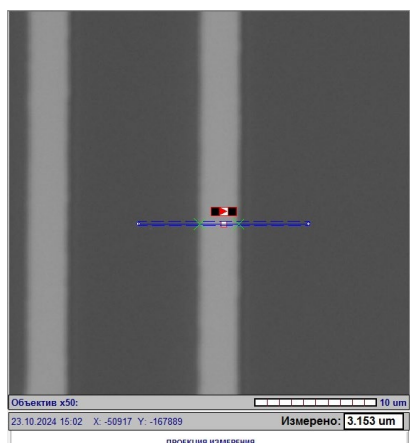


Рис 2 - Внешний вид элементов и их линейные размеры после химического травления

В таблице 3 представлено сравнение размеров контролируемых элементов маске фоторезиста и после химического травления.

Таблица 3 – Результаты замеров размеров элементов после химического травления

Элемент	Термозакороченный резистор
Топологический размер, мкм	4,0
Размер после фотолитографии, мкм	3,343
Размер после травления, мкм	3,153
Уход размера, мкм	-0,19

Процесс жидкостного травления прошел без каких-либо отклонений. При визуальном контроле не было обнаружено остатков фоторезиста по краю металлизации. После химического травления элементы имеют четкий и ровный контур. Такого эффекта удалось добиться полученными опытным путем концентрациями кислот в травителе. Взаимодействие азотной и фтористоводородной кислот травит титан неравномерно. В травитель добавлена уксусная кислота, которая из-за своего химического взаимодействия с титаном, позволила добиться равномерности травления, а именно, ровного контура элемента. Так же, подобранная концентрация травителя позволила сохранить адгезию между маской фоторезиста и слоем титана. Анализируя таблицу 3 видно, что при травлении элемента уход линейного размера составляет 0,19 мкм, что является 5% от размера, полученного по маске фоторезиста. Такой уход линейного размера является более чем удовлетворительным при проведении жидкостного травления. Контроль электрических параметров схемы после проведения химического травления слоя титана показал наличие контакта между титаном и нижележащий алюминий.

В ходе исследования не было выявлено каких-либо дефектов после проведения процесса жидкостного травления, также были решены основные проблемы, возникшие при формировании слоя «Терморезистор» методом взрывной фотолитографии, что подтверждает возможность использования жидкостного травления титана, как метод формирования данного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ взрывной фотолитографии: пат. RU 2610843/ Ламбакшев Алексей Федорович, Котомина Валентина Евгеньевна, Зеленцов Сергей Васильевич, Антонов Иван Николаевич, Горшков Олег Николаевич. Оpubл. 16.02.2017.

2. Коррозионное поведение титановых материалов с ультрамелкозернистой структурой / Н. А. Амирханова [и др.] Металлы : научно-технический журнал / Российская академия наук. Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова М.2010 №3 С. 101-107 ISSN 0869-5733 Библиогр.: с. 106-107 (19 назв.)

3. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine (Springer Berlin, 2001).

УДК 621.793.75

В.В. Жилинский¹, О.О. Остапук¹, В.В. Яскельчик¹,
В.В. Чаевский², А.М. Милюкова³

¹БГТУ, Минск, Беларусь;

²БГУИР, Минск, Беларусь;

³ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

ФОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Fe-УДА ДЛЯ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В Республике Беларусь широко применяется инструмент со строгальными и рубильными ножами из быстрорежущих сталей в основном производства РФ, КНР и ЕС. Замена такого инструмента требует дополнительных затрат, поэтому восстановление и упрочнение деревообрабатывающего инструмента является важной и актуальной задачей [1].

В настоящее время одним из перспективных направлений восстановления ножевого инструмента является нанесение композитных гальванических покрытий Fe и Cr, модифицированных наноразмерными частицами [1]. В частности, включение ультрадисперсных алмазов (УДА) в железную матрицу позволяет существенно повысить твердость и износостойкость покрытий [2].

В связи с этим, основной целью данной работы является разработка методики формирования на лезвиях стальных ножей деревообрабатывающего инструмента упрочняющих гальванических покрытий Fe-УДА, а также исследование их структуры и физико-механических свойства.

Гальванической методом были сформированы покрытия Fe, Fe-УДА с толщиной 10 мкм на поверхности лезвий деревообрабатывающих ножей из стали 60С2, которые используются при резании заготовок из древесины хвойных пород.

Электролитическое осаждение железа проводили из сульфатного электролита железнения при температуре 30–40° С и плотностях тока 10–20 А/дм². Установлено, что при плотности тока 15 А/дм² формируется твердая железная основа с микротвердостью 450–570 НV⁵⁰. В этом случае величина микротвердости железного покрытия не превышает значения микротвердости основы ножа из закалённой стали 60С2А, которая составляет 520–670 НV²⁵.

Введение в электролит железнения 1 г/л УДА (Colin 450) позволяет получать покрытия Fe-УДА с микротвердостью до 820 НV²⁵.

СЭМ-снимки (Рис. 1) поверхности с кромкой лезвия ножа с Fe-УДА покрытием, полученные с помощью электронного микроскопа MIRA 3 (TESCAN), показывает, что Fe-УДА покрытие достаточно равномерно сформировано на поверхности лезвия и повторяет его рельеф.

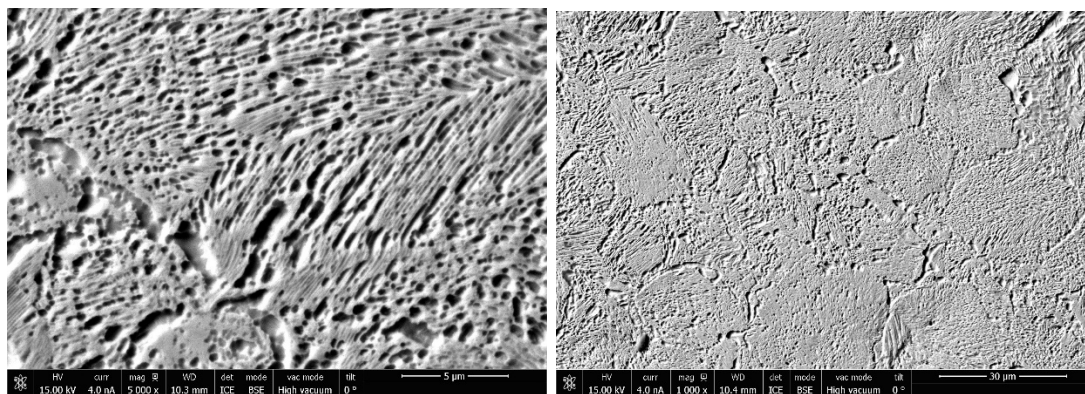


Рис. 1. СЭМ-снимки (помощью электронного микроскопа MIRA 3 (TESCAN)) поверхности с кромкой лезвия ножа с Fe-ДНА покрытием

Шероховатость (R_a) покрытия Fe-УДА составляет 2,0–3,8 мкм, что обусловлено исходной шероховатостью лезвия ножа из стали 60С2.

Фазовый состав сформированных Fe-УДА покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku) в Cu-K_α излучении.

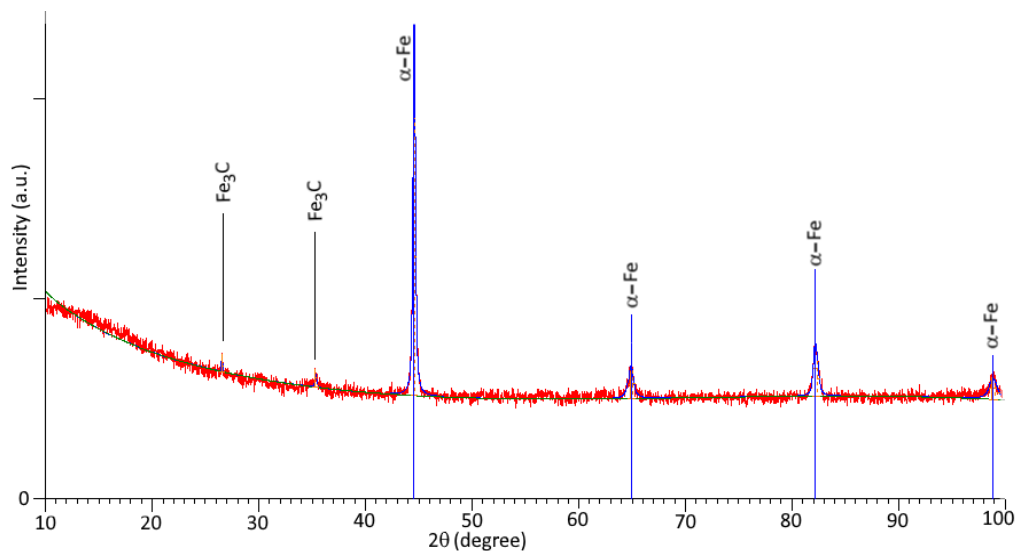


Рис. 2. Рентгенограмма Fe-УДА покрытия

Рис. 2 показывает, что Fe-УДА покрытие, осажденное на поверхность лезвий строгальных ножей, содержат фазы $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C .

Результаты скретч-тестов показывают относительно высокую прочность Fe-УДА покрытия – разрушение покрытия начинается после 1000 м (Рис. 3). Характер разрушения покрытия можно отнести к типу разрушения при сжатии и растяжении [1].

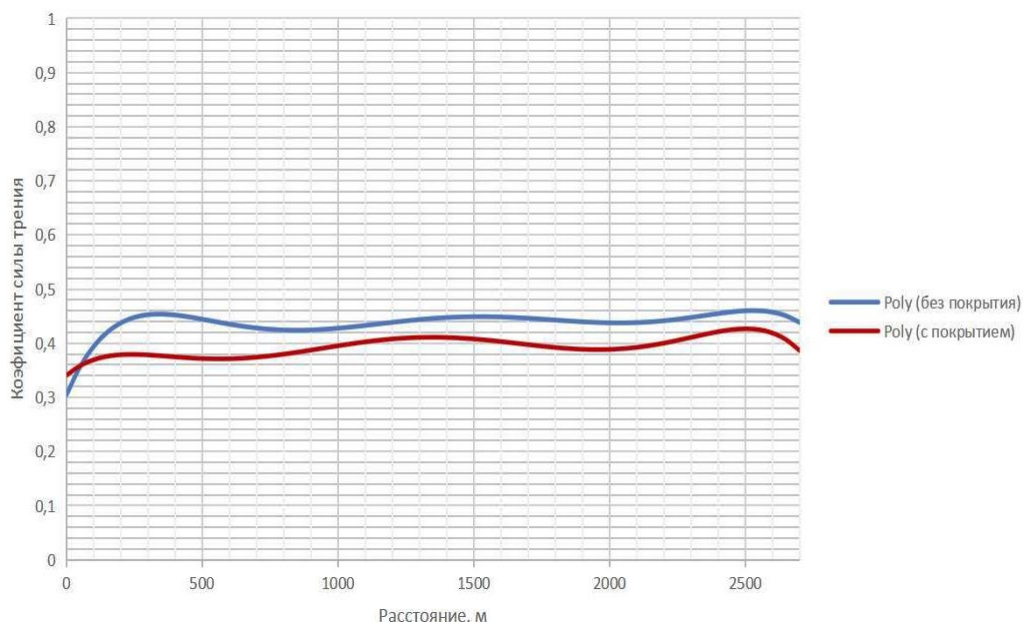


Рис. 3. Зависимость коэффициент трения от расстояния при скретч-тесте Fe-УДА покрытия на поверхности ножа из стали 60C2

На основании Рис. 3 можно сделать вывод, что для Fe-УДА покрытия коэффициент трения возрастает с 0,35 до 0,4 после 1000 м истирания стальным шариком (ШХ10) и далее незначительно колеблется до момента разрушения покрытия при 2500 м истирания. Характер разрушения покрытия можно описать как скалывание [1]. С точки зрения скретч-теста Fe-УДА покрытия демонстрируют хорошую адгезию к подложке. Следует отметить, что для непокрытого ножа из стали 60C2 (Рис. 3) характерна величина коэффициента трения равная 0,41–0,45.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chayeuski V., Taleb A., Zhyllinski V., Kuleshov A., Shtempliuk R. Preparation and characterization of the Cr-nanodiamonds/MoN coatings with performant mechanical properties // Coatings. – 2022. – Vol. 12, iss. 7. – P. 1012.
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник: в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение. 1985 – Т. 1. – 240 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСТОКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ С ГИДРАЗИНОМ

Покрyтия золотом, благодаря высокой электропроводности и химической инертности, находят свое применение не только в декоративно-прикладных областях, но и в радиоэлектронной технике. Процессы бестокового осаждения золота просты в применении и имеют ряд преимуществ перед процессами гальванического золочения, например высокая равномерность осаждаемых покрытий, отсутствие необходимости подведения электрического контакта, простота оборудования. Существующие составы химического золочения балансируют между приемлемой скоростью осаждения и стабильностью раствора. Под стабильностью раствора химического золочения понимают такое состояние, при котором объемное восстановление ионов золота отсутствует и также допускается возможность его корректирования.

К настоящему моменту хорошо изучены составы, содержащие такие восстановители как: аминокислоты, гидразин, гипофосфит и другие. Недостатком боргидридных ванн химического золочения является невозможность осаждения покрытий на никелевую поверхность, поскольку скорость его восстановления приблизительно в 100 раз ниже, чем гидразина. Задачей данной работы является исследование раствора бестокового осаждения золотых покрытий с гидразином на подложке из сплава Ni-P. Растворы на основе гидразина принято считать иммерсионными, то есть предельная толщина, которую удается достичь, составляет не более 100–200 нм. Получение слоев толщиной 1 и более мкм открывает возможности для золочения контактных площадок под проводочный монтаж полупроводниковых элементов. Актуальность данного исследования продиктована необходимостью отечественной локализации электротехнических технологий и производств.

Исследуемый в данной работе раствор содержит в составе: соль золота, буфер (рН раствора 5,5), комплексообразователь, восстановитель и ускоритель. Осаждение проводится на подложке химически осажденного сплава Ni-P.

На рис. 1 представлены данные зависимости толщины золотого покрытия от времени его нанесения из растворов иммерсионного

золочения УМ-IG, тиомочевинной ванны химического золочения и этого же состава, но с предложенной добавкой ускорителя. Графики показывают, что толщина покрытия, получаемого из раствора УМ-IG, выходит максимум (0,22 мкм) за 60 минут, дальнейшего роста покрытия не происходит. В то же время при длительной выдержке образцов в составе химического золочения с тиомочевинной рост покрытия не прекращается, хотя скорость осаждения замедляется. Для интенсификации процесса осаждения золота из этого раствора химического золочения в него дополнительно вводится ускоритель, подавляющий ингибирующее действие цианида. Верхняя кривая отражает то, насколько удастся ускорить рост золотых покрытий.

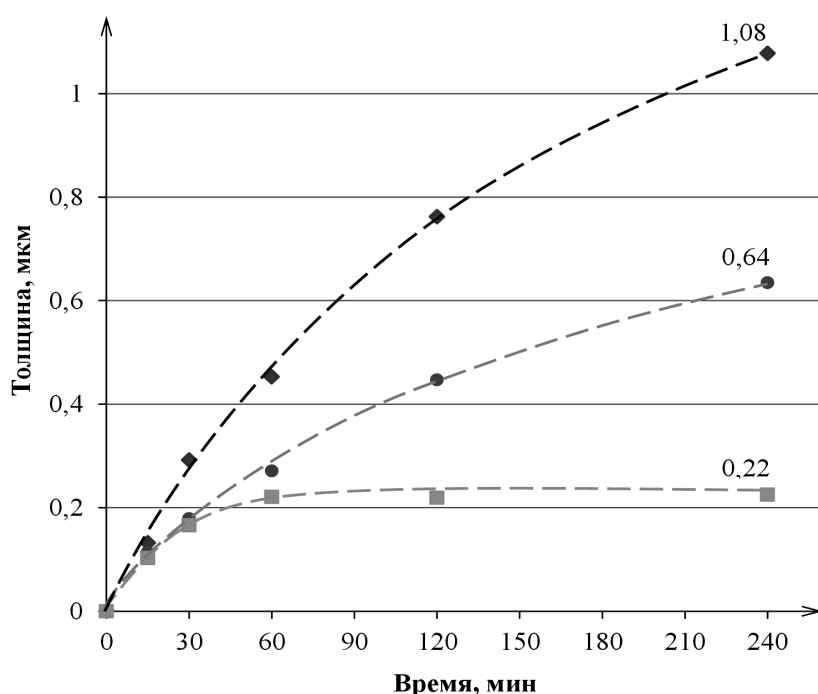


Рис. 1. Раствор иммерсионного золочения (■); раствор без ускорителя (•); раствор с ускорителем 1 г/л (♦). Температура 85°C, рН=5,5, перемешивание отсутствует, подложка Ni-P

При снижении концентрации соли золота, что естественно в процессе осаждения, увеличивается шероховатость покрытия. При корректировке содержания золота в растворе замечено незначительное снижение скорости процесса (0,45 мкм/ч при первом осаждении и 0,41 мкм/ч после корректировки), что должно быть связано с накоплением ионов никеля из подложки.

Выбор подходящей буферной системы имеет особое значение в разработке состава химического золочения. В разрабатываемом

составе буфер имеет $\text{pH} = 5,5$, а буферная ёмкость достаточна, чтобы поддерживать значение кислотности на постоянном уровне после каждого осаждения.

На рис. 2 приведена зависимость толщины покрытия от перемешивания в растворе с ускорителем. График показывает, что даже малое увеличение скорости перемешивания способствует повышению скорости осаждения (0,45 мкм/ч без перемешивания и 0,98 мкм/ч при перемешивании 100 об/мин).

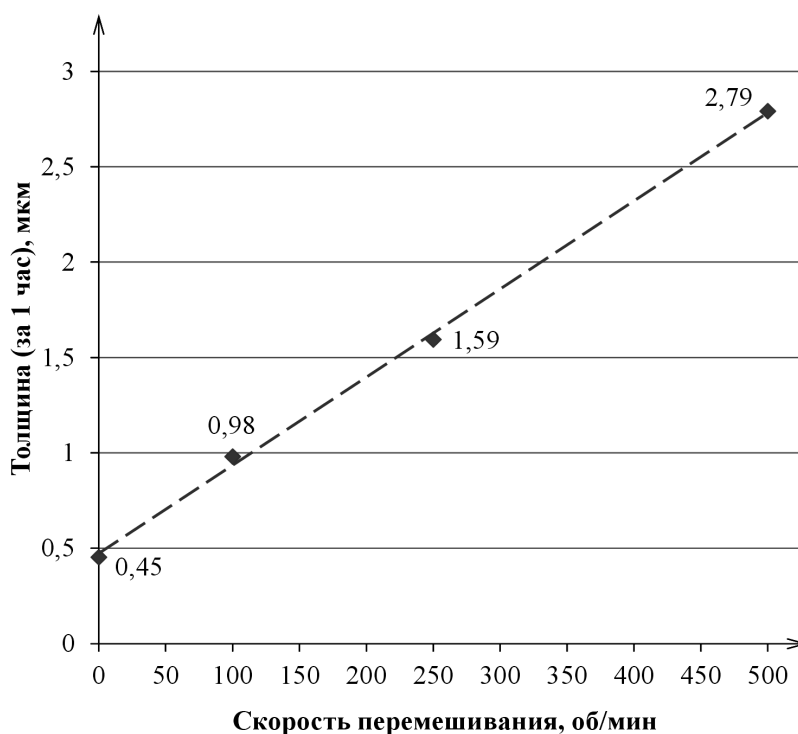


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия от гидродинамического режима. Температура осаждения 85°C , $\text{pH}=5,5$, подложка Ni-P

Таким образом можно заключить, что составы с тиомочевинной и ускорителем не уступают по скорости осаждения ваннам химического золочения, содержащих боргидрид в качестве восстановителя, особенно в условиях перемешивания.

Исследования тиомочевинных ванн химического золочения продолжаются, поскольку пока не удастся повысить срок службы растворов. Накапливаемый никель ухудшает вид покрытия и может привести к сильному снижению толщины золотых пленок. Введению подходящего комплексона, прочно связывающего никель, препятствует pH раствора и явление высаливания, при котором ранее растворенный лиганд выпадает в виде самостоятельной фазы на дно ёмкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mallory, G. O., Hajdu, J. B. Electroless Plating - Fundamentals and Application. – N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 1990. – 538 p.
2. Schlesinger M., Paunovic M. Modern electroplating. Fifth edition. – N.Y.: John Wiley & Sons, 2010. – 737 p.
3. Electroless gold plating solutions, пат. US3506462 Соединенные Штаты, заявл. 24.10.1967, опубл. 14.04.1970
4. Усовершенствованные стабилизация и рабочие характеристики автокаталитических способов нанесения покрытия методом химического восстановления, пат. RU2398049C2 Российская Федерация, заявл. 13.12.2005, опубл. 27.08.2010

ИННОВАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ БАТАРЕЙ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Несмотря на бурное развитие новых систем аккумулирования электроэнергии, в частности литий-ионных аккумуляторов, свинцово-кислотные технологии сохраняют тенденцию устойчивого роста. Согласно [1] рынок свинцово-кислотных АКБ ожидает рост до 36,83 миллиардов \$ к 2029 году с совокупным ежегодным ростом (CAGR) 6,2%. Движущими силами рынка по-прежнему остается автомобильная промышленность, подкрепленная правительственными инициативами в области электромобильного транспорта, где свинцово-кислотные АКБ используются во вспомогательных системах.

Ожидаемыми технологическим трендами являются графен-модифицированные ячейки, углеродные добавки для материала электродов, VRLA стационарные АКБ, автоматическая диагностика ячеек и т.п. Согласно Battery University, AGM является предпочтительной технологией аккумуляторов для легкого транспорта и мотоциклов, благодаря меньшему весу, меньшим риском утечки кислоты, хорошей работоспособности при низких температурах. Эти аккумуляторы также находят применение в судостроении и робототехнике.

В Республике Беларусь работает два завода по производству свинцово-кислотных АКБ, входящих в состав холдинга 1AK-GROUP. Завод ООО «Зубр Энерджи» производит полный спектр залитых необслуживаемых стартерных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей для легковых и грузовых автомобилей, автобусов, автотракторной техники, в т.ч. на конвейерные линии крупных автопроизводителей. Предприятие подтвердило высокий уровень менеджмента качества, - сертификат ISO9001, прошло сертификационный аудит IATF 19649, имеет сертификат в области менеджмента охраны окружающей среды ISO14001. В октябре 2024 г. запущено серийное производство батарей типа PzS, будут освоены новые форм факторы свинцово-кислотных АКБ. Новейший в Республике Беларусь завод по производству стартерных аккумуляторных батарей для всех типов автомобилей ООО

«Аккумуляторный Альянс» активно внедряет новые технологии изготовления стартовых АКБ.

В докладе дается описание инновационных технологий серийного производства свинцово-кислотных АКБ, внедренных в последние годы на заводах Республики Беларусь.

Технология штамповки решетки является одной из прогрессивных для производства стартерных свинцово-кислотных батарей, широко применяется менее двух десятков лет. На ООО «Зубр Энерджи» технология внедрена с июня 2024 года. Преимущества токоотводов, изготовленных методом штамповки: стабильность геометрии пластины, наличие рамки по периметру токоотвода, препятствующей росту положительной электродной пластины в процессе эксплуатации АКБ, отсутствие острых кромок, что снижает вероятность повреждения сепаратора и риск короткого замыкания. Другими преимуществами является свобода выбора рисунка решетки, оптимизированного по плотности пропускаемого тока, отсутствие излишних узлов между жилками, что снижает остаточные механические напряжения, замедляет коррозию.

Решетка более технологична в изготовлении и для последующих операций производственного цикла. Испытания АКБ, изготовленной с применением штампованных (Punch) токоотводов, на виброустойчивость показали превосходные результаты. При этом ранее изготавливаемый продукт с использованием электродных пластин, произведенных по технологии ExMet (тянуто-резаная), демонстрируют несколько худшие показатели по виброустойчивости.

Штампованная решетка изготавливается из свинцовой ленты при помощи штампа-матрицы. С октября 2023 года освоило процесс литья широкой свинцовой ленты толщиной до 1,2 мм и шириной до 320 мм, что позволяет существенно повысить производственные мощности и сократить энергетические потери в процессе литья. Преимуществом освоенного техпроцесса является его универсальность, т.к. широкая лента используется в качестве полуфабриката для изготовления свинцово-кальциевой решетки по технологии штамповки (Punch). Для изготовления решетки по технологии ExMet широкая лента разрезается на три более узкие полосы.

В связи с переходом на штамповку из широкой ленты возникает задача организации непрерывности процесса при переходе от полуфабриката «узкая лента» к полуфабрикату «электродная пластина». Свинцовая лента после литья направляется на дозревание с целью стабилизации кристаллической структуры свинца и придания стабильных механических свойств, важных при последующей

обработке. Этот этап не может быть ускорен. Поэтому синхронизация линий литья ленты с оборудованием для последующих технологических операций с целью организации непрерывного технологического процесса сложно реализуема. Это приводит к необходимости организации операционных заделов полуфабриката с организацией отслеживания срока хранения, который имеет также верхний предел – 30 суток. Некоторые зарубежные предприятия, кроме операционного задела свинцово-кальциевой ленты, имеют заделы свинцово-кальциевой решетки. На предприятиях Холдинга «Зубр Энерджи» (с 2023 г.) и ООО «Аккумуляторный Альянс» (с 2021 г.) организован непрерывный технологический процесс от полуфабриката свинцово-кальциевой ленты до полуфабриката влажной электродной пластины. Это позволило сэкономить производственные площади, ресурсы, снизить объем оборотных средств, вложенных в полуфабрикат свинцово-кальциевой решетки.

Зарядка батарей на водяных ваннах – еще одна прогрессивная технология, освоенная на предприятиях. Вода, в которую погружается корпус батареи, обеспечивает эффективный отвод тепла, выделяющегося при зарядке. С использованием этого метода удастся снизить время формования батареи, а также обеспечить равномерность температуры во всех элементах батареи, что приводит к более равномерному формированию материала положительной и отрицательной пластин и увеличивает срок жизни батареи. Одновременно с зарядкой в водяных ваннах внедрен технологический процесс зарядки (формирования) АКБ тяжелой группы емкостью 125-220 Ач на установках с рециркуляцией электролита. Известно, что главным недостатком, замедляющим время производства батареи, является нагревание электролита при зарядке. Суть технологии рециркуляции электролита состоит в том, что зарядка АКБ происходит при повышенных (более 80А) значениях тока, что по крайней мере вдвое повышает производительность линии и при этом является более экологически чистой техникой по сравнению с традиционной. Непрерывный контроль температуры и плотности электролита позволяет лучше сформировать активный материал пластин и обеспечить лучшее качество батареи.

В последнее время перед предприятиями холдинга 1AK-GROUP встала задача изготовления свинцовых аккумуляторных батарей по технологии EFB (Enhanced Flooded Battery). В силу постоянного роста энергонасыщенности выпускаемых транспортных средств, к АКБ предъявляются все более жесткие требования устойчивости в условиях глубоких циклов заряда-разряда. Одним из путей повышения

устойчивости к циклированию является формирование кристаллов 4ОС (четырёхосновного) сульфата свинца активной массы положительных электродных пластин, которые крупнее кристаллов 3ОС (трехосновного) сульфата свинца и более устойчивы к циклам заряд-разряд, в том числе к глубокому циклированию [2]. Содержание в активной массе значительных количеств (более 30%) 4ОС приводит к повышению устойчивости к циклированию – более 180 циклов по ГОСТ Р 53165 по сравнению с 120 циклами для электродных пластин, содержащих 3ОС.

Еще одной технологической проблемой, решаемой в настоящее время, является оплывание активной массы с поверхности положительных электродных пластин, приводящее к деградации емкости АКБ. На предприятии реализована технология нанесения на электродную массу стекловолоконной пастирующей бумаги вместо традиционно используемой целлюлозной бумаги, которая растворяется в ходе зарядки и эксплуатации АКБ. Нерастворяемая стекловолоконная бумага же препятствует физическому уносу частиц диоксида свинца с поверхности электродной пластины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lead Acid Batteries Global Market Report 2025. Режим доступа: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/lead-acid-batteries-global-market-report>. Дата доступа 14.04.2025.
2. Павлов, Д. Свинцово-кислотные аккумуляторы: Теория и Технология. Справочник по технологии свинцово-кислотных аккумуляторов и её влиянии на продукцию. М.: «Аникс». - 2019. – С. 764

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК НОВЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И ПОСТ- ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Вероятным способом дальнейшего повышения удельной емкости хранения энергии в литий-ионных аккумуляторах является использование металлического анода и твердого электролита (ТЭ), то есть переход к полностью твердотельным аккумуляторам. Кроме того, актуальна задача поиска ТЭ для так называемых пост-литиевых аккумуляторов, к которым прежде всего относятся аккумуляторы с щелочными ионами: натрием и калием. Переход к твердотельным аккумуляторам также повысит безопасность, однако подбор подходящих материалов твердого электролита является сложной задачей.

Современные теоретические методы позволяют эффективно находить материалы с требуемыми свойствами. В данной работе мы представляем краткий обзор таких методов, которые включают в себя анализ свободного кристаллического пространства, метод валентных усилий связи и кинетическое Монте-Карло моделирование, расчеты методом теории функционала плотности [1]. Также мы покажем примеры прогнозирования энергии активации диффузии с помощью машинного обучения.

В частности, с помощью указанных теоретических методов была проанализирована база данных ICSD с целью поиска халькогенидов с натрий-ионной проводимостью [2], а также исследованы нитриты щелочных металлов, которые представляют интерес в качестве нового класса ТЭ.

Исследование нитритов щелочных металлов выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-20115, <https://rscf.ru/project/25-73-20115>

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabanov, A.A., Computational design of materials for metal-ion batteries / A.A. Kabanov, Y.A. Morkhova, I.A. Bezuglov, V.A. Blatov // In Comprehensive Inorganic Chemistry III – 2023. – С. 404-429.

2. Morkhova Y.A., A set of new promising solid chalcogenides for Na-ion batteries: yield from the crystal chemical, Monte-Carlo and quantum-chemical calculations / Y.A. Morkhova, A.V. Antonyuk, A.A. Kabanov, V.A. Blatov // ChemPhysChem. – 2024. – 25, 18. – e202400067.

ГИБКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНО- ИНДУЦИРОВАННОГО ГРАФЕНА И ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА КОБАЛЬТА-МАРГАНЦА ДЛЯ АСИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В условиях стремительного роста потребностей человечества в электроэнергии и обострения экологических проблем, вызванных использованием углеродсодержащего топлива, особенно актуальной задачей становится переход от ископаемых и ядерных источников энергии к возобновляемым. Последние обеспечивают более устойчивое, безопасное и экологически чистое энергоснабжение. Однако их эффективное применение невозможно без надежных и доступных систем хранения энергии.

Среди современных устройств накопления и хранения энергии особое внимание привлекают суперконденсаторы. Они характеризуются высокой удельной мощностью, низким внутренним сопротивлением и быстрым временем заряда/разряда. Благодаря возможности миниатюризации и реализации их создания на гибких подложках с отличными механическими свойствами, суперконденсаторы находят широкое применение, включая носимую электронику и микроустройства.

В настоящей работе впервые предлагается комплексный подход, сочетающий в себе методы лазерного и послойного синтеза с использованием растворов солей переходных металлов, для получения высокоэффективных электродов для суперконденсаторов. В частности, методы лазерной химии были применены для синтеза графенсодержащих электродов путем лазерно-индуцированного пиролиза подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) [1]. Полученные гибкие углеродные электроды были дополнительно модифицированы методом послойного синтеза — перспективной жидкофазной методикой получения неорганических наноструктур [2, 3]. В качестве модифицирующего слоя исследовалась система гексацианоферратов разноимённых металлов, в частности кобальта и марганца.

Асимметричный суперконденсатор был собран с использованием немодифицированного лазерно-индуцированного графенсодержащего электрода в качестве анода и электрода, модифицированного гексацианоферратом кобальта и марганца, в качестве катода. Максимальная удельная емкость, рассчитанная на основе гальваностатических кривых заряда-разряда при плотности тока 0,25 мА/см², составила 158,3 мФ/см². При этом удельная плотность энергии достигла 44,5 мВт·ч/см², а плотность мощности — 184,0 мВт/см². Механические испытания показали, что устройство сохраняет стабильные электрохимические характеристики при многократных изгибах, демонстрируя высокую устойчивость к механическим нагрузкам.

Сравнение с другими современными гибкими электродными материалами подтверждает конкурентоспособность предложенного подхода. Таким образом, продемонстрирована высокая эффективность комбинации лазерно-индуцированных методов и послойного синтеза для получения гибких электродов на основе графена и гексацианоферратов металлов. Разработанная методология обладает высокой универсальностью и может быть использована для создания широкого спектра анодных и катодных материалов, открывая новые возможности для развития устройств накопления и хранения энергии нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 24-29-00758.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rodriguez, R.D. Ultra-Robust Flexible Electronics by Laser-Driven Polymer-Nanomaterials Integration / S. Shchadenko, G. Murastov, A. Lipovka, M. Fatkullin, I. Petrov, T.T. Hoang // Adv. Funct. Mater. – 2021. – 31. – С. 2008818.
2. Lobinsky, A. SILD synthesis of porous manganese oxide nanocoatings as electroactive materials for pseudocapacitors / M. Kaneva, A. Bachina, M. Tenevich // Nanosyst-Phys. Chem. M. – 2023. – 14. – С. 554-559.
3. Tolstoy, V. Low temperature synthesis of Cu_{0.3}IrO_x·nH₂O nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium / M. Kaneva, N. Fedotova, S. Levshakova // Ceram. Int. – 2020. – 46. – С. 20122-20128.

УДК 541.6+544.1+544.6

Каюмов Р.Р., Лочина А.А., Лапшин А.Н., Глухов А.А.,
Шмыглева Л.В.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНАТАМИ

Металл-ионные аккумуляторы (МИА) являются незаменимым компонентом нашего современного образа жизни. Область их применения очень широка: от фитнес-браслетов, мобильных телефонов до автомобилей и автобусов [1]. Несмотря на то, что литиевые электрохимические системы хранения являются наиболее распространёнными, в настоящее время растёт интерес к переходу и разработке натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Это связано со снижением стоимости этого типа хранения энергии, что выгодно как для крупномасштабных стационарных приложений, так и для портативных устройств [2]. Замена лития на натрий предлагает экономически эффективное решение, поскольку распределение ресурсов лития очень ограничено, в результате чего стоимость карбоната лития более чем в 150 раз дороже, чем карбоната натрия [3]. Кроме того, это повышает устойчивость, повышает безопасность и снижает воздействие на окружающую среду НИА. С точки зрения подвижности ионы Na^+ обладают преимуществом перед ионами Li^+ более низкая энергия десольватации по сравнению с ионами является положительным фактором [4].

Разработка эффективных полимерных электролитов является важным шагом в повышении безопасности литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Изучаемые в данной работе перфторированные мембраны представляют собой экономически эффективную альтернативу широко используемой мембране Нафион. В докладе будут представлены данные по исследованию молекулярной и супрамолекулярной структуры, термической стабильности, степени насыщения и ионной проводимости полимерных электролитов на основе литиевой и натриевой форм мембран, набухших в этилен- и пропиленкарбонате. По величине ионной проводимости эти мембраны не уступают, а в некоторых случаях и превосходят Нафион. Ионная проводимость литиевой формы исследованных мембран, пластифицированной пропиленкарбонатом, демонстрирует небольшое снижение проводимости с 9×10^{-4} до 2×10^{-5} См/см при изменении

температуры от +70 до –60 °С. Превосходные характеристики в области низких температур в сочетании с гибкостью и эластичностью делают полученные образцы чрезвычайно перспективным вариантом для использования в качестве электролитов в металл-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No. 24-29-00484, <https://rscf.ru/project/24-29-00484/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Wen J, Zhao D, Zhang C (2020) An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency. *Renew Energy* 162:1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.055>
2. Hasa I, Mariyappan S, Saurel D, et al (2021) Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics. *J Power Sources* 482:228872. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228872>
3. Yu T, Li G, Duan Y, et al (2023) The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery. *J Alloys Compd* 958:170486. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170486>
4. Otlyotov AA, Itkis D, Yashina L V., et al (2022) Physical and numerical aspects of sodium ion solvation free energies via the cluster-continuum model. *Phys Chem Chem Phys* 24:29927–29939. <https://doi.org/10.1039/D2CP03583A>

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ

Практика нестационарного электролиза показала, что импульсный ток из всех форм поляризующего тока оказывает наиболее эффективное воздействие на процесс электроосаждения, структуру и свойства гальванопокрытий [1, 2].

Исследование механизма и кинетических закономерностей процесса меднения в зависимости от параметров и формы униполярного импульсного поляризующего тока: прямоугольный (ПР ИТ), треугольный симметричный (ТР), треугольный с паузой (ТР ИТ) проводилось в сульфатном электролите для меднения печатных плат, содержащем 75 г/л сульфата меди, 175 г/л серной кислоты, 0,05 г/л хлористого натрия и выравнивающую добавку, обладающую высокой рассеивающей способностью (50-70 %) и обеспечивающем получение блестящих пластичных покрытий [3, 4].

Осаждение металла при импульсном электролизе протекает при непрерывном изменении во времени электродного потенциала $E(t)$. Суммарное изменение поляризации катода во времени можно представить как некоторый средний уровень, относительно которого происходят колебания от $E_{\min}$ до $E_{\max}$. В данной работе исследование кинетических закономерностей проводилось путем регистрации электродных потенциалов при различных параметрах поляризующего тока и условиях осаждения. Для снятия катодных поляризационных кривых (КПК) в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное $E_{\min}$ и максимальное $E_{\max}$ значения катодного потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «Elins P-45X». Значения потенциалов измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывались на нормальную водородную шкалу, а полученные значения силы тока - на плотность тока. Анод – нерастворимый.

Исследование кинетических закономерностей электрохимического меднения в условиях импульсного электролиза показало, что изменение формы и параметров поляризующего тока приводит к изменению перенапряжения выделения меди и величины предельного тока (рис. 1-3), т.е. дискретный характер прямого тока в

отличие от постоянного позволяет эффективно воздействовать на электродные процессы.

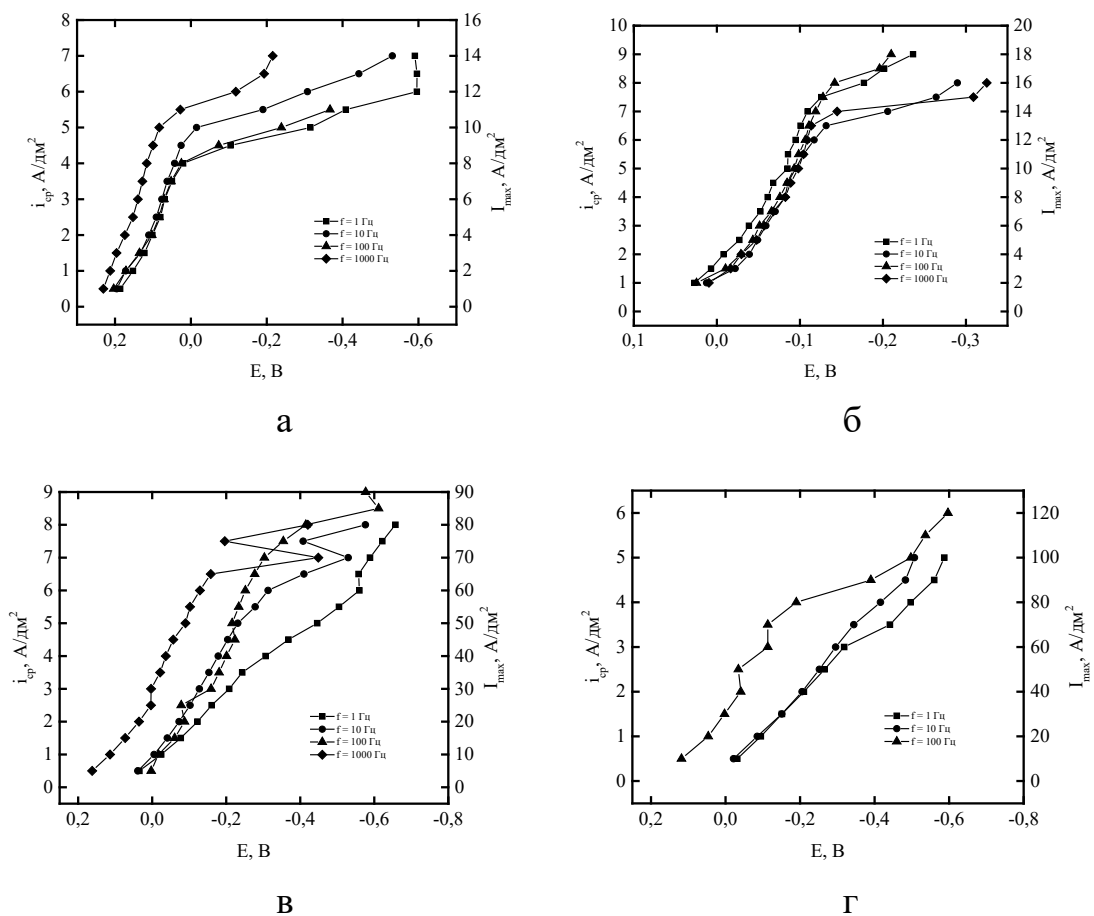


Рис. 1. Поляризационные характеристики медного анода в зависимости от частоты прямоугольного ИТ, $q=2$ (а), треугольного симметричного тока (б), треугольного ИТ, $q=5$ (в), $q=10$ (г)

К общим закономерностям относятся деполяризация катодного процесса и увеличение диффузионного предельного тока по сравнению с осаждением на постоянном токе, который возрастает с увеличением частоты и снижением скважности импульсов (рис. 2).

Деполяризующее действие импульсного тока на катодную поляризацию происходит в связи с тем, что во время короткого импульса тока концентрация ионов металла в прикатодном слое не успевает снизиться до уровня, полученного на постоянном токе при равных энергетических условиях ($i_{max}=i$).

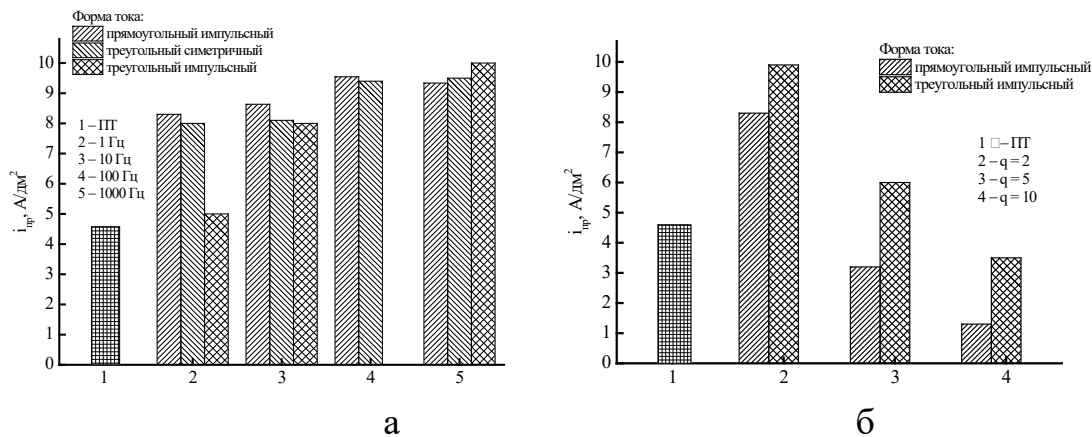


Рис. 2. Влияние частоты, $q=2$ (а) и скважности, $f=10$ Гц (б) импульсного тока на величину предельного тока меднения

Импульсное осаждение происходит при более высоких мгновенных значениях катодных потенциалов, что благоприятствует измельчению структуры осадков и соответственно изменяет физико-механические свойства покрытий. Максимальные значения (амплитуда) плотности тока возрастают с увеличением средней плотности тока и скважности импульсов (рис. 3). I_{max} увеличивается в следующей последовательности: постоянный ток <треугольный симметричный <прямоугольный ИТ <треугольный ИТ.

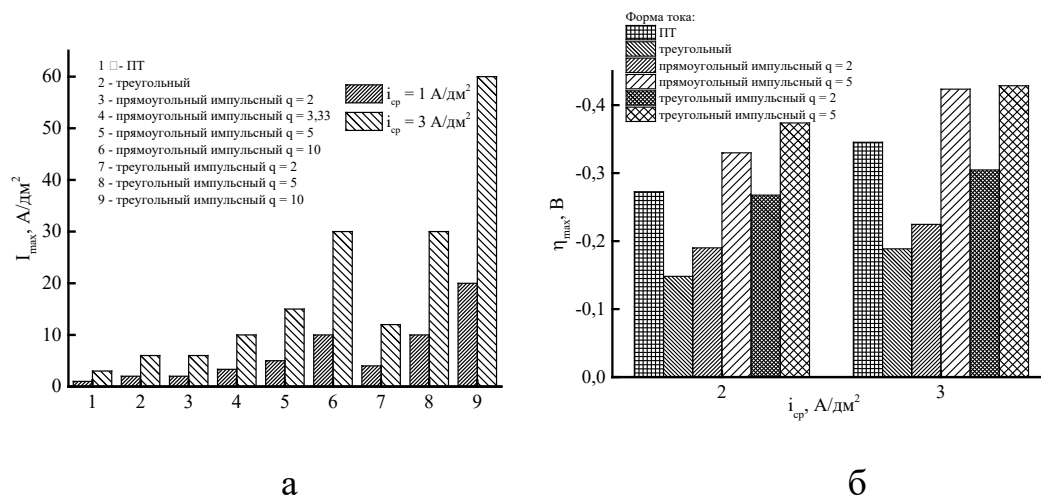


Рис. 3. Зависимость максимального значения (амплитуды) плотности тока (а) и поляризации (б) от скважности импульсного тока, $f=10$ Гц

Наименьшие значения максимальной поляризации получены на треугольном симметричном токе. По-видимому, линейный рост электродного потенциала от минимального значения до максимального и такой же спад не приводит к резкому истощению прикатодного слоя и не вызывает увеличения размаха потенциала. При низкой скважности

(≤ 2) прямоугольного и треугольного импульсного тока максимальная поляризация также ниже, чем на постоянном токе. При увеличении скважности и снижении частоты наблюдается рост $\eta_{\max}$. Чем короче был импульс, тем ближе фронт диффузии к поверхности катода и тем быстрее происходит выравнивание концентрации разряжающихся ионов. Как следует из полученных результатов, эти закономерности являются общими для всех форм импульсного тока.

Как показали проведенные исследования, изменение формы, плотности, частоты и скважности импульсного тока позволяет активно воздействовать на электродные процессы и обеспечивать получение осадков с требуемой структурой и физико-механическими свойствами.

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.
2. Kushner, L.K. Nanocomposite nickel plating under non-stationary electrolysis / L.K. Kushner, I.I. Kuzmar, A.A. Khmyl, N.V. Dezkunov // Nanoscience and Technology: An International Journal. Special Issue: Fullerenes and Nanostructures in Condensed Matter, Volume 10, Issue 4, 2019. – P. 355-363.
3. Кушнер, Л.К. Влияние ультразвука на закономерности электроосаждения медных покрытий / Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Гульпа Д.Ю., Дежкунов Н.В. // Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы: материалы IV МНК. / под ред. В.В. Рубаника - Минск : ИВЦ Минфина, 2023. - С. 135-137. ISBN 978-985-880-312-4.
4. Кушнер, Л.К. Влияние режима электролиза на закономерности процесса меднения / Л.К. Кушнер, Т.В. Богдашич, Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар, Н.В. Дежкунов // Современные электрохимические технологии и оборудование/ Белорус. гос. технол. ун-т ; отв. за изд. И.В. Войтов [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 162-165. ISBN 978-985-897-111-3.

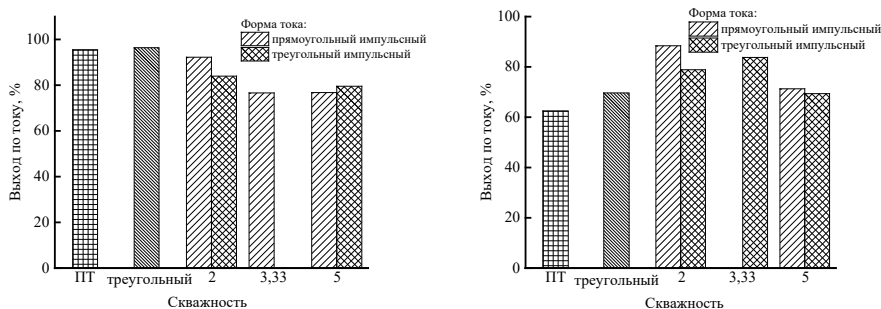
ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕДНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Импульсный электролиз, основанный на изменении электрического режима питания ванны во время электролиза, является одним из методов получения высококачественных гальванических покрытий вследствие возможности в широких пределах регулировать качество покрытий, изменяя ток по определённым программам. В этом случае по сравнению с электролизом на постоянном токе нарушается обычный ход образования и роста кристаллов, происходит периодическое перераспределение центров кристаллизации и растущих граней кристалла, что приводит к изменению структуры катодного осадка и его свойств.

Исследование влияния параметров и формы импульсного тока на закономерности процесса меднения проводили в разработанном сульфатном электролите меднения. Помимо наиболее распространенного униполярного импульсного тока с прямоугольной формой импульсов (ПРИТ) были использованы токи с треугольной (ТРИТ) и треугольной симметричной (ТР) формой волны. Осаждение проводили с использованием программно-аппаратного комплекса для формирования электрохимических покрытий с возможностью графического задания произвольной формы импульса тока.

Проведенные исследования позволили установить закономерности осаждения в зависимости от формы и параметров поляризующего тока. К общим закономерностям относится повышение скорости кристаллизации и уменьшение размеров зерна медных осадков с ростом плотности тока, повышение катодного выхода по току с увеличением частоты и снижением скважности импульсного тока. С ростом скважности импульсных токов наблюдается снижение выхода по току вследствие резкого возрастания амплитудной плотности тока и снижения концентрации ионов меди в прикатодном слое, причем, более заметна эта тенденция при крутом переднем фронте импульсов, т.е. на прямоугольном импульсном токе. Крутой спад прямоугольных импульсов приводит к более резкому снижению выхода по току по сравнению с треугольным симметричным и треугольным импульсным током.

Характерной закономерностью является более медленное снижение выхода по току на импульсном токе различной формы по сравнению с постоянным током (95,18-57,6 %) при повышении средней плотности тока (рис. 1). Это обусловлено выравниванием концентрации ионов меди в прикатодном слое во время паузы.

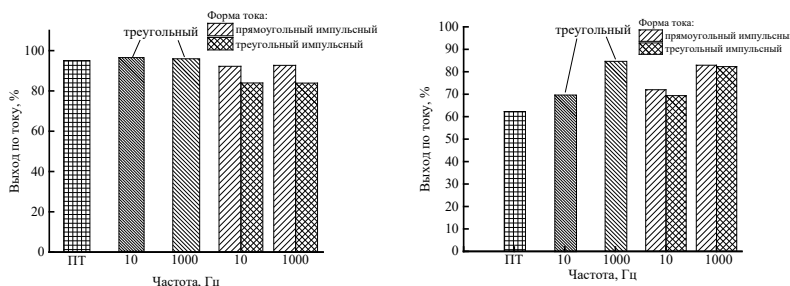


а

б

Рис. 1. Влияние плотности и скважности импульсного тока на выход по току меди, $f=10$ Гц: а – $i=2$ А/дм²; б – $i=3$ А/дм²

С увеличением частоты наблюдается рост выхода по току (рис. 2), наиболее сильный для треугольного симметричного тока, а также более заметный и для других форм тока при высокой скважности и плотности тока.



а

б

Рис.2. Влияние частоты импульсного тока на выход по току: а – $i=2$ А/дм², $q=2$; б – $i=3$ А/дм², $q=5$

Более низкое значение выхода по току для треугольного импульсного тока по сравнению с прямоугольным можно объяснить более высокой амплитудой первого при одинаковой средней плотности тока. При высокой плотности тока и скважности наблюдается более резкое падение выхода по току для прямоугольного импульсного тока, что, по-видимому, можно объяснить крутым спадом прямого импульса. Наиболее высокий выход по току получен при осаждении на треугольном симметричном токе.

Введение в электролит выравнивающей добавки приводит к формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью. Покрытия настолько мелкокристаллические, что разрешающей способности электронного микроскопа недостаточно для выявления зеренной структуры. Наиболее блестящие покрытия со сглаженной поверхностью получены на постоянном и треугольном симметричном токе. Осаждение на импульсном токе приводит к формированию слоев с более развитым изотропным рельефом. Размер структурных образований зависит от частоты, скважности и плотности импульсного тока. Показано, что изменение условий электрокристаллизации при электролизе импульсным током различной формы и параметров (потенциал осаждения, мгновенные импульсные значения плотности тока, крутизна переднего и заднего фронта импульса, длительности импульса и паузы и др.) позволяет изменять соотношение скоростей зарождения и роста кристаллитов, управлять дисперсностью и преимущественной ориентацией зерен (кристаллитов) осадков.

Проведенные методом дифракции обратно отраженных электронов ДОО (EBSD) исследования показали, что форма и параметры импульсного тока оказывают существенное влияние на угол разориентировки зерен, практически все исследованные режимы импульсного тока позволяли (рис.3) получать покрытия с большим процентом малоугловых границ зерен по сравнению с постоянным током, т.е. с более совершенной структурой.

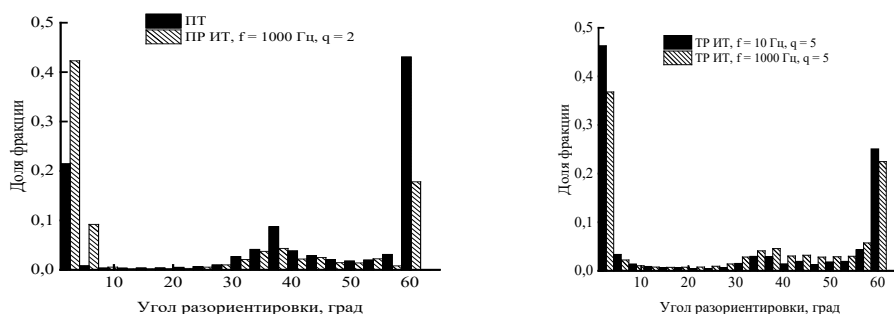


Рис. 3. Диаграммы распределения углов разориентировки границ зерен медного осадка

Исследование начальной стадии процесса электрокристаллизации на чужеродной подложке медных покрытий показало зависимость параметров процесса зародышеобразования от формы и параметров поляризующего тока.

На рис 4, 5 представлены зависимости величины энергии зародышеобразования и размера критических зародышей от режима электролиза. Установлено, что увеличением перенапряжения

выделения меди наблюдается снижение величины энергии зародышеобразования и эффективной межфазной поверхностной энергии, радиуса и объема зародыша, повышение скорости зародышеобразования.

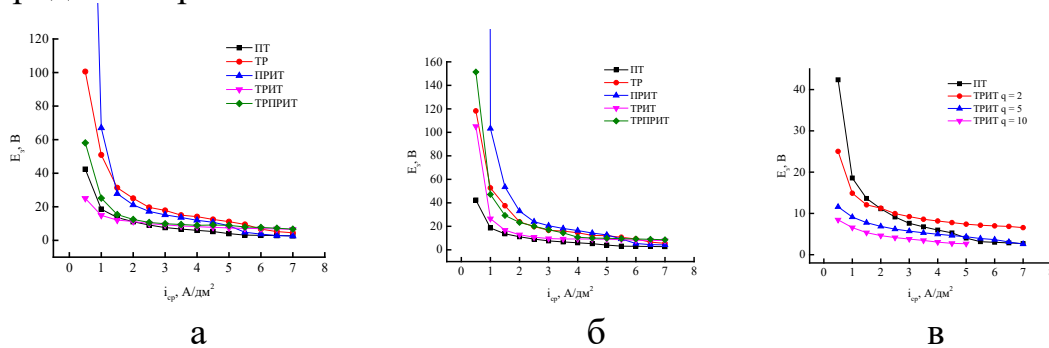


Рис. 4. Зависимость энергии зародышеобразования от формы и параметров импульсного тока: а – $f=10$ Гц, $q=2$; б – $f=1000$ Гц, $q=2$; в – $f=10$ Гц

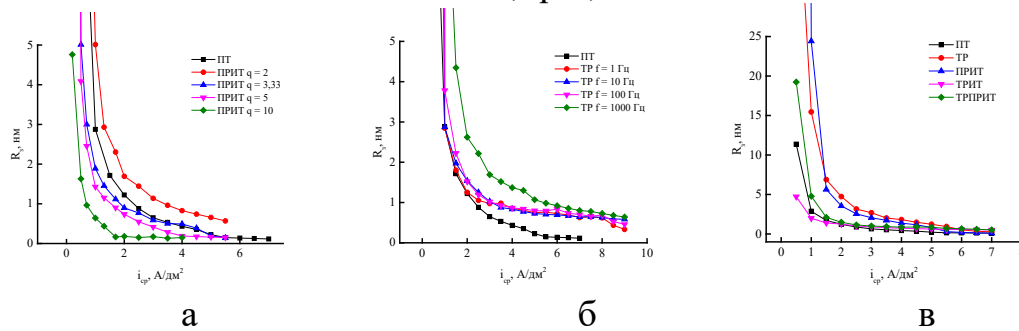


Рис. 5. Зависимость величины критического зародыша от режима электролиза: а – $f=100$ Гц; в – $f=10$ Гц, $q=2$

Установлено, что изменение формы и параметров импульсного тока позволяет активно воздействовать на электродные процессы и обеспечивать получение осадков с требуемой структурой. С ростом амплитуды импульса повышается скорость образования кристаллических зародышей и соответственно скорость роста кристаллов. Крутой передний фронт импульсов обуславливает более быстрое возрастание электродного потенциала. Вследствие этого более интенсивно происходит обеднение ионами электролита вокруг растущего кристалла, линии тока перераспределяются, и осаждение начинается на тех участках поверхности, в которых выше концентрация ионов. Высокие мгновенные плотности тока в импульсах, а, следовательно, и разряд ионов при более отрицательных значениях потенциала по сравнению с режимами стационарного электролиза благоприятствуют измельчению структуры осадков.

УДК 544.63

М.А. Мозылева¹, П. М. Елецкий^{1,2}, М. В. Лебедева^{1,2}

¹ Новосибирский государственный Университет, Новосибирск, Россия

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КАК ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКОЙ ОБЪЕМНОЙ ЕМКОСТЬЮ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Суперконденсаторы – электрохимические устройства хранения энергии, являющиеся одновременно накопителями электрической энергии и её источниками. Устройства могут использоваться отдельно или в дополнение к аккумуляторам или топливным элементам. Особенности сборки суперконденсаторов позволяет собирать устройства практически любого напряжения и размера, что обеспечивает широкий спектр применений от потребительской электроники до тяжелой промышленной техники.

С недавнего времени как для миниатюрных, так и для крупноразмерных устройств объемные характеристики (емкость на единицу объема, см³ или литр) стали решающими, поскольку компоненты накопления энергии занимают значительную часть объема. Улучшение объемных характеристик элементов накопления энергии приведет к экономии места в оборудовании, что критически важно, например, для электромобилей.

В коммерчески доступных суперконденсаторах в качестве электродов используют углеродные материалы. Синтез активированных углеродных материалов из природного возобновляемого сырья находится в соответствии с современными тенденциями на «зеленые» технологии и привлекает к себе особое внимание вследствие низкой стоимости исходных материалов и их широкой доступности.

Растительная биомасса – перспективный тип предшественника. Особый интерес представляют косточки плодов и скорлупа орехов, обладающие повышенной плотностью и прочностью. Данные свойства могут наследоваться получаемыми углями. Скорлупа кедрового ореха – отход промышленной заготовки, образующийся в значительных количествах на территории Сибири и Дальнего Востока. При этом скорлупа кедрового ореха может рассматриваться как локальная замена скорлупы кокосового ореха, широко используемого для получения углей применяемых в суперконденсаторах.

В работе представлены данные по синтезу и исследованию углеродных материалов, полученных из карбонизированной скорлупы

кедрового ореха, в качестве электродов суперконденсаторов с электролитом на основе ионной жидкости. Определены условия активации, позволяющие получить углеродные материалы с высокой объемной емкостью.

Синтез активированных углеродных материалов из скорлупы кедрового ореха проводили в две стадии: (1) карбонизация в реакторе с кипящим слоем катализатора при $T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) активация карбонизированной СКО гидроксидом калия в соотношении 1 : 4 по массе, в диапазоне температур от 500 до 1000 $^{\circ}\text{C}$, без выдерживания при температуре.

Было обнаружено, что при $T_{\text{акт}} 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ углеродный материал не успевает сформироваться. Материалы, полученные при 900 и 1000 $^{\circ}\text{C}$, имеют близкие текстурные характеристики (данные представлены в Таблице 1), поэтому дальнейшее увеличение $T_{\text{акт}}$ нецелесообразно. Более того с увеличением температуры падают выходы конечного продукта.

Таблица 1 – Текстурные характеристики углеродных материалов

Образец	$T_{\text{акт}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$A_{\text{ВЕТ}},\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma},\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$	N_{μ}	$\langle d_{\text{pore}} \rangle,\text{ nm}$	Содержание кислорода, ат.%	Выход, масс. %
Свежеприготовленные образцы							
СК60	600	1145	0,52	0,84	1,8	15,0	24,8
СК70	700	1482	0,65	0,87	1,8	8,4	24,5
СК80	800	1718	0,82	0,82	1,9	6,3	20,8
СК90	900	2036	1,02	0,74	2,0	6,2	22,3
СК100	1000	1952	0,99	0,70	2,0	4,8	16,5

$T_{\text{акт}}$ – температура активации, $A_{\text{ВЕТ/DFT}}$ – удельная площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ и НЛФП, V_{Σ}/V_{μ} – суммарный объем пор и объем микропор, N_{μ} – доля микропор, $\langle d_{\text{pore}} \rangle$ – средний размер пор, содержание кислорода получено методом РФЭС.

С увеличением $T_{\text{акт}}$ наблюдается рост удельной поверхности и суммарного объема пор. Образцы имеют преимущественно микропористую структуру, снижение доли микропор с 0,84 до 0,70 наблюдается с ростом $T_{\text{акт}}$ с 600 до 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Электрохимические свойства образцов исследовали в электролите ионная жидкость в ацетонитриле, BMIMBF₄/ACN, в 3-х электродной ячейке и прототипе суперконденсатора в корпусе батарейки-таблетки CR2032 в симметричной и асимметричной по массе электродов конфигурациях. Циклические вольтамперные кривые и кривые заряжения/разряжения, полученные в 3-х электродной ячейке, приведены на рисунке 1.

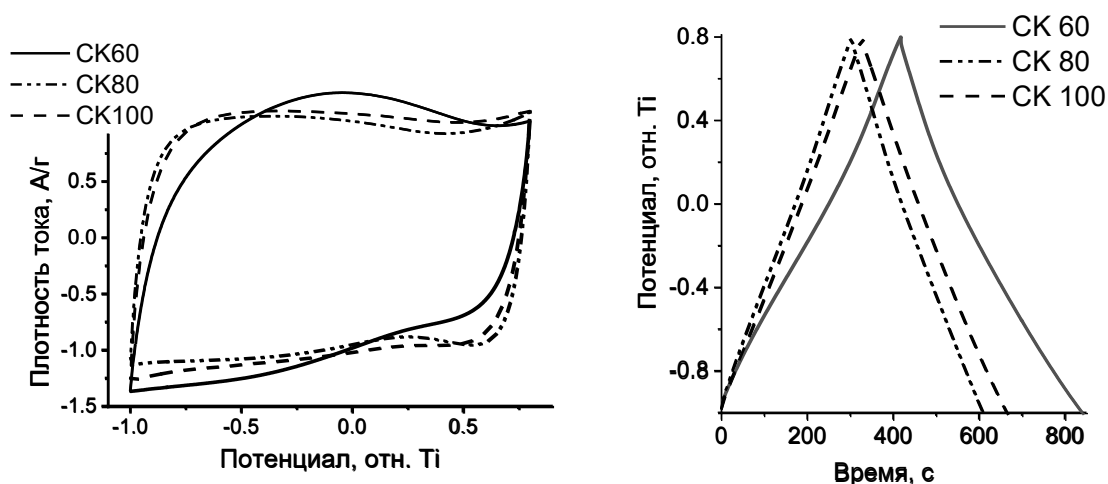


Рис 1. Циклические вольтамперные кривые при скорости развертки 10 мВ/с (слева) и кривые заряжения/разряжения (справа) при плотности тока 0,6 А/г. Электролит 1 М BMIMBF₄/ACN, трех-электродная ячейка

Результаты электрохимических испытаний углеродных материалов в том числе длительных тестов в корпусах CR2032 приведены в таблице 2, так же приведены данные по плотности электродов.

Таблица 2 – Характеристики исследуемых углеродных материалов в 3-х электродной ячейке и батарейке-таблетке CR2032

Образец	Плотность электродов, г/см ³	Материал		Суперконденсатор			
				Объемная емкость, Ф/см ³		Стабильность, C _i /C ₁	
		C _{масс.} Ф/г	C _{об.} Ф/см ³	Сим.	Асим.	Сим.	Асим.
СК60	0,85	132	112	28,1	14,4	0,39	-
СК70	0,79	120	95	24,5	13,4	0,60	-
СК80	0,71	107	75	20,6	12,1	0,63	0,89
СК90	0,54	116	74	16,2	10,8	0,70	0,87
СК100	0,58	118	68	15,7	10,4	0,80	0,91

C_{масс.} – массовая емкость, C_{об.} – объемная емкость, Симм. – симметричная конфигурация суперконденсатора, Асим. – асимметричная по массе электродов конфигурация суперконденсатора. Для симметричной конфигурации суперконденсатора было сделано 1000 циклов заряжения/разряжения, для асимметричной - 5000 циклов

Максимальная удельная емкость и плотность электродов наблюдается для материалов, полученных при температуре активации 600 и 700 °С, однако суперконденсаторные ячейки с электродами из

этих материалов в симметричной конфигурации быстро теряют емкость, а в асимметричной имеют очень высокое сопротивление.

С ростом температуры активации наблюдается снижение объемной емкости материалов вследствие уменьшения плотности электродов, однако при этом растет стабильность ячеек в обеих конфигурациях.

Таким образом, оптимальными с точки зрения баланса высокая объемная емкость-стабильность суперконденсатора являются углеродные материалы, полученные при температуре активации 800 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета, проект № FSUS-2025-0014

УДК 541.135

Н. В. Мальцева^{1,2}, М. В. Лебедева^{1,2}, С. И. Мосеев²,

П. М. Елецкий², В. Л. Кузнецов², Д. В. Козлов^{1,2},

¹ Новосибирский государственный Университет, Новосибирск, Россия

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

РОЛЬ СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА И ОБРАЗОВАНИИ H_2O_2

H_2O_2 находит широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и во многих других областях. В настоящее время, его коммерческое производство основано на окислении антрахинона, с использованием никелевых или палладиевых катализаторов. Высокая стоимость катализаторов и органических растворителей побуждает исследователей искать более дешёвые и экологически чистые методы для производства H_2O_2 . Одним из таких методов является электрохимическое восстановление кислорода, которое помимо прочего обеспечивает производство H_2O_2 на месте его использования, что сокращает затраты, связанные с транспортировкой и хранением.

В настоящее время, углеродные материалы (УМ) исследуют как перспективные катализаторы реакции восстановления кислорода (РВК) с высокой селективностью к H_2O_2 [1-5]. Основными достоинствами УМ является низкая стоимость, простота синтеза, доступность, разнообразие модификаций, высокая электропроводность, механическая и электрохимическая стабильность в реакционных условиях. Основные факторы, определяющими каталитическую активность УМ в РВК - это текстурные и структурные характеристики, химия поверхности. Пористые УМ могут способствовать эффективному массопереносу реагентов в слои катализатора [3], однако образованный H_2O_2 может задерживаться в порах и разлагаться [2]. Определённые конфигурации дефектов на поверхности УМ, позволяют улучшить адсорбцию кислорода и десорбцию интермедиатов для увеличения селективности к H_2O_2 в РВК, что подтверждено расчётами теории функционала плотности (ТФП) [3]. Изменение энергии адсорбции промежуточных продуктов РВК, селективности, количества активных центров также возможно благодаря введению гетероатомов [1]. Однако наличие гетероатомов на поверхности может привести к неоднородному распределению каталитических центров и изменению активности материала в РВК [4].

В данной работе различные УМ такие как Сибунит, сажи, активированные угли и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ)

были исследованы рядом физико-химических (азотная порометрия, РФЭС, ПЭМ, ТПД) и электрохимических методов для установления влияния пористой структуры и поверхностного состава на каталитическую активность и селективность к H_2O_2 в РВК в щелочной среде. Удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$) исследованных материалов, представленная в таблицах 1 и 2, варьируется в диапазоне от 327 до 2000 $\text{м}^2/\text{г}$; пористая структура меняется от мезопористой до микромезопористой с фракцией микропор $\sim 50\%$; на поверхности содержатся различные гетероатомы (О и др.); каждый образец имеет свою уникальную морфологию, состоящую из аморфных частиц, углеродных сеток и графеновых слоёв.

Таблица 1 – Физико-химические и электрокаталитические характеристики исследуемых углеродных материалов.

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ}/V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	О, ат. %	I_D/I_G	z	$i_{\text{кин}}$, А/г	$\Phi\mathcal{E}$, %	$W_{\text{H}_2\text{O}_2}$, ммоль/г _{кат} ·ч
Сиб-1562	449	0.86/~0	4.5	3.2	2.0	3.7	55	135
KB-300	858	1.09/0.043	3.3	2.6	2.1	1.3	50	115
KB-600	1418	2.97/0	1.5	3.0	2.1	2.3	50	44
BP-2000	1312	2.64/0.31	1.9	2.4	2.2	4	65	108
РШ-1100	1100	1.11/0.22	7.0	0.4	2.1	8	65	62
S-AR2	1456	0.76/0.39	6.6	н/о	1.6	8	н/о	н/о
S8	2000	1.36/0.71	8.3	3.9	2.2	8.3	59	140

$S_{\text{БЕТ}}$ – удельная площадь поверхности, V_{Σ} – общий объем пор, V_{μ} – объем микропор, I_D/I_G – мера дефектности поверхности, z – число электронов, $i_{\text{кин}}$ – плотность кинетического тока, $\Phi\mathcal{E}$ – фарадеевская эффективность, $W_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – выход H_2O_2

На основании исследований с использованием метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и приближения Коутецкого-Левича установлено, что исследованные УМ могут выступать в качестве катализаторов получения H_2O_2 в процессе электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде (таблица 1 и 2). Показано, что средний диаметр пор, содержание кислорода на поверхности и дефектность материала оказывают сильное влияние на РВК в щелочной среде. Наличие крупных мезопор в материале приводит к снижению скорости РВК в 1,5–5 раз. При содержании кислорода более 4 ат. % дефектность поверхности и содержание кислорода оказывают равнозначное влияние, а изменение скорости РВК связано как с изменением количества активных центров, так и с изменением скорости адсорбции кислорода, десорбции интермедиатов на/с поверхности материала. При содержаниях кислорода менее 4 ат. % дефектность поверхности оказывает большее

влияние на скорость протекания РВК, за счёт увеличения количества центров адсорбции молекулы кислорода. Выход H_2O_2 ($W_{H_2O_2}$) на углеродных материалах может варьироваться от 44 до 140 ммоль/(г·ч), а фарадеевская эффективность (ФЭ) составляет 50-65%, что связано с разной степенью разложения H_2O_2 , на которую в большей степени влияют дефекты структуры материала.

Для определения влияния кислородных функциональных групп на РВК были исследованы катализаторы на основе МУНТ, имеющие схожие текстурные характеристики (таблица 2), но различающиеся содержанием и типом кислородных групп на поверхности. Образцы были получены из предварительно окисленных азотной кислотой МУНТ с последующим восстановлением H_2 в диапазоне температур 300–500 °С. Обнаружено, что восстановительная температурная обработка увеличивает активность в 2.5–3 раза и селективность катализаторов к H_2O_2 с 65% до 75–78%. Восстановление при 300 °С приводит к удалению карбоксильных групп (рис 1), что позволяет увеличить выход на 13%. Дальнейшее увеличение температуры восстановления приводит к постепенному изменению состава кислородсодержащих групп с преобладанием все более восстановленных форм и уменьшению содержания кислорода, что снижает выход H_2O_2 из-за падения количества активных центров. Сохранение высокой селективности связано с уменьшением степени разложения H_2O_2 на образцах с низким содержанием кислорода на поверхности из-за уменьшения дефектности материала.

Таблица 2 – Физико-химические и электрокаталитические характеристики катализаторов на основе МУНТ

Название	$S_{БЕТ}$, м ² /г	V_{Σ}/V_{μ} , см ³ /г	O, ат.%	I_D/I_G	z	$i_{кин}$, А/г	ФЭ, %	$W_{H_2O_2}$, ммоль/г _{кат} ·ч
МУНТ-0	327	1.34/0	6.7	1.4	2.0	26.6	65	320
МУНТ-300	347	1.45/0	5.2	1.2	2.0	76.0	78	340
МУНТ-400	356	1.46/0	3.4	1.1	2.1	55.0	75	220
МУНТ-500	358	1.48/0	2.6	1.1	2.1	60.0	75	180

$S_{БЕТ}$ – удельная площадь поверхности, V_{Σ} – общий объем пор, V_{μ} – объем микропор, I_D/I_G – мера дефектности поверхности, z – число электронов, $i_{кин}$ – плотность кинетического тока, ФЭ – фарадеевская эффективность, $W_{H_2O_2}$ – выход H_2O_2

Таким образом при низком содержании кислорода структурные дефекты оказывают наибольшее влияние на эффективность получения H_2O_2 . Высокое содержание кислорода и определённый тип функциональных групп способствует увеличению выхода и активности

катализатора в несколько раз. А наличие крупных мезопор приводит к снижению скорости РВК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета, проект № FSUS-2025-0014

ЛИТЕРАТУРА

1 Y. Jiang and all Selective electrochemical H₂O₂ production through two-electron oxygen electrochemistry // *Advanced Energy Materials*.-2018.- 8, 31.- p. 1801909

2 Z. Qiang, J.-H. Chang and C.-P. Huang Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions // *Water research*.-2002.-36, 1.- p. 85-94

3 S. Chen, and all Defective carbon-based materials for the electrochemical synthesis of hydrogen peroxide // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.-2018.-6, 1.- p. 311-317

4 M. Assumpção, and all A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports // *Carbon*.-2011.-49, 8.- p. 2842-2851

5 N. Maltseva, S. Moseenkov, M. Lebedeva and D. Kozlov Influence of conditions for modification of oxidized carbon nanotubes on the catalytic activity and selectivity in the oxygen reduction reaction to hydrogen peroxide // *Russian Journal of Electrochemistry*. -2024. -60, 7. –p. 544-556.

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК Ni И Ni-Co И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Формальдегид является токсичным веществом, которое содержится как в сточных водах различных производств, так и в предметах домашнего обихода. Поэтому обнаружение формальдегида и исследование механизма его электрохимического превращения являются очень важными задачами [1].

Для определения формальдегида в воде методом вольтамперометрии используются электроды из драгоценных металлов. Для замены этих электродов на более доступные рассматриваются наноструктурированные электроды на основе Ni, которые могут быть использованы для окисления и обнаружения формальдегида в щелочных средах благодаря образованию активных оксидных слоев на поверхности [2]. Материалы на основе кобальта были признаны потенциальными электрокатализаторами [3]. Предполагается, что образование сплавов Ni/Co, а также внедрение кобальта в кристаллическую структуру никеля может улучшить их электрохимическую активность.

Целью настоящей работы являлось получение нанопроволок Ni, Ni-Co и Co в магнитном поле путем восстановления NiCl_2 и/или CoCl_2 гидразин-гидратом в среде этиленгликоля, а также последующая электрохимическая модификация полученных наноструктур для вольтамперометрического обнаружения НСОН в щелочной среде.

Типичная процедура синтеза никелевых нанопроволок была следующая: 0,1 М NaOH в этиленгликоле смешивали с 65 % гидразин-гидратом после чего в данную смесь, нагретую до 100 °С, добавляли 0,1 М раствор NiCl_2 в этиленгликоле. Синтез проводили в присутствии неодимового магнита с напряженностью магнитного поля 0,5 Тл. Формирующиеся нанопроволоки Ni сразу захватывались магнитом.

Синтез никель-кобальтовых и кобальтовых нанопроволок проводился с использованием методики, описанной выше, с отличием в используемом прекурсор. Исходный раствор представлял собой смесь 0,1 М растворов NiCl_2 и CoCl_2 в объемном соотношении 1:1 в этиленгликоле в случае образца состава Ni-Co и 0,1 М раствор CoCl_2 в этиленгликоле в случае образца состава Co.

Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Снимки образцов состава Ni и Ni-Co демонстрируют хорошо различимые нанопроволоки (рис. 1 а–в). Диаметр полученных Ni-цепочек лежит в пределах 0,15–0,25 мкм, а длина превышает 20–50 мкм. Средний диаметр частиц в цепочках Ni-Co составляет 0,78 мкм, а длина — 34 мкм. Диаметр в этом случае примерно в 4 раза больше, чем у Ni-нанопроволок. Как видно на снимках, частицы Co (рис. 1 г) не формируются в виде цепочечных структур в данных условиях. Средний диаметр Co-частиц составляет 1,1 мкм. Отмечается развитая поверхность частиц кобальта.

С использованием рентгенофазового анализа (рис. 2) установлено, что образцы Ni и Ni-Co содержат фазу металлического α -Ni с характерной для него кубической гранецентрированной решеткой (пики при $52,1^\circ$; $60,9^\circ$; $91,8^\circ$ относятся к плоскостям (111), (200), (220), соответственно).

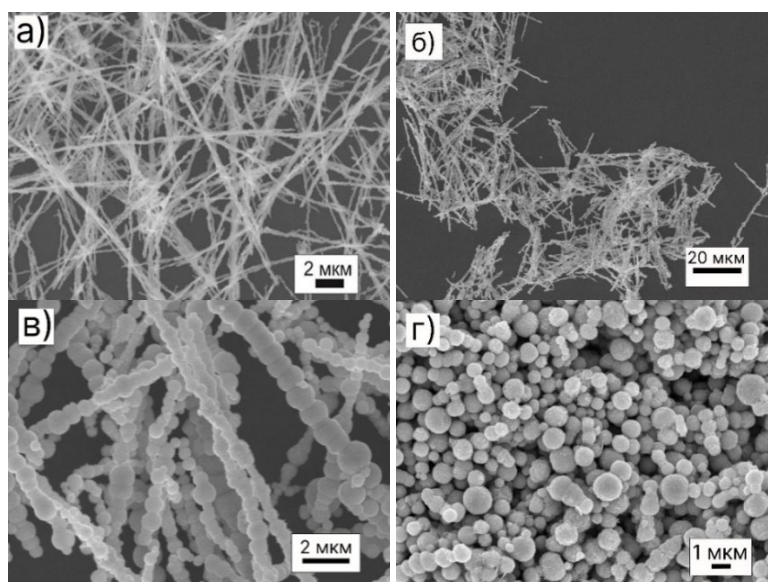


Рис 1. СЭМ-снимки полученных образцов: нанопроволоки Ni (а), Ni-Co (б, в), частицы Co (г).

Включение кобальта приводит к смещению пиков на рентгенограмме относительно пиков Ni на $0,3^\circ$ и к уширению наблюдаемых рефлексов, что может быть связано с увеличением дефектности кристаллической решетки. В случае частиц кобальта на фоне основных рефлексов в интервале углов 2θ от 45° до 65° наблюдается появление размытого гало (рис. 2), что свидетельствует о формировании двухфазной системы, состоящей из кристаллической фазы на основе ГЦК решетки никеля и аморфной фазы.

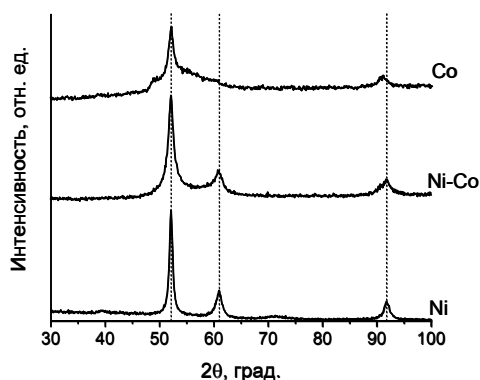


Рис 2. Рентгенограммы образцов Ni, Ni-Co и Co.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы получали в трехэлектродной электрохимической ячейке с Ag/AgCl-электродом сравнения и платиновой пластиной, используемой в качестве вспомогательного электрода. Рабочий электрод готовили следующим образом. Суспензии полученных образцов (концентрация 10 мг/мл) наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ) и сушили, после чего прикапывали 0,5 мкл раствора Nafion DE 1020 в изопропанолe для фиксации порошка на поверхности электрода.

Электрохимическую модификацию полученных образцов проводили в 0,1 М растворе NaOH методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимическое детектирование формальдегида осуществляли в потенциостатическом режиме в щелочных растворах формальдегида. Предел обнаружения формальдегида рассчитывали, как отношение трехкратного стандартного отклонения фонового тока к коэффициенту чувствительности. Для этого записывали хроноамперограммы в фоновом электролите (0,1 М NaOH) с различной концентрацией формальдегида при потенциале анодного пика образца.

На рисунке 3 а представлены результаты ЦВА электродов на основе нанопроволок Ni и Ni-Co в 0,1 М NaOH при скорости развертки 100 мВ/с. Анодный пик нанопроволок Ni при 0,55 В можно отнести к окислению Ni нанопроволок с образованием активного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ является стабильной фазой и не может быть удален электрохимически с поверхности никеля. Анодный пик нанопроволок Ni-Co, соответствующий формированию активных оксидных слоев, был зарегистрирован при менее положительном значении потенциала: 0,5 В.

Верхний предел обнаружения формальдегида на Ni-нанопроволоках составляет примерно 45 мМ, нижний предел

обнаружения — 26,6 мкМ, в то время как на нанопроволоках Ni-Co верхний предел обнаружения составляет 20 мМ, нижний предел обнаружения — 2,32 мкМ (рис. 3 б). Появление электрокаталитической активности электродов на основе нанопроволок Ni и Ni-Co может быть связано с образованием редокс-активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ [2, 3]. Индивидуальные частицы Co не проявили активности в отношении формальдегида.

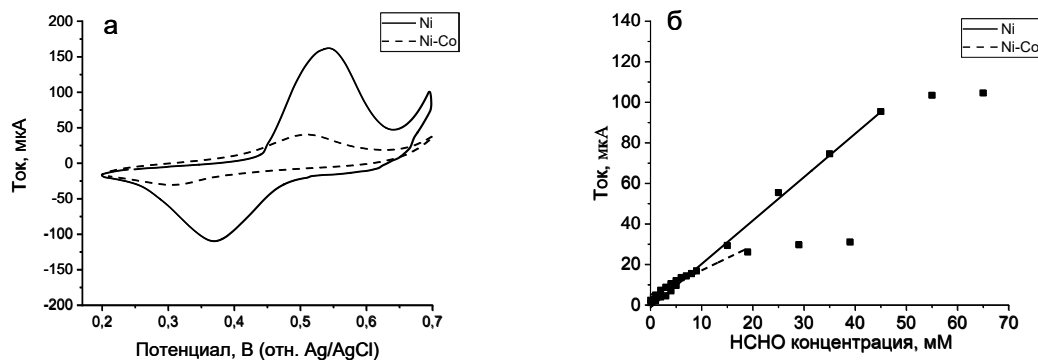


Рис 3. Циклические вольтамперограммы нанопроволок Ni и Ni-Co (а), стационарные токи нанопроволок Ni и Ni-Co при различных концентрациях НСНО (б).

Таким образом, электрохимическое окисление НСНО на модифицированном электроде на основе нанопроволок Ni и Ni-Co осуществляется посредством гетерогенного окислительно-восстановительного катализа.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva A. M. T. et al. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry / A.M.T. Silva, I.M. Castelo-Branco, R.M. Quinta-Ferreira, J. Levec // Chemical Engineering Science. – 2003. – Т. 58, 3-6. – С. 963-970.
2. Trafela Š. et al. Formation of a $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media / Š. Trafela, J. Zavašnik, S. Šturm, K.Ž. Rožman // Electrochimica Acta. – 2019. – Т. 309. – С. 346-353.
3. Jasper I. et al. Electrocatalytic and photoelectrocatalytic sensors based on organic, inorganic, and hybrid materials: a review / I. Jasper, T.L. Valério, V. Klobukoski, C.M. Pesqueira, J. Massaneiro, L.P. Camargo, L. H. Dall'Antonia, M. Vidotti // Chemosensors. – 2023. – Т. 11, 5. – С. 261.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ
НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Электрохимические технологии применяются для решения ряда актуальных задач. По сравнению с электролизом на постоянном токе, проведение процесса электролиза в нестационарных условиях позволяет получать наноструктурированные материалы с особыми свойствами и эксплуатационными характеристиками [1,2]. Нестационарные условия электролиз создаются при использовании переменного синусоидального тока. Отличительной особенностью электрохимических процессов, проводимых с помощью симметричного переменного тока, является относительно невысокий выход по току вследствие обратимости электрохимических стадий. Это снижает экономическую эффективность по сравнению как с электролизом на постоянном токе, так и по сравнению с другими способами синтеза. Увеличения эффективности электрохимических процессов на переменном токе добиваются использованием программного поляризующего тока: асимметрия создается посредством наложения постоянного тока на переменный, использования импульсного тока, однополупериодного тока и т.п. [3]. Создание асимметрии переменного тока посредством частичного его выпрямление в процессе электрохимического окисления рассматривается более эффективным способом интенсификации электрохимического процесса. Этого можно достичь проведением электрохимического окисления с использованием вентильных металлов [4].

Научная новизна данной работы заключается в разработке научных основ нового подхода к интенсификации электрохимического синтеза полупроводниковых наноструктур в условиях нестационарного электролиза посредством обобщения результатов исследования процессов, проходящих на растворимых электродах при наложении переменного тока, в разных системах, содержащих переходные металлы: например, «невентильный металл – вентильный металла». Понимание механизма взаимного влияния металлов разной природы на закономерности их совместного окисления в нестационарных условиях и на характеристики дисперсных продуктов позволяет выработать подход к наиболее рациональному синтезу

полупроводниковых наноструктур с использованием возможностей электрохимических технологий. Исследование изменения поляризационных характеристик, состава и структуры оксидной пленки на поверхности окисляющихся металлов, исследование рассеивающей способности электролитов при электрохимическом окислении металлов, например в системе и «невентильный металл – вентильный металла», позволяет разработать методику проведения процесса электрохимического окисления с использованием вентильного металла. В то же время исследование состава и структуры дисперсных продуктов окисления металлов в различных условиях современными методами (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, циклическая вольтамперометрия) позволяет получать данные об эксплуатационных характеристиках таких материалов.

Дополнение результатов электрохимических исследований результатами характеристики продуктов электролиза необходимо для того, чтобы научно обоснованно выбирать условия получения наноструктурированных материалов с требуемыми составом и свойствами.

При этом использование современных методов планирования экспериментов и обработки их результатов позволяет получить математические зависимости параметров оптимизация электрохимического синтеза от значимых факторов нестационарного электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова, Н.В. Нестационарный электролиз: перспективы получения высокодисперсных материалов / Н.В. Смирнова, А.Б. Куриганова, Д.В. Леонтьева // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 1-7.
2. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров, А.К. Кривцов, В.А. Хамаев и др. – Волгоград, Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. – 160 с.
3. Килимник, А. Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева // Вестник ТГТУ. – 2006. – №1. – С. 92-106.
4. Investigating aging processes and characterization of nanodispersed Cu-Al layered double hydroxides produced by non-equilibrium electrochemical oxidation / N. V. Usoltseva, J. H. Potgieter, V. V. An, et al. // Polyhedron. – 2024. – Vol. 253. – Article number 116927.

УДК [621.793:547.995.12(112.2)]: 620.197.6

Ширвель А.А., Курило И.И., Касач А.А.
(Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь)

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА ХИТОЗАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ AZ91

Магниевого сплавы, обладая низкой плотностью, высокой удельной прочностью и модулем упругости, сопоставимым с костной тканью, являются перспективными материалами для производства биоразлагаемых имплантатов ортопедического назначения [1]. Однако ограничивающим фактором их клинического применения остаётся интенсивная коррозия в физиологически активных средах, приводящая к преждевременной утрате механических свойств и образованию водорода, негативно влияющего на окружающие ткани организма [2, 3].

Для повышения коррозионной стойкости магниевых имплантационных материалов разрабатываются различные типы защитных покрытий – неорганические, полимерные и многослойные композиции [4, 5]. Биополимеры, такие как хитозан, находят широкое применение в составе имплантационных покрытий благодаря способности образовывать барьерные пленки, биоразлагаемости, антимикробной активности и благоприятному влиянию на адгезию клеток и остеоинтеграцию [1]. Однако покрытия на основе одного лишь хитозана недостаточно устойчивы в агрессивных биологических средах, что требует их модификации с целью повышения защитных характеристик.

Одним из эффективных способов улучшения свойств полимерных покрытий является инкорпорирование в их состав частиц неорганических соединений. Диоксид титана (TiO_2) представляет интерес в этом контексте как биоинертный, коррозионностойкий и фотокаталитически активный материал, способный ингибировать электрохимическую деградацию магния и повышать механическую прочность покрытия. Несмотря на значительное количество исследований, посвященных применению TiO_2 в покрытиях на магниевых сплавах, остаются недостаточно изученными вопросы, касающиеся оптимизации взаимодействия частиц TiO_2 с хитозановой матрицей, а также детального влияния их концентрации на морфологию и защитные свойства покрытий, в особенности на сплав AZ91. Новизна данного исследования заключается в систематическом

изучении влияния концентрации наночастиц диоксида титана на структуру и коррозионное поведение электроосажденных хитозановых покрытий на магниевом сплаве AZ91, что позволит оптимизировать состав покрытий для достижения максимальной защиты.

Целью исследования является установление взаимосвязи между содержанием частиц TiO_2 в электролите-суспензии и формируемой структурой, а также исследование влияния модификации на коррозионную стойкость хитозановых покрытий, полученных методом электроосаждения на магниевом сплаве AZ91.

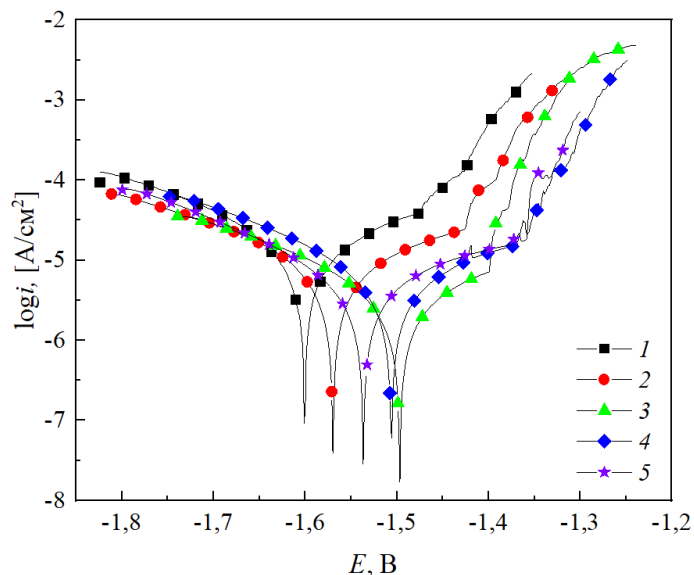
Объектом исследования являлся магниевый сплав AZ91 с биоактивным защитным покрытием на основе хитозана, модифицированного диоксидом титана. Перед нанесением покрытия образцы сплава шлифовали, полировали (использовали шлифовальную бумагу зернистостью P500-800) и очищали с помощью этилового спирта (96%). Композиционные покрытия на основе хитозана, модифицированные диоксидом титана, формировали методом катодного электроосаждения при постоянном напряжении 30 В и комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Анодом служили пластины из нержавеющей стали марки Х18Н9. Состав электролита-суспензии для осаждения хитозана представлен в таблице 1. Электролит представлял собой водно-спиртовой раствор, в который дополнительно вводили частицы диоксида титана марки Р25 в концентрациях от 1 до 10 г/дм³. Выбор диоксида титана марки Р25 обусловлен его высокой биосовместимостью и способностью к образованию стабильных дисперсий в водно-спиртовом растворе.

Таблица 1 – Состав электролита-суспензии для формирования покрытия на основе хитозана

Наименование компонента	Содержание, г/дм ³
Хитозан (DD 85%)	10,0
Уксусная кислота (хч)	0,3
Этанол (96%)	474,0
Глицерин (ч)	25,0
Диоксид титана (Р25)	1-10
Дистиллированная вода	Остальное

Защитные свойства покрытий оценивали в модельной физиологической жидкости (раствор Хэнка, рН 7,4) методом линейной вольтамперометрии с использованием потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые, а в таблице 2 – электрохимические параметры коррозии образцов в растворе Хэнка (модельной физиологической жидкости), покрытых хитозаном, модифицированным диоксидом титана.



Концентрация диоксида титана, г/дм³: 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10.

Рис 1. Поляризационные кривые в растворе Хэнка образцов до (а) и после (б-г) осаждения биополимерного покрытия на основе хитозана

Таблица 2 – Электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов

Содержание	a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$i_{кор}$	$E_{кор}$, В	Z, %
Чистый магний	-0,41	0,24	-2,63	-0,21	$1,31 \cdot 10^{-5}$	-1,59	–
0	-0,19	0,28	-2,85	-0,25	$8,00 \cdot 10^{-6}$	-1,56	39
1	-0,47	0,18	-2,63	-0,21	$2,76 \cdot 10^{-6}$	-1,48	79
5	0,10	0,31	-2,53	-0,19	$5,39 \cdot 10^{-6}$	-1,51	59
10	0,29	0,35	-2,54	-0,19	$5,11 \cdot 10^{-6}$	-1,54	61

Анализ поляризационных кривых показал, что угловой коэффициент катодных ветвей изменяется незначительно, что свидетельствует о сохранении единого механизма катодной реакции во всех исследуемых образцах. На анодных ветвях наблюдаются две характерные области с различными угловыми коэффициентами, причем излом на кривых соответствует потенциалу пробоя защитной пленки и началу активного растворения магниевой подложки. Важно отметить, что введение в состав покрытия частиц диоксида титана приводит к существенному увеличению активно-пассивной области и

смещению потенциала пробоя в положительную сторону – на 80, 40 и 20 мВ для образцов с содержанием TiO_2 1, 5 и 10 г/дм³ соответственно.

Наибольший защитный эффект достигнут при концентрации диоксида титана 1 г/дм³, где плотность тока коррозии составила 2,76 мкА/см², что в 4,75 раза ниже, чем у немодифицированного сплава (13,1 мкА/см²). При увеличении содержания TiO_2 до 5 и 10 г/дм³ защитные свойства покрытий ухудшаются – скорость коррозии снижается лишь в 2,43 и 2,56 раза соответственно. Это объясняется ростом дефектности структуры покрытий.

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальная концентрация диоксида титана в электролите-суспензии составляет 1 г/дм³. Именно при таком содержании TiO_2 формируются покрытия с максимальной коррозионной стойкостью в модельном растворе Хэнка. Дальнейшее увеличение количества диоксида титана нецелесообразно, так как приводит к росту дефектности покрытий и, как следствие, снижению их защитных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поспелов, А.В. и др. Влияния термообработки на коррозионные свойства легированного редкоземельными элементами магниевого сплава WE43 / А. В. Поспелов и др. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и Химическая технология». – 2024. – Т. 67, №. 5. – С. 128–135.

2. Leedy M.R. [et al.] Use of Chitosan as a Bioactive Implant Coating for Bone-implant Applications / M.R. Leedy [et al.] // Springer link. – 2011. – Vol. 244, no. 2. P. 129–165.

3. Paspelau A.V. [et al.] Deposition and corrosion performance of phosphate-polylactic acid composite coatings on WE43 magnesium alloy / A.V. Paspelau [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2024. – Т. 478. – P. 130419.

4. Поспелов, А.В. и др. Влияние параметров плазменно-электролитического оксидирования на состав, структуру и свойства поверхности легированного редкоземельными элементами сплава магния WE43/ А.В. Поспелов и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 73–87.

5. Поспелов, А.В. и др. Получение и свойства конверсионных фосфат-содержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния / А.В. Поспелов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 504–517.

ОЦЕНКА РАБОЧЕЙ ЕМКОСТИ СБОРОК ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Важным вопросом, встающим при изготовлении батарей для электротранспорта и других применений является определение реальной доступной емкости таких батарей, которая отличается от суммы номинальных емкостей ячеек и зависит от разброса электрофизических параметров ячеек, структуры параллельно-последовательной сборки, от режима зарядки – разрядки, особенностей работы BMS и других факторов. Прямое моделирование большой совокупности ячеек сложно с точки зрения вычислительных ресурсов, а также из-за отсутствия информации о разбросе электрических, химических, структурных и прочих параметров ячеек [1,2]. Поэтому существует потребность в универсальных, менее трудоемких подходах, требующих меньшего числа исходных данных. Развитию такого подхода и его применению для конкретной технической системы посвящена данная работа.

Для моделирования разброса совокупности параметров ячейки используем модельную 6-ти параметрическую зависимость напряжения разомкнутой цепи V_{OC} от состояния зарядки SOC (или принятого заряда) в процессе зарядки и разрядки, [3]

$$V_{OC} = E_0 + A \cdot SOC + B \cdot \exp((SOC - 1)/D) - F \cdot \exp(-G \cdot SOC) \quad (1)$$

где E_0 , A , B , D , F , G - параметры модели. Особенностью функции (1) по сравнению с, например, функцией Шеперда [4] является то, что она состоит из трех относительно независимых функциональных частей, что обеспечивает высокую эффективность аппроксимирования экспериментальных данных. Это также служит обоснованием принятого допущения – единой дисперсии для всех параметров модели. Действительно, поскольку нет оснований предполагать принципиально разного варьирования зарядной кривой на начальном, среднем и конечном участках – нет оснований предполагать и существенное различие дисперсии параметров модели (1).

Напряжение на ячейке представляется в виде суммы напряжения разомкнутой цепи, падения напряжения на активном и

поляризационном сопротивлении. Электрическую емкость эквивалентных R-C цепей не учитываем ввиду квазистационарности зарядки и разрядки.

$$U = V_{oc} - IR_a - U_p. \quad (2)$$

Предполагаем, что параметры модели не зависят от направления тока (разрядка или зарядка). Незначительный гистерезис функции $V_{oc}(SOC)$, возникающий при смене направления тока [ссылка из 1 Зауэра] не моделируется. Значение SOC рассчитывается по величине протекшего заряда и номинальной емкости.

$$SOC = 1 - \int_0^t Idt / C_N, \quad \text{или} \quad d(SOC)/dt = -I, \quad (3)$$

при начальном значении $SOC(t=0)=1$.

Основная гипотеза методики состоит в том, что в случае задания статистического разброса параметров модели (1)-(3) возникающее множество кривых зарядки адекватно реальному спектру кривых зарядки и разрядки отдельных ячеек, а также сборок ячеек. Таким образом принимается во внимание разброс совокупности параметров ячеек, не вникая в физико-химию процессов зарядки и отдачи электроэнергии.

Полагаем, что значения параметров (1), (2) распределены по нормальному закону с равными относительными стандартными отклонениями. Согласно методике, статистические характеристики сборок ячеек исследуются методом Монте-Карло.

Как правило, реальная емкость ячеек выше паспортной номинальной. Это связано с тем, что изготовитель, страхуясь от рекламаций, изготавливает ячейки с некоторым запасом емкости, который мы оцениваем как $C_{действ} = C_{ном}(1+2\cdot\sigma_0)$, где σ_0 – относительное стандартное отклонение емкости. То есть, при $C_{ном} = 105$ А·ч и $\sigma_0 = 1\%$ $C_{действ} = 107,1$ А·ч, что близко к реальной статистике емкостей литий-ионных ячеек, используемых в компании 1AK-GROUP.

В качестве базовых значений параметров (1)-(3) примем данные [3]. В результате моделирования получена следующая статистическая модель литий ионной ячейки EVE 105 А·ч, см. таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты моделирования

Тип	$C_{ном},$ А·ч	$U_{ор},$ В	$E_0,$ В	A, В	B, В	D, б.р.	F, В	G, б.р.	$R_a,$ мΩ	$R_p,$ мΩ	$C_{мод},$ А·ч	$\sigma_{мод}$
LFP	105	3,1 - 3,4	3,22	0,122	0,255	0,011 7	0,397	30,98	0,93	0,6	107,1	0,9 %

Приведем результаты расчета усредненных (вероятных) емкостных характеристик модуля s16 выполненных методом Монте-Карло.

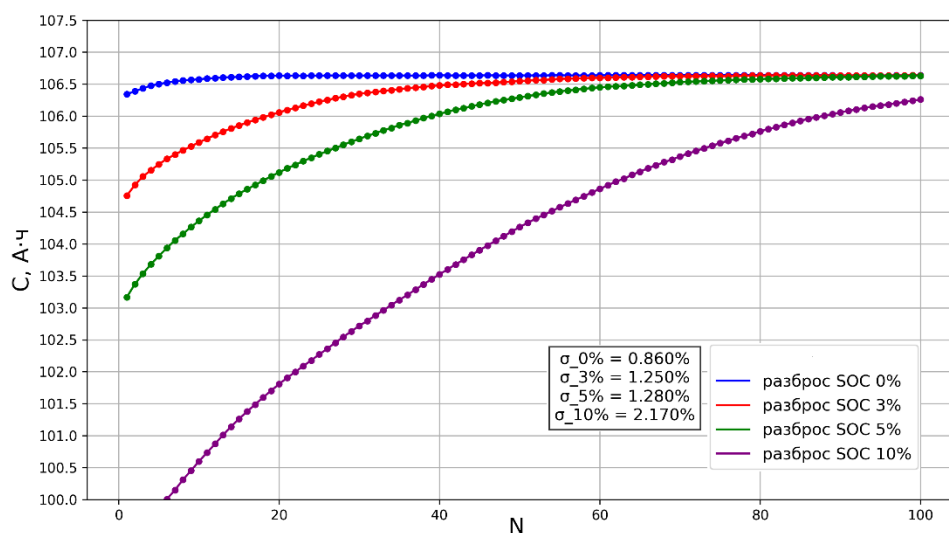


Рис.1. Статистический тренд выхода емкости модуля на максимальное значение как функция количества циклов (N) при начальном разбросе степени заряженности ячеек 1 – 0%, 2 - 3%, 3 - 5% , 4 - 10%. Двухканальная активная балансировка 1 А, порог балансировки 0,2 В.

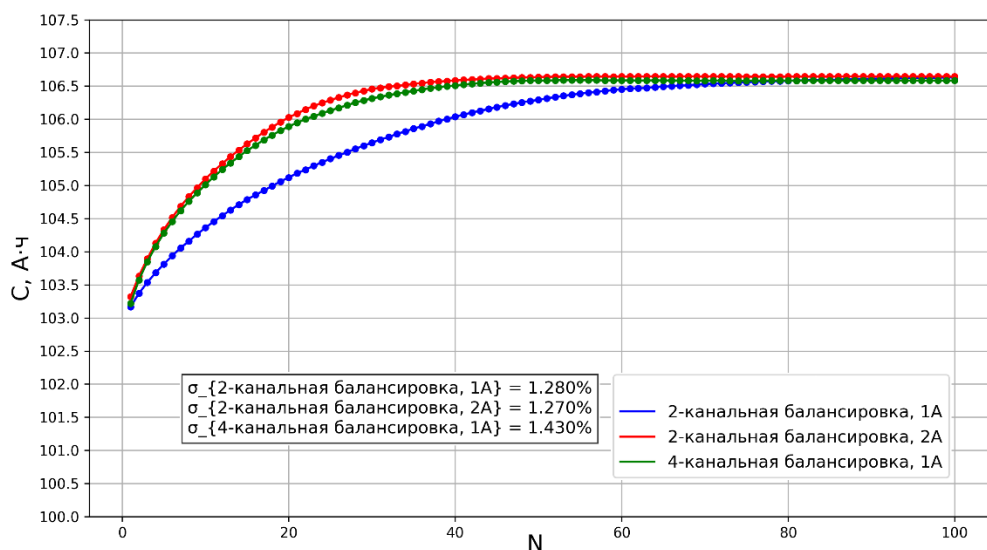


Рис.2. Статистический тренд выхода емкости модуля на максимальное значение как функция количества циклов (N) при начальном разбросе степени заряженности ячеек 3% и пороге балансировки 0,2 В. 1- 2-канальная $I_6=1$ А, 2 – 2-канальная $I_6=2$ А, 3 - 4-х канальная 1 А.

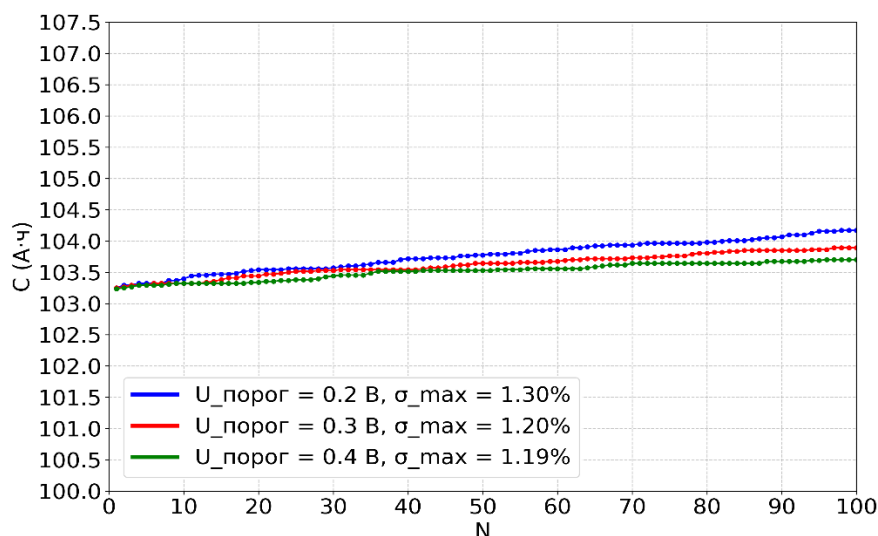


Рис.3. Статистический тренд выхода емкости модуля на максимальное значение как функция количества циклов (N) при начальном разбросе степени заряженности ячеек 5 % и двухканальной балансировке 1 А при пороге балансировки: 1 - 0.1 В; 2 - 0,2 В; 3 – 0.3 В

Величины максимального отклонения от усредненных трендов представлены на врезках рисунков и лежат в пределах 2 %.

Моделирование дает четкое представление о доступной (рабочей) емкости литий -ионной LFP батареи s16. Видно, что выход на максимальную емкость требует длительного циклирования. Модель применима для батарей с любой сложной структурой. На ее основе может быть построен специализированный калькулятор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huria, T. Battery Model Parameter Estimation Using a Layered Technique: An Example Using a Lithium / T.Huria, R.Jackey, M.Ceraolo // SAE International. - 2013. – 01. - P.1547.
2. Доброго, К.В. Моделирование сборок аккумуляторных батарей в электронной лаборатории / К.В.Доброго, Ю.В.Бладыко // Энергетика. Изв. ВУЗов и энергетических объедин. СНГ. – 2021. – N 5. – С.381-395.
3. Доброго, К.В. Моделирование пассивного сопряжения блоков гибридной системы накопления электроэнергии / К.В.Доброго, И.А.Козначеев, В.Л.Червинский // Энергетика. Известия ВУЗов и энергетических объединений СНГ. – 2024. – N 3. – С.209-227.
4. Shepherd, C.M. Design of Primary and Secondary Cells: II. An Equation Describing Battery Discharge. J. Electrochem. Soc. – 1965. - V112 – P. 657.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК НА ЗНАЧЕНИЯ
ТОКА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВТСП-ЛЕНТАХ
ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ**

В настоящее время возрастает интерес к практическому применению высокотемпературных сверхпроводящих материалов (ВТСП) в электроэнергетике, в технологиях создания магнитов с сильным полем [1], в том числе в магнитных системах установок термоядерного синтеза [2]. Процесс изготовления высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) второго поколения состоит из нескольких стадий, включающих осаждение буферных слоев с толщинами от десятков до нескольких сотен нанометров, а также ВТСП слоя, включающего искусственные центры пиннинга с размерами порядка единиц нанометров. Функциональные и эксплуатационные свойства сверхпроводников сильно зависят от микроструктуры ВТСП слоя. Для целей снижения индуктивности в обмоточных проводках (токонесущих элементах) для крупных электромагнитов используют пакеты ВТСП лент. При изготовлении токонесущих элементов и при изготовлении обмоток в пакетах ВТСП лент могут возникать сжимающие нагрузки, которые приводят к ухудшению токовых характеристик из-за разрушения тонких буферных и/или ВТСП слоев [3]. Целью данной работы явилась оценка изменений значений критического тока в наноструктурированных ВТСП лентах второго поколения с различной архитектурой слоев при приложении к ним сжимающих механических нагрузок.

Для исследования использовали два типа ВТСП лент: 1) полученные на экспериментальной линии в НИЦ Курчатовский институт [4], 2) изготовленные компанией «С-Инновации». Исследованные ВТСП ленты имели различную архитектуру слоев: использовали ВТСП ленты с медным покрытием, а также аналогичные ленты с дополнительным лужением припоем ПОС-61. Сжимающие механические нагрузки создавались на испытательной машине Instron-8802 при комнатной температуре. Диапазон нагрузок на сжатие составлял от 50 до 400 МПа. Значения критического тока определяли из данных Холловской магнитометрии.

Значения приведенного среднего критического тока (I_c/I_{c0}) для лент во всех пакетах в зависимости от величины давления представлены на рис. 1. В луженых лентах при приложении

механической нагрузки наблюдается более сильное убывание значений тока с величиной давления, чем для нелуженых. Для луженых лент наблюдаются в среднем более низкие значения критического тока, чем для нелуженых, а с увеличением давления приложенной механической нагрузки наблюдается более быстрое падение значений тока.

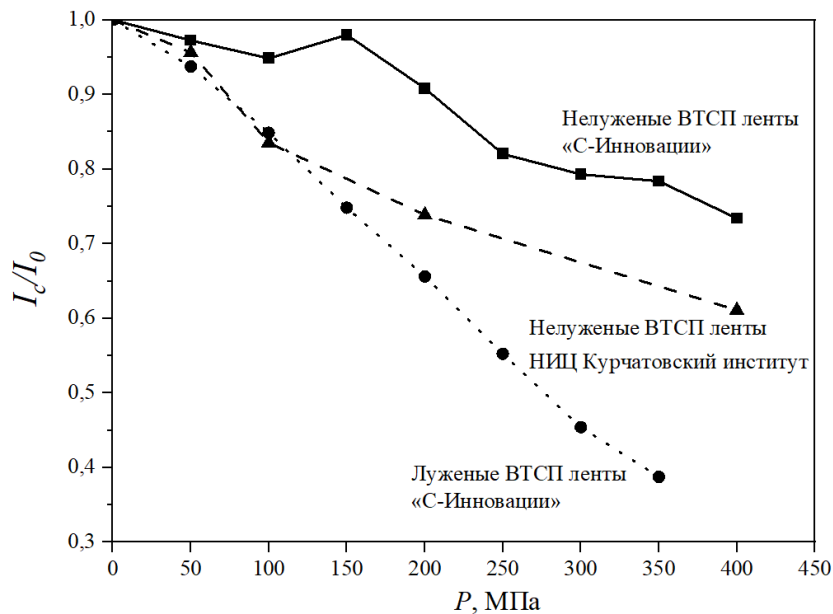


Рис 1. Значения приведенного тока для образцов ВТСП-лент при приложении к ним сжимающих механических нагрузок.

В рамках данной работы было проведено сравнительное исследование изменений токонесущей способности ВТСП-лент с различной архитектурой: покрытых гальванической медью, а также дополнительно луженых припоем. Процесс лужения оказывает решающее значение на стабильность таких лент к механическим нагрузкам. Было показано, что как критический ток, так и его однородность по длине ленты ухудшаются существенно быстрее с увеличением нагрузки для луженых ВТСП-лент, по сравнению с нелужеными.

При приложении механических нагрузок происходит образование дефектов в наноструктурированных слоях ВТСП, что сказывается на токонесущих характеристиках. При оценке изменений распределения критического тока от величины нагрузки было показано, что для длинномерных ВТСП-лент ожидается более высокая вероятность встретить место с низким значением критического тока в случае луженых лент, чем для нелуженых. После приложения сжимающих механических нагрузок происходит существенное

локальное перераспределения плотности тока, что нужно учитывать в расчётно-аналитических работах.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Maeda, H., Yanagisawa, Y. Recent developments in high-temperature superconducting magnet technology // IEEE Transactions on applied superconductivity. – 2013. – 24, 3. – P. 1-12.
2. Krasilnikov, A.V. ITER and TRT-Technological Platforms for Controlled Thermonuclear Fusion // Plasma Physics Reports. – 2024. – 50, 4. – P. 397–405.
3. Преображенский, И.И., Гурьев, В.В., Диев, Д.Н., Наумов, А.В., Поляков, А.В., Мосеев, К.В., Макаренко, М.Н., Шавкин, С.В. Влияние сжимающих механических нагрузок на распределение критического тока в пакетах ВТСП-лент // Сверхпроводимость: фундаментальные и прикладные исследования. – 2024. – 2, 2. – С. 31–41.
4. Воробьева, А.Е., Абдюханов, И.М., Раков, Д.Н., Белотелова, Ю.Н., Котова Е.В., Коновалов, П.В. и др. Мишени для получения ВТСП 2 поколения методом импульсного лазерного напыления // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2012. – 2. – С. 108–113.

**МОРФОЛОГИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КЭП,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ КАРБОНИТРИДА
ТИТАНА**

Никелевые электрохимические покрытия широко используются в различных отраслях промышленности благодаря своим хорошим антикоррозионным свойствам, износостойкости и декоративному внешнему виду. Однако, в ряде случаев, требуется значительное улучшение эксплуатационных характеристик. Одним из перспективных методов повышения свойств никелевых покрытий является их модифицирование путем соосаждения металлической матрицы с дисперсными частицами различной природы [1].

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию композиционных покрытий на основе никеля с использованием наноразмерных частиц, таких как оксиды, карбиды, нитриды и др. Наночастицы, равномерно распределенные в металлической матрице, позволяют значительно повысить твердость, износостойкость и коррозионную стойкость покрытий [2-3].

Карбонитрид титана (TiCN) представляет собой перспективный упрочняющий материал благодаря высокой твердости, химической и термической стабильности, а также низкой стоимости по сравнению с другими материалами.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации наночастиц карбонитрида титана в покрытиях, полученных электрохимическим способом, на их морфологию и микротвердость.

В рамках проводимых исследований для получения покрытий использовали стандартный сульфатно-хлоридный электролит никелирования по ГОСТ 9.305-84. В качестве упрочняющей фазы использовали частицы карбонитрида титана по ТУ 48-4205-20-84 со средним размером 0,8 – 2,0 нм. Диапазон концентраций исследуемых частиц в электролите для получения покрытий варьировали от 0,5 до 10 г/л. В целях обеспечения равномерного распределения дисперсных частиц, оценки структуры и функциональных свойств полученных покрытий в сравнении применяли ультразвуковое и механическое перемешивание электролита с использованием сжатого воздуха. Ультразвуковое перемешивание электролита осуществляли с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-4/150-ТН-РЭЛТЕК при

рабочей частоте ультразвуковых колебаний 22 кГц и мощности генератора 345 Вт.

Покрyтия наносили на стальные образцы из инструментальной углеродистой стали У12, которые предварительно подвергали механической шлифовке, обезжириванию и активации в растворе серной кислоты. Составы растворов подготовительных операций принимали по ГОСТ 9.305-84. Получение никелевых покрытий осуществляли при плотности тока 1 А/дм², температуре электролита 55°С на толщину 20 мкм.

Морфологию поверхности покрытий и процент включения исследуемых частиц в их структуре определяли методом на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3SBH с использованием интегрированного программного обеспечения Essence.

Микротвердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 20 г·с. Измерения проводили пятикратно на разных участках для каждого образца, и полученные значения усредняли.

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных с различной концентрацией частиц в электролите.

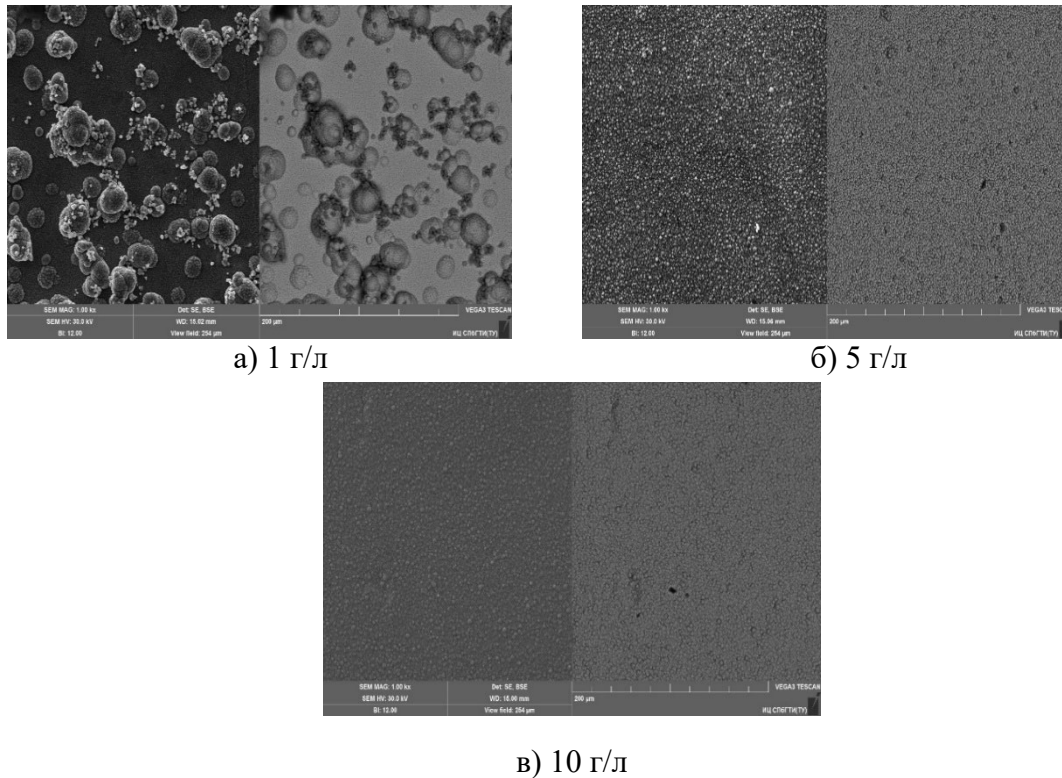


Рис 1. СЭМ-изображения поверхности полученных покрытий при различной концентрации частиц карбонитрида титана в электролите

Результаты СЭМ-анализа показали, что введение наночастиц карбонитрида титана оказывает существенное влияние на морфологию поверхности никелевых покрытий. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных с различной концентрацией частиц в электролите.

Анализируя полученные микрофотографии и данные элементного анализа нами сделан вывод об уменьшении процента включения дисперсных частиц в структуру покрытия при увеличении их концентрации в составе электролита. Отмечено, что структура покрытий становится более шероховатой.

Результаты измерения микротвердости образцов полученных покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты измерения микротвердости

Концентрация частиц в электролите, г/л	Значение микротвердости, кгс/мм ²
1	267
5	205
10	193

По результатам проведенных исследований отмечено, что микротвердость полученных никелевых КЭП уменьшается с увеличением концентрации частиц карбонитрида титана в электролите. Предположительно, полученные результаты могут быть связаны с конкурирующей адсорбцией при равномерном распределении дисперсных частиц и последующим упрочняющим эффектом послойного наращивания никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Целуйкин, В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В.Н. Целуйкин // Физикохимия поверхностей и защита материалов. – 2009. – Т.45, №3. – С. 287–301.
2. Кузнецова, В.А. Тенденции развития в области эрозионных покрытий / В.А. Кузнецова, Г.Г. Шаповалов // Труды ВИАМ. – 2018. – №11(71). – С. 74–85.
3. Галевский, Г.В. Электроосаждение, структура и свойства композиционного покрытия «Никель-карбид титана» / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.К. Гарбузова // Глобальная энергия. – 2015. – №1(214). – С. 154–164.

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ПОКРЫТИЙ

Контроль плотности наносимых покрытий является важной задачей при нанесении покрытий различными способами для контроля равномерности нанесения покрытия, его однородности и прочности. Также значение плотности нанесенного покрытия необходимо для определения толщины покрытия неразрушающими методами, например методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

РФА является одним из распространенных методов неразрушающего контроля параметров покрытий, который отличается экспрессностью, отсутствием пробоподготовки и локальностью измерений до 50 мкм. Толщина покрытия определяется с помощью измеренного значения поверхностной плотности покрытия и значения плотности материала нанесенного покрытия, которое до настоящего времени являлось справочным из-за отсутствия методических подходов при измерении плотности материалов покрытий.

Использование справочного значения плотности материалов покрытий может приводить не только к увеличению неопределенности измерений толщины покрытий методом РФА, но и к искажению результата измерений толщины покрытий в целом. Основными проблемами при нанесении покрытий, особенно покрытий толщиной более 10 мкм, являются неравномерность нанесения покрытий и образование пористости ввиду захвата водорода и защитного газа в процессе нанесения покрытия [1]. Также при разработке технологий нанесения покрытий необходимо знать их параметры, контролируя плотность наносимых покрытий [2].

Целью работы являлась разработка методики количественного определения плотности материалов покрытий для дальнейшего совершенствования измерений толщины покрытий методом РФА. Предложена физико-математическая модель измерений плотности материалов нанесенных покрытий на основе гидростатического взвешивания:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{(\rho_{\text{с}} - \rho_1) \cdot (m_3 - m_1)}{\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_{\text{к}}}\right) (m_3 - m_4) - \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0}\right) (m_1 - m_2)},$$

где ρ_k – плотность образца с покрытием, измеренная методом гидростатического взвешивания, г/см³;

ρ_0 – плотность образца, измеренная методом гидростатического взвешивания, г/см³;

ρ_c – плотность рабочей жидкости, измеренная плотномером лабораторным, г/см³;

ρ_1 – плотность окружающего воздуха, г/см³;

m_1 – масса образца, измеренная в воздухе, г;

m_2 – масса образца, измеренная в рабочей жидкости, г;

m_3 – масса образца с покрытием, измеренная в воздухе, г;

m_4 – масса образца с покрытием, измеренная в рабочей жидкости, г.

Для валидации разработанной методики измерений были проведены предварительные экспериментальные исследования с помощью моделей, имитирующих образцы с покрытиями. Модели покрытий представляли собой различные металлические фольги и образцы произвольной формы в диапазоне плотности материалов покрытий от 2 до 20 г/см³. Измерения моделей покрытий в виде фольги привели к неудовлетворительным результатам из-за неплотного прилегания модели покрытия к образцу и образованию пузырей воздуха между моделью покрытия и образцом.

Перед проведением измерений были рассчитаны значения массы и объема моделей покрытий для имитации ими покрытий толщиной от 1 до 30 мкм. Значения массы моделей покрытий составили от 3 до 400 мг.

Для проведения измерений использовалась установка на основе весов лабораторных электронных LE225D фирмы «Sartorius», в качестве рабочей жидкости при проведении исследований моделей покрытий использовался стандартный образец плотности жидкости (РЭП-15), аттестованное значение плотности жидкости 0,9874 г/см³.

Полученные результаты измерений были сопоставлены с результатами прямых измерений плотности моделей покрытий неправильной геометрической формы методом гидростатического взвешивания, моделей покрытий правильной геометрической формы – гравиметрическим методом. Получены сопоставимые результаты.

Были рассчитаны бюджеты неопределенности, связанные с инструментальной составляющей при взвешивании образцов в воздухе и взвешивании образцов в рабочей жидкости, плотностью окружающего воздуха и плотностью рабочей жидкости. Основные вклады в неопределённость измерений, связанные с действием сил поверхностного натяжения и дрейфом температуры рабочей жидкости [3], были минимизированы за счет использования рабочей жидкости с

низким поверхностным натяжением, подвеса в виде проволоки из меди диаметром 0,1 мм и отсутствия температурных флуктуаций рабочей жидкости [4].

На рисунке 1 представлена зависимость расширенной неопределенности измерений от массы моделей покрытий на примере моделей из олова на образце из меди.

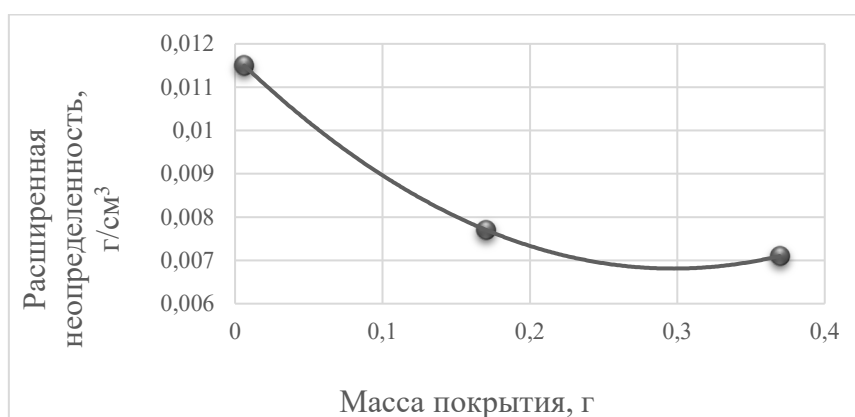


Рис 1. Зависимость расширенной неопределенности измерений плотности материала покрытий от массы моделей покрытий

В таблице 1 представлены некоторые результаты измерений плотности материалов моделей покрытий и полученные значения имитируемой ими толщины покрытий.

Таблица 1 – Результаты проведенных экспериментальных исследований моделей покрытий

Модель покрытия	Предложенная физико-математическая модель		Прямой метод измерений плотности материала покрытия		С использованием справочного значения плотности	
	Плотность, г/см³	Толщина, мкм	Плотность, г/см³	Толщина, мкм	Плотность, г/см³	Толщина, мкм
Золото на стали	19,283	19,301	19,261	19,283	19,30	19,284
Олово на меди	7,281	0,564	7,280	0,541	7,3	0,563
Сталь на меди	7,640	206,32	7,635	206,45	7,65	206,04
Алюминий на меди	2,719	1,811	2,725	1,807	2,71	1,817
Индий на корунде	7,394	2,702	7,814	2,557	7,362	2,714

Проведенные исследования доказали реализуемость предложенной физико-математической модели измерений плотности материалов покрытий толщиной от 0,5 мкм и позволили установить параметры для дальнейшего изготовления стандартных образцов толщины металлических покрытий, необходимых для поверки, калибровки и градуировки средств измерений толщины покрытий, основанных на неразрушающих методах контроля параметров покрытий. Кроме того, предложенная физико-математическая модель позволит провести исследования влияния технологических процессов при нанесении покрытий, что соответствует приоритетным направлениям научно-технологического развития и перечню важнейших наукоемких технологий в соответствии с Указом Президента РФ от 18.06.2024 № 529 [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Подымова, Н.Б. Неразрушающий ультразвуковой контроль пористости алюминиевых покрытий лазерным оптико-акустическим методом / Подымова, Н.Б., Соколовская, Ю.Г. // Контроль. Диагностика. - 2025. - Т. 28. - № 1. - С. 49-55.
2. Сильченко, О.Б. Исследование плотности и пористости покрытий из керамополимеров или композиционных материалов с квазикристаллами, полученных газодетонационным методом и методом газодинамического напыления / Сильченко, О.Б., Силуянова, М.В., Хопин, П.Н. // Вестник Брянского государственного технического университета. - 2020. - № 7. - С. 4-11.
3. McLinden O, M. A hydrostatic comparator for the density determination of solid objects / McLinden O, M., Bernardini, L., Richter, M. // Metrologia. - 2025. - Vol. 62. - № 2. - P. 1-17.
4. Баковец, Н.В. Стабилизация температурных условий при определении плотности жидкости методом гидростатического взвешивания / Баковец, Н.В., Козадаев, К.В. // Приборы и методы измерений. - 2024. - Т. 15. - № 4. - С. 334-341.
5. Указ Президента РФ от 18.06.2024 № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий».

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНО-ЦЕРИЕВЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АМг6

В настоящее время остро стоит вопрос замены покрытий на основе шестивалентного хрома, являющегося канцерогеном. Из-за токсичности растворов хроматирования законодательства многих стран существенно ограничивают или запрещают использование данных конверсионных покрытий в изделиях машиностроения и электроники [1]. На данный момент существует большое количество альтернативных методов защиты алюминиевых сплавов от коррозии. В зависимости от конструкции изделия, назначения, а также условий эксплуатации применяют различные конверсионные и золь-гель покрытия [2,3]. Золь-гель метод получения покрытий имеет ряд преимуществ: является экологически чистым, позволяет получать материалы сложного химического состава и структуры, не требует дорогого оборудования. Покрытия на основе данного метода обладают хорошей адгезией к основе, стойки к воздействию агрессивных сред и зачастую являются жаростойкими.

В данной работе исследована возможность получения церийсодержащих золь-гель покрытий для защиты от коррозии алюминиевого сплава АМг6.

Первым этапом золь-гель технологии является синтез исходного золя. Гидрозоль CeO_2 получали путём химического осаждения из нитрата церия (III) при введении в него раствора аммиака с последующей декантацией. Пептизацию осадка проводили в присутствии азотной кислоты. К сильно разбавленному раствору нитрата церия (III) прибавляли избыток аммиака в соотношении 1:4. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение двух часов. Образующуюся твердую фазу промывали дистиллированной водой до электропроводности промывных вод. После достижения постоянной электропроводности ~ 50 мкСм/см промытый осадок пептизировали раствором азотной кислоты при одновременной обработке ультразвуком в течение 3 минут. В результате получали агрегативно устойчивый гидрозоль CeO_2 с pH дисперсионной среды 2,2–2,3. pH золя был повышен до 3, так как при данном значении наблюдалась максимальная защитная способность сформированных

покрытий. При данном рН средний размер частиц составил 65 нм, $\zeta = 40.9$ мВ, что свидетельствует об агрегативной устойчивости данной системы.

Перед нанесением покрытий образцы подвергались травлению в растворе, содержащем 100 г/л NaOH в течении 45 с при $t = 65\text{--}70$ °С. Последующая обработка покрытий проводилась в сушильном шкафу и включала сушку при $t = 80$ °С и термообработку при $t = 300$ °С, данные оптимальные параметры для нанесения цирконий и церийсодержащих золь-гель покрытий определены в предыдущих работах [4,5]. Покрытия выдерживают 400°С без ухудшения защитных свойств и разрушаются при температуре 500°С.

Покрытия наносились методом погружения. Определены оптимальные параметры нанесения покрытий. Оптимальная скорость вытягивания образца составила 450 мм/мин (рис. 1 а). Показано, что после 7,5 минут нахождения образца в золе защитная способность по Акимову (ЗСА) 59 с и в дальнейшем не увеличивается (рис. 1 б).

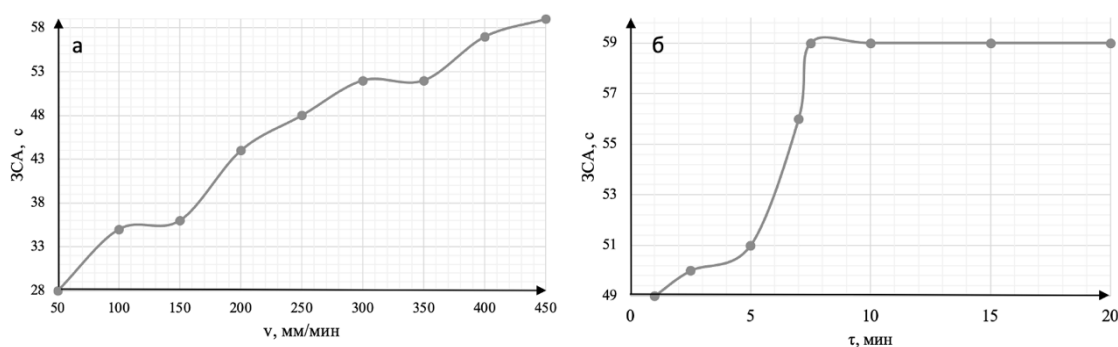


Рис. 1 Зависимость ЗСА от: а) скорости вытягивания б) длительности нахождения образца в золе.

Толщину полученных покрытий определяли эллипсометрическим методом. Установлено, что при оптимальных параметрах нанесения образуются покрытия толщиной 100-120 нм.

Испытания на механическую стойкость поверхности Се- и Cr(VI)-содержащих покрытий в соответствии с международным стандартом ASTM F735 показали, что износостойкость Се-содержащих пленок сопоставима с хроматными, так как спустя 5 ч испытаний скорость коррозии практически не изменяется.

В литературных данных упоминается, что золь-гель покрытия, нанесенные в один слой довольно пористые, и для запечатывания пор пленки наносятся многослойно. Вследствие этого, был проведен анализ диаграмм коррозии многослойных покрытий, сформированных из золя CeO_2 . Из полученных данных видно, что с увеличением количества

слоев растет защитная способность Се-содержащих покрытий (табл. 1). Показано, что трехслойные Се-содержащие покрытия сопоставимы с хроматными по защитной способности.

Таблица 1 – Защитные характеристики хроматного и Се-содержащих покрытий на АМг6

	АМг6	1 слой	2 слоя	3 слоя	Cr(VI)-содерж.
$i, \text{A}/\text{cm}^2$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$

Исследована поверхность многослойных церийсодержащих покрытий (рис. 2). Установлено, что однослойные оксидно-цериевые золь-гель покрытия имеют пористую структуру. Пор на двухслойных покрытиях становится заметно меньше, а после нанесения третьего слоя поверхность становится равномерной, поры на поверхности практически отсутствуют. При этом защитная способность увеличивается с 59 до 80 с.

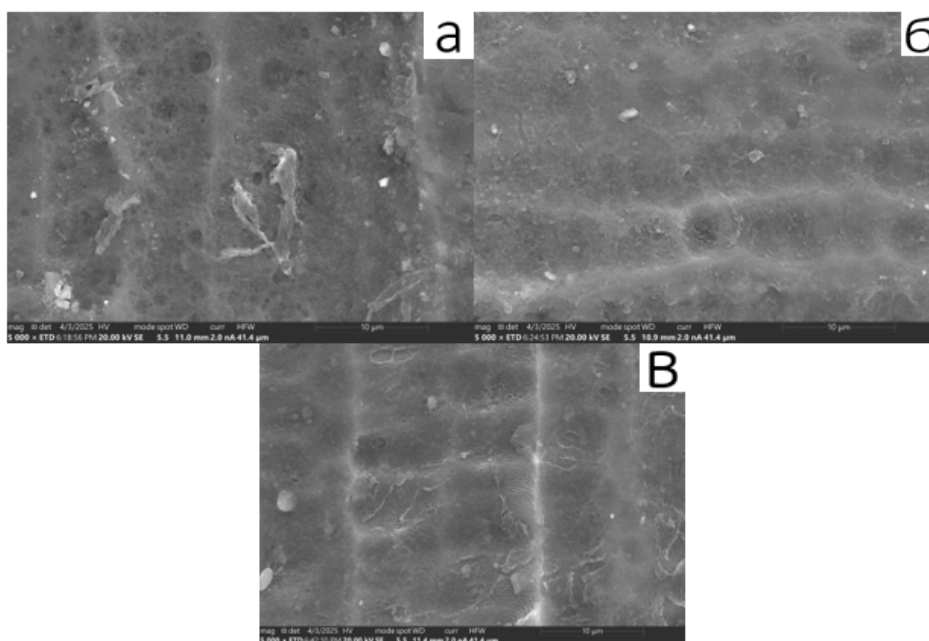


Рис. 2 СЭМ-фотографии многослойных Се-содержащих покрытий (x5000): а – один слой, б – два слоя, в – три слоя

Коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана позволили определить время до появления первых очагов коррозии АМг6.

Уставлено, что время до появления первых продуктов коррозии на исследованных Се-содержащих покрытиях, нанесенных в один слой 150 ч, в два слоя 250, в три слоя 370, хроматного покрытия 390 ч. Таким образом Се-содержащие покрытия, нанесенные в 3 слоя практически не уступают хроматным по защитной способности.

С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов функциональных покрытий, обладающих защитными свойствами, и может быть использована в качестве функциональных покрытий, в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности, как альтернатива токсичным хроматным покрытиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 года «End-of-life-vehicles». Official Journal of the European Communities, 43(L269), 34–43 (утв. Парламентом и Советом Европы 18.09.2000).

2. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A., Miroshnikov V.S., Arkhipushkin I.A. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 1. P. 132-144.

3. Milosev I., Frankel G.S. Review-Conversion coatings based on zirconium and/or titanium // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165. P. 127-144.

4. Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Григорян Н.С., Новиков Е.В. Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 // Практика противокоррозионной защиты. 2024. Т. 29. № 4. С. 6-17.

5. Новиков Е.В., Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Рожков И.М. Цирконийсодержащие золь-гель покрытия для защиты от коррозии сплава АМг6. Международная научно-техническая конференция молодых ученых ИМТ-2024, г. Минск, Респ. Беларусь, 31 марта – 04 апреля 2024. С. 83–85.

В.Н. Целуйкин, А.С. Джумиева,
А.В. Яковлев, Д.А. Тихонов, А.И. Трибис
Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Саратовская область, Российская Федерация

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С МНОГОСЛОЙНЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Нанесение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является надежным и экономически выгодным методом модификации металлических поверхностей. Среди КЭП получили широкое распространение покрытия на основе никеля и его сплавов, что обусловлено их высокими эксплуатационными свойствами и способностью никеля к совместному электрохимическому осаждению с дисперсными частицами разной природы.

Значительное число работ посвящено исследованию композиционных никелевых покрытий, модифицированных углеродными материалами. Среди соединений углерода представляют интерес графит и его производные. Особенностью графита является выраженная слоистость. Графитовый слой может выступать в качестве донора, реагируя с окислителями. В частности, при взаимодействии графита с сильными кислотами формируется оксид графена (ОГ), в структуре которого графеновые слои связаны с кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, эпоксидными, карбонильными и др.).

Цель работы – получить в реверсивном режиме электролиза КЭП на основе никеля с многослойным оксидом графена, исследовать их структуру и функциональные свойства.

Преимущество нестационарного (реверсивного) электролиза заключается в значительно большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения покрытий. Применение реверсивного тока позволяет повысить содержание дисперсной фазы в матрице КЭП и достичь её равномерного распределения по толщине осадка.

При осаждении КЭП никель–ОГ из сульфатно-хлоридного электролита в реверсивном режиме происходит смещение потенциалов в сторону более отрицательных величин по сравнению с чистым никелем. На E, t – кривых имеет место уменьшение скачков потенциала

при переходе от катодного периода к анодному. Многослойный оксид графена обладает развитой поверхностью. Удельная площадь поверхности ОГ, определенная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), составляет 46.78 м²/г. Слои оксида графена служат вакантными местами для адсорбции катионов из раствора, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы и облегчает перенос ОГ к катодной поверхности.

Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что кристаллическая решетка никеля растет в направлении плоскостей (111) и (200), что отвечает пикам 44° и 52° на дифрактограмме. Преимущественной ориентацией роста решетки является плоскость (200), т.к. интенсивность пика при 52° выше. При переходе к КЭП никель–ОГ происходит заметный рост интенсивности пика при 44°. Таким образом, в присутствии дисперсной фазы оксида графена кристаллическая решетка никеля начинает расти также в направлении плоскости (111).

Изучение микротопографии покрытий методом сканирующей электронной микроскопии позволили установить, что электролитический никель без дисперсной фазы является крупнозернистым, неравномерным, и достаточно аморфным. КЭП никель–ОГ, напротив, представляет собой плотное, равномерное, мелкозернистое покрытие. Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности.

Включение дисперсной фазы в электрохимическое покрытие влечет изменение не только его состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. Определена Микротвердость по Виккерсу никелевых покрытий, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Микротвердость по Виккерсу
никелевых покрытий HV₁₀₀, МПа

Соотношение времени $t_k:t_a$, с	Ni	Ni–ОГ
10:1	2404	3140
12:1	2298	2983
14:1	2150	2520
16:1	1905	2230

Как видно из таблицы 1, в присутствии ОГ микротвердость композиционных никелевых покрытий возрастает в 1.20 – 1.30 раза по сравнению с немодифицированным никелем.

Слои оксида графена в никелевой матрице служат вакантными местами, что приводит к росту скорости зародышеобразования. Как следствие, число зерен осадка увеличивается, как и протяженность границ этих зерен, препятствующих движению дислокаций и пластической деформации кристаллической решетки. Оксид графена обладает отличными механическими свойствами и большой удельной площадью поверхности. Когда КЭП подвергаются внешнему воздействию, слои ОГ могут принять на себя часть этой нагрузки благодаря смещению напряжения сдвига.

Коррозионные свойства электрохимических покрытий также имеют важное прикладное значение. Коррозионные испытания в 3.5% растворе NaCl позволили установить, что скорость коррозии КЭП никель–ОГ снижается в 1.40 – 1.50 раза по сравнению с никелем без дисперсной фазы, результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Скорость коррозии никелевых покрытий, мм/год

Соотношение времени $t_k:t_a$, с	Ni	Ni–ОГ
10:1	0.656	0.451
12:1	0.533	0.369
14:1	0.410	0.287
16:1	0.246	0.164

Влияние оксида графена на коррозионные свойства никеля может быть обусловлено несколькими факторами. При осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия. Включение в металлическую матрицу частиц ОГ приводит к перекрытию пор. Изученные КЭП имеют упорядоченную мелкокристаллическую структуру, в отличие от чистого никеля, что способствует равномерному распределению коррозионного тока по их поверхности. Чем меньше неровностей и дефектов на поверхности покрытия, тем меньше агрессивной среды задерживается на ней, что ведет к замедлению коррозионных процессов.

Низкая проницаемость и устойчивость ОГ способствует к увеличению среднего коррозионного диффузионного пути. Склонность никеля к электрохимической коррозии зависит от

кристаллографической ориентации, которая определяет свободную энергию поверхности на единицу площади материала. Высокая непроницаемость ОГ предотвращает диффузию ионов никеля через поперечное сечение микрочастиц.

Также следует отметить, что при всех видах коррозии эффект влияния дисперсной фазы в композиционных покрытиях проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. Иначе развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы (возможно, с некоторым уменьшением скорости). Очевидно, в случае КЭП никель–ОГ происходит образование подобных соединений. Перечисленные факторы в совокупности обеспечивают возрастание коррозионной стойкости композиционных покрытий по сравнению с никелевыми осадками, не содержащими оксида графена.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются композиционные покрытия. Включение частиц ОГ в матрицу никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Многослойный оксид графена оказывает определяющее влияние на микротвердость и коррозионные свойства изученных композиционных покрытий.

СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1

Ввиду сложности нанесения гальванических покрытий на магниевые сплавы был разработан стандарт ASTM B480, предусматривающий последовательность операций, позволяющих подготовить поверхность для электрохимического осаждения покрытий [1]. Согласно данному стандарту, процесс нанесения антикоррозионного покрытия является трудоемким и многостадийным. Он включает химическое обезжиривание поверхности, травление в растворе, содержащем ионы хрома (VI), активацию в концентрированных растворах фторидов щелочных металлов или аммония, нанесение контактного цинка из пирофосфатных растворов, содержащих фторид-ионы, электрохимическое осаждение меди из цианистого электролита, и финишное функциональное покрытие. В то же время альтернатива гальванопокрытиям для защиты магния от коррозии с сохранением металлической проводимости его поверхности на данный момент отсутствует. В данной работе проведен поиск способов замены высокотоксичного цианистого электролита меднения, а также замены хроматного раствора травления для снижения экологической нагрузки.

В качестве исследуемой подложки использовали магниевый сплав МА2-1, содержащий: 93 вес.% Mg, 5,5 вес.% Al, 1,2 вес.% Zn, 0,3 вес.% Mn. Подложка была предварительно зачищена при помощи шлифовальной бумаги (400–2000 ед.), обезжирена в ультразвуковой ванне содержащей, г/л: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 40, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 10, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 20, синтанол (НПАВ) – 3, в течение 10 мин, при 75°C, протравлена в растворах (таблица 1).

Таблица 1 – Составы растворов и условия травления сплава МА2-1

№	Состав	Температура, °С	Длительность, с
1	лимонная кислота – 21 г/л	20	90
2	CrO_3 – 180 г/л, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л (ASTM)	20	60
3	HNO_3 – 63 г/л	20	90
4	NaOH – 200 г/л	60	300
5	H_3PO_4 – 750 г/л; HNO_3 – 25 г/л	20	40

После травления проводили активацию в растворе, содержащем: 20 об. % H_3PO_4 (конц.) и 105 г/л NH_4HF_2 , при 18-25 °С и механическом перемешивании [1]. Далее осаждали контактный цинк из раствора содержащего, г/л: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 120, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 10, Na_2CO_3 – 5, pH = 10,2 – 10,4, при 79 °С – 85 °С, в течении 8 минут. Последующее электрохимическое осаждение осуществляли из растворов, составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы растворов и режимы осаждения цинка, меди и никеля

Электролит никелирования	Электролит меднения	Электролит цинкования
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 250 г/л Моноэтаноламин – 9 мл/л $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0 – 10 г/л	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 62,5 г/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 250 г/л Моноэтаноламин – 9 мл/л $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0 – 10 г/л	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 72 г/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 250 г/л Моноэтаноламин – 9 мл/л $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0 – 10 г/л
pH = 8,5 – 10,2, температура 40 °С, перемешивание, $i_c = 1 \text{ А/дм}^2$, $t_{oc} = 30$ минут		

Зависимость потенциала разомкнутой цепи от длительности измерения в 3,5% растворе NaCl записывали при 18–25 °С в двухэлектродной ячейке ($V=100$ мл). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр Луггина. Рабочий электрод представлял собой сплав МА2-1, изолированный с обратной стороны химически стойким лаком, площадью 1 см². Измерения осуществляли с помощью потенциостата–гальваностата ПИ–50 Pro, подключенного к компьютеру.

Известно, что травление поверхности перед активацией, оказывает огромное влияние на поверхностный состав и протекание последующего осаждения контактного цинка. В зависимости от химического состава травителя возможно селективное растворение различных компонентов сплава, а также сегрегация на поверхности нерастворенных соединений. Исследование изменения потенциала разомкнутой цепи для сплава МА2-1 в процессе травления показало, что в растворе лимонной кислоты сплав имеет наиболее отрицательное значение потенциала (около – 1600 мВ), что указывает на его высокую склонность к растворению (рис. 1, кр. 1). В растворе №2, предлагаемом ASTM B480, напротив, сплав МА2-1 имеет наиболее высокие значения потенциала, что говорит об его устойчивости в данном растворе и пассивном состоянии поверхности, которое может быть обусловлено формированием хроматной пленки (рис.1, кр. 2). В растворе №3 потенциал постоянен и составляет –1210 мВ, при этом происходит интенсивное растворение поверхности с бурным газовыделением (рис.

1, кр. 3). Несмотря на высокую устойчивость магния в щелочной среде сплав МА2-1 имеет низкое отрицательное значение потенциала в растворе NaOH (рис. 1, кр. 4), что может быть связано с высокой активностью примесных элементов – алюминия и цинка, входящих в состав сплава.

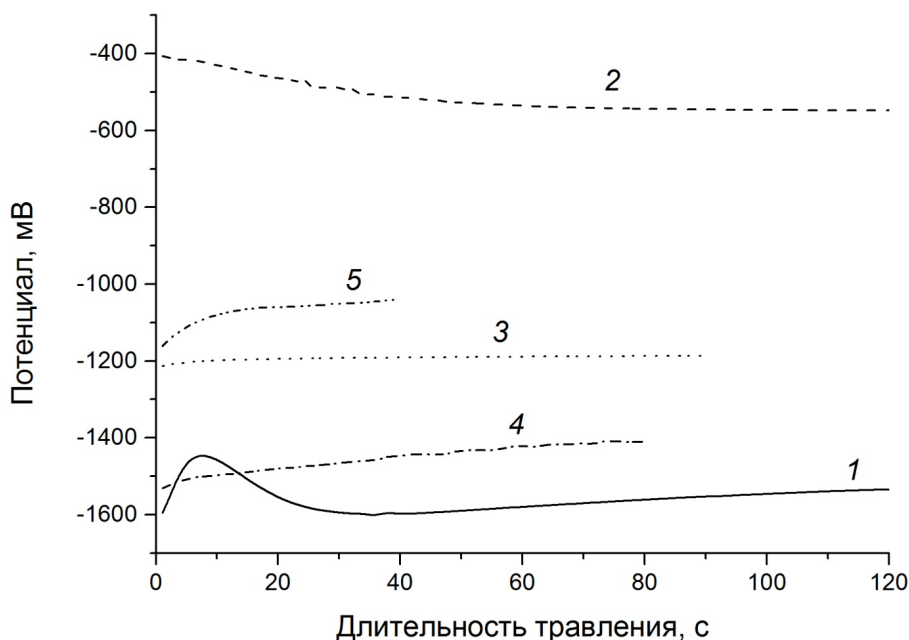


Рис. 1 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи от длительности нахождения сплава МА2-1 в различных растворах травителей

Наиболее равномерное и однородное цинковое покрытие формируется на образце, прошедшем предварительную щелочную обработку. В то же время наихудшей равномерностью обладает образец, прошедший хроматное травление, рекомендованное в ASTM B480. Таким образом, для подготовки поверхности сплава МА2-1 перед электрохимическим осаждением целесообразно использовать щелочное травление с последующей активацией и осаждением контактного Zn. Так как цинк является активным металлом ($E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} = \text{минус } 0,76 \text{ В}$), для осаждения на него покрытий электрохимическим способом можно использовать растворы на основе его комплексных соединений. Широкое распространение среди комплексных электролитов получили пирофосфатные электролиты благодаря своей высокой стабильности и довольно высокой производительности. Для повышения коррозионной стойкости сплава МА2-1 следует наносить никелевое покрытие, однако нанести сплошное никелевое покрытие на сплав МА2-1 со слоем контактно осажденного цинка является достаточно сложной задачей. Поэтому было решено исследовать защитную способность однослойного цинкового покрытия, двухслойного покрытия цинк-медь и трехслойного покрытия цинк-

медь-никель в среде 3,5 % раствора NaCl как альтернативу цианистому медному покрытию. Толщина двухслойного и трехслойного покрытий была равна толщине однослойного цинкового покрытия, осажденного в течение 1 часа. Потенциал разомкнутой цепи образца с двухслойным покрытием цинк-медь при погружении составил около минус 250 мВ и оставался относительно постоянным до образования питтинга на 31-й минуте, что незначительно, но превышает по стойкости однослойное цинковое покрытие такой же толщины (рис. 2, кр. 1, 2). Значительные колебания потенциала в начале измерения свидетельствуют о протекании коррозионных изменений поверхности медного слоя. Потенциал разомкнутой цепи трехслойного покрытия составил минус 350 мВ и оставался постоянным в течение 50 минут до образования питтинга (рис. 2, кр. 3).

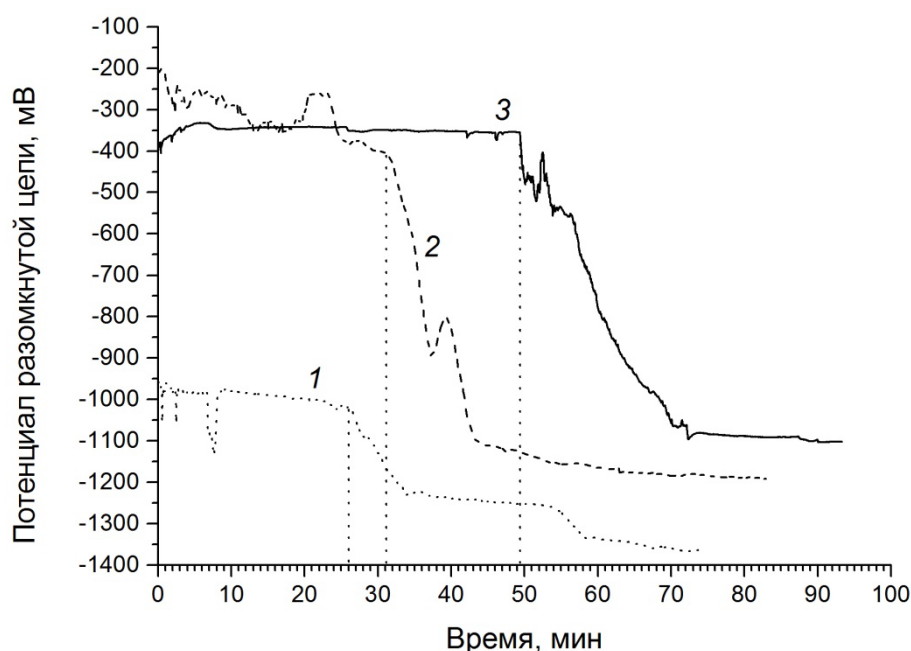


Рис. 2 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи от длительности нахождения в 3,5 % растворе NaCl образцов сплава МА2-1 с покрытиями: однослойным цинковым (1), двухслойным цинк-медным (2) и трехслойным цинк-медь-никелевым (3)

Высокая стабильность потенциала в процессе выдерживания трехслойного покрытия говорит о пассивном состоянии поверхности никелевого слоя. Увеличение времени выдержки образцов до резкого падения потенциала для двухслойного и трехслойного покрытия может быть связана, со взаимным перекрыванием пор в цинковом, медном и никелевом слоях. Таким образом, в рамках проведенной работы была предложена подготовка поверхности магниевого сплава МА2-1, обеспечивающая электрохимическое осаждение коррозионно-стойкого

покрытия Zn–Cu–Ni. Показано, что щелочное травление, является активной средой для растворения Al с поверхности, способствует формированию равномерной и бездефектной защитной пленки фторида магния в растворе активации, с последующим ее замещением на цинковый слой с контролируемой скоростью.

Проведение коррозионных испытаний покрытий показало, что в отличие от однослойных цинковых покрытий, подверженных питтинговой коррозии, в случае двухслойного и трехслойного покрытия происходит развитие коррозии не в глубь, а между осажденными слоями, что способствует увеличению коррозионной стойкости подложки магниевого сплава МА2-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ РБ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», проект 2.1.06.01.

ЛИТЕРАТУРА

1. Standard Guide for Preparation of Magnesium and Magnesium Alloys for Electroplating: ASTM B480-88: approved 01.04.2006. - West Conshohocken: ASTM International, 2021.

УДК 621.794.61

Шлома О.А., Дидык А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С.,
Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ КОРРОЗИИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В качестве замены хроматных адгезионных слоев на поверхности алюминиевых сплавов, в литературе описаны технологии обработки в растворах на основе солей редкоземельных металлов (РЗМ), в частности церия, лантана, неодима и др. Данные растворы являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии различных цветных металлов, в частности алюминиевых сплавов [1-3].

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения защитно-адгезионных РЗМ-содержащих конверсионных покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМгб с целью замены токсичных процессов хромирования в авиа-, судо- и автомобилестроении, и других отраслях промышленности.

В ходе данной работы были проведены экспериментальные исследования по получению РЗМ-содержащих (лантан, иттрий, неодим) покрытий на поверхности алюминиевого сплава АМгб, изучению их физико-химических свойств и возможности применения их в качестве альтернативы хроматным адгезионным слоям.

Установлено, что рабочие параметры бесхроматной пассивации составили: $\text{pH}=2-2,5$; температура $18-25^\circ\text{C}$; продолжительность обработки 10-15 минут. Сушка нанесенных покрытий проводилась при 80°C в течение 15 минут.

В ходе данного исследования было обнаружено положительное влияние органических добавок, которые, согласно литературным сведениям, участвуют в пленкообразовании на металлических поверхностях, при введении их в рабочие растворы. Установлено, что при введении в рабочие растворы на основе La^{3+} и Nd^{3+} галловой кислоты в количестве 1-1,5 г/л либо таннина 4-4,5 г/л способствовало возрастанию защитной способности формирующихся покрытий. В случае нанесения покрытий из Y-содержащих растворов оптимальные концентрации составили 1-1,5 и 2-2,5 г/л соответственно.

Эллипсометрические измерения показали, что толщины формируемых покрытий составляют от 99 до 136 нм (рис. 1).

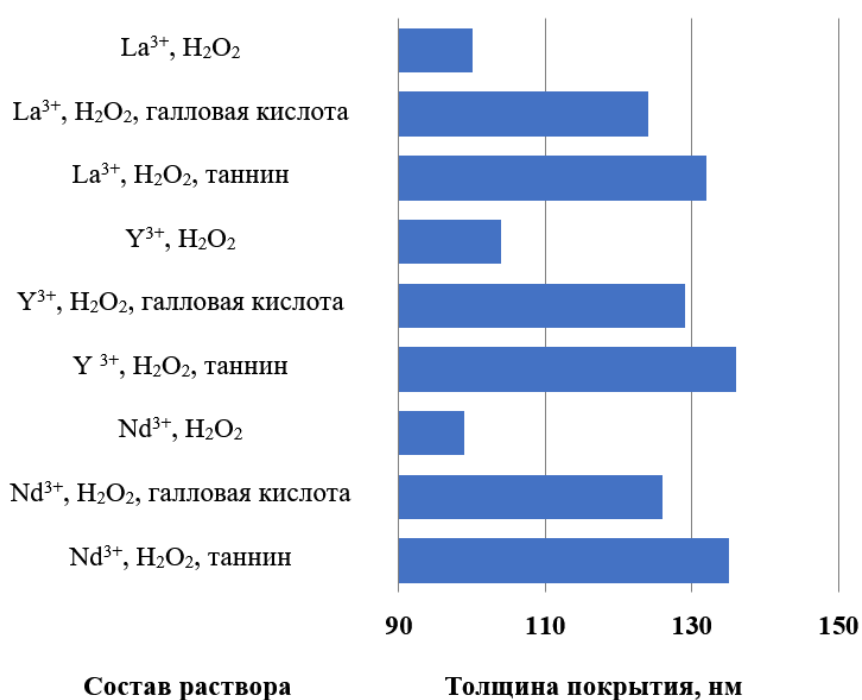


Рис. 1. Результаты эллипсометрических измерений

По диаграммам коррозии исследуемых покрытий были получены потенциалы и токи коррозии (табл. 1). Обнаружено, что покрытия, полученные из La-содержащего раствора с добавлением галловой кислоты, обладают наибольшей защитной способностью превосходящей ЗС хроматных покрытий.

Таблица 1 – Защитные характеристики исследуемых покрытий

Вид покрытия	$i_{\text{корр}}$, А/см ²	$E_{\text{корр}}$, В
La ³⁺	$8,09 \cdot 10^{-6}$	-0,7
La ³⁺ , галлат	$2,57 \cdot 10^{-6}$	-0,67
La ³⁺ , таннат	$5,33 \cdot 10^{-6}$	-0,63
Y ³⁺	$7,51 \cdot 10^{-6}$	-0,70
Y ³⁺ , галлат	$1,47 \cdot 10^{-5}$	-0,69
Y ³⁺ , таннат	$5,03 \cdot 10^{-6}$	-0,69
Nd ³⁺	$7,30 \cdot 10^{-6}$	-0,70
Nd ³⁺ , галлат	$8,68 \cdot 10^{-6}$	-0,70
Nd ³⁺ , таннат	$8,00 \cdot 10^{-6}$	-0,69
АМг6 без покрытия	$1,40 \cdot 10^{-4}$	-0,71
Cr ⁶⁺	$4,07 \cdot 10^{-6}$	-0,69

Методом нормального отрыва (метод «грибков») была определена прочность сцепления ЛКП с поверхностью АМг6 с адгезионными РЗМ-

содержащими пленками (табл. 2). Установлено, что покрытие, сформированное из лантансодержащего раствора с добавлением галловой кислоты, обладает наибольшей прочностью сцепления (2,5 МПа).

Таблица 2 – Результаты адгезионных испытаний

Вид покрытия	Прочность сцепления, МПа
La^{3+} , H_2O_2	2,2
La^{3+} , галлат	2,5
La^{3+} , таннат	1,9
Y^{3+} , H_2O_2	1,9
Y^{3+} , галлат	1,8
Y^{3+} , таннат	1,6
Nd^{3+} , H_2O_2	1,9
Nd^{3+} , галлат	1,9
Nd^{3+} , таннат	1,8
АМг6 без покрытия	1,3
Cr^{6+}	2,0

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМг6 с адгезионными РЗМ-содержащими покрытиями, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/Р. Испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 750 часов испытаний.

Испытания на устойчивость к кипящей воде показали, что прочность сцепления порошковой полиэфирной ЛКП к поверхности алюминиевого сплава АМг6 недостаточна, так как количество образовавшихся на поверхности ЛКП пузырей >2 . На образцах с исследуемыми адгезионными слоями и хроматными пленками пузырей не было обнаружено, благодаря чему можно сделать вывод о хороших адгезионных свойствах РЗМ-содержащих покрытий.

Также, после испытания дополнительно была проведена оценка прочности сцепления методом поперечных насечек (ASTM D3359). Результаты показали, что у образцов с адгезионными покрытиями края насечек были полностью гладкие и ни один из квадратов сетки не отклеился (балл 0), и что адгезионные свойства не ухудшаются после испытаний в кипящей воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A., Miroshnikov V.S., Arkhipushkin I.A. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. Vol. 10. no 1. P. 132–144.
2. Abrashov A.A., Kolesnikova A.V., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Grafov O.Yu., Vagramyan T.A. Anticorrosive passivating conversion coatings containing rare-earth metals for galvanized surfaces // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2025. Vol. 14. no. 1. P. 179–193.
3. Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S., Sundukova A.V., Grafov O.Yu., Vagramyan T.A. Passivation of galvanized steel in a solution based on cerium and lanthanum compounds // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2024. Vol. 13. no. 2. P. 775–789.

УДК 541.6+544.1+544.6

Шмыглева Л.В., Лочина А.А., Глухов А.А., Каюмов Р.Р.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

КОММЕРЧЕСКИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ КАК ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С УНИПОЛЯРНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО НАТРИЮ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Разработка и исследование новых полимерных электролитов для металл-ионных аккумуляторов представляет из себя одну из важных задач современной энергетики. Такого типа материалы являются ключом к созданию более безопасных и гибких устройств, выступающие в качестве не только электролита, но и сепаратора. Одним из перспективных материалов являются перфторированные сульфокатионитные мембраны, помимо прочего обладающие широким диапазоном рабочих температур и униполярной проводимостью по катиону. Для достижения приемлемых свойств таких систем (ионной проводимости, электрохимической стабильности, диапазон рабочих температур и др.) необходим подбор апротонных пластификаторов. Как показывают исследования, универсального индивидуального растворителя не существует, поэтому полимерные мембраны пластифицируют их смесями.

До недавнего времени самой распространенной и изученной мембраной являлась мембрана NafionTM (Chemours, США). В настоящее время ее недоступность привела к появлению коммерчески доступных аналогов. Так, в докладе будут представлены исследования китайского аналога NafionTM марки ZD-IEM-105 (ZONDING Energy) в натриевой форме, пластифицированного двойными смесями этиленкарбонат-сульфолан различного состава. Анализ ионной проводимости, молекулярной структуры, термических свойств и морфологии образцов показал, что образец, пластифицированный смесью растворителей с эквивалентным содержанием, является наиболее перспективным для применения в качестве электролита. Значения ионной проводимости такого полиэлектролита уменьшаются всего на два порядка с 1.3×10^{-3} до 2.4×10^{-5} См/см при снижении температуры от 70 до -50 °С. Показана возможность использования полученного материала в качестве электролита и сепаратора в полной ячейке натрий-ионного аккумулятора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No. 24-29-00484,
<https://rscf.ru/project/24-29-00484/>

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛИБДАТ-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ КОРРОЗИИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ МАГНИЯ

Магний и его сплавы благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств является привлекательным конструкционным материалом во многих областях промышленности. Одним из эффективных способов получения сверхлегких и сверхпластичных материалов является легирование магния литием. Однако высокая химическая активность магния ограничивает его широкое использование в промышленности [1]. Использование растворимых ингибиторов коррозии является одним из наиболее практичных методов защиты металлов от негативного воздействия окружающей среды. До сих пор в отдельных отраслях промышленности для защиты металлических изделий применяют растворимые ингибиторы на основе соединений хрома(VI), использование которых из-за их токсичности и канцерогенности ограничено. Для обеспечения экологической безопасности и снижения себестоимости ингибиторов перспективной альтернативой хроматам являются соединения оксоанионов переходных металлов, таких, как ванадий, молибден и тд. Соединения этих металлов могут обеспечивать эффект «самозалечивания» при механических повреждениях защитных слоев.

Целью работы было установление механизмов ингибирования коррозии магниевых сплавов AZ31- x Li ($x = 4, 8, 12$ масс. %) молибдат-ионами в зависимости от фазового и элементного составов сплавов.

Для проведения коррозионных испытаний образцов сплавов магния AZ31- x Li ($x = 4, 8, 12$ масс. %) в качестве исходной коррозионной среды использовали 0,05 М раствор NaCl, в который вводили 150 мМ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для всех исследований объем коррозионной среды составлял 60 см³. Оценку коррозионной стойкости сплавов проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab), оснащенный модулем измерения импеданса FRA32M. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательного электрода – платиновая сетка площадью 2 см². Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см². Спектры регистрировали в диапазоне частот от 10⁵ до 10⁻² Гц с 7 точками на декаду частоты и

амплитудой колебаний напряжения 10 мВ. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программы «ZView 3.2с».

Защитный эффект (IE) ингибитора рассчитывали по формуле:

$$IE, \% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \cdot 100$$

где R_{ct}^0 , R_{ct} – сопротивления переноса заряда в растворе без ингибитора и при его наличии соответственно.

На рисунке представлены результаты электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в виде диаграмм Найквиста. На всех диаграммах можно выделить три характерных участка: две емкостные полуокружности в области высоких и средних частот и индуктивную петлю в области низких частот. Временные константы емкостного характера в области высоких и средних частот характеризуют активно-реактивное поведение поверхностной оксидной пленки, что связано с протеканием химических и электрохимических реакций, а также определяют значения сопротивления переноса заряда (R_{ct}) через двойной электрический слой. Индуктивный характер импеданса объясняется релаксацией адсорбированных на поверхности металла заряженных частиц интермедиатов продуктов коррозии.

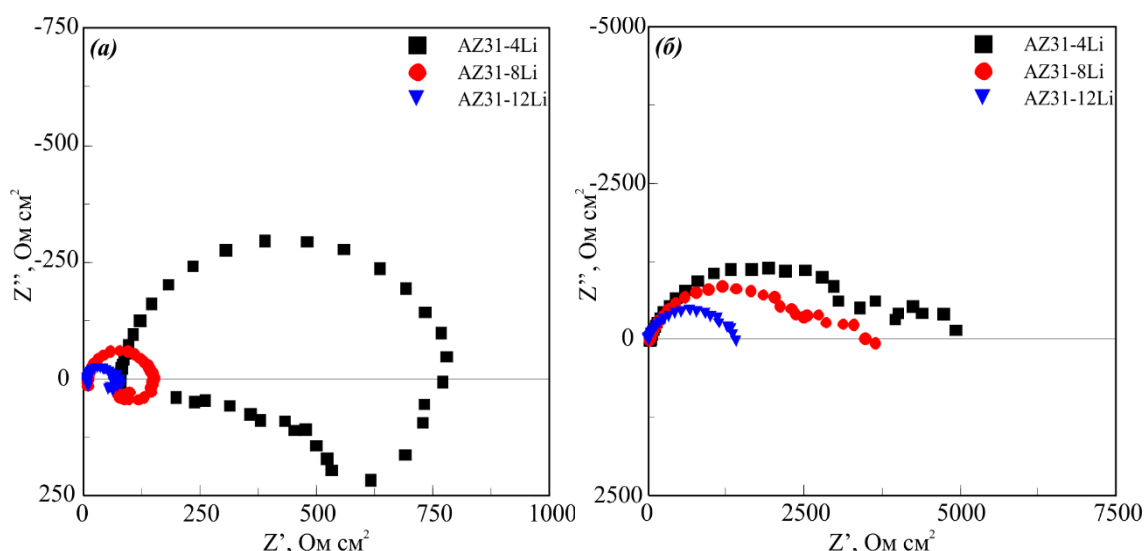


Рис. Результаты ЭИС в виде диаграмм Найквиста сплавов AZ31- x Li в 0,05 М растворах NaCl (а), содержащих 150 мМ Na₂MoO₄ (б)

Для интерпретации полученных данных была использована эквивалентная схема, представленная на вставке к рисунку, где: R_s – сопротивление электролита; R_1 , CPE1 – сопротивление и элемент

постоянной фазы, характеризующие поверхность образца, покрытую слоем ингибитора и/или продуктов коррозии; R_2 , CPE2 – сопротивление и элемент постоянной фазы, характеризующие сопротивление переноса заряда. Для количественной оценки защитного эффекта ингибитора по данным ЭИС использовали значение сопротивления переноса заряда R_{ct} . При этом величина R_{ct} соответствует значениям импеданса при $Z'' \rightarrow 0$.

Как видно из представленных данных сплав AZ31-4Li, характеризуется наибольшим радиусом спектров, а, следовательно, максимальным значением сопротивления переноса заряда ($834 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). С возрастанием содержания лития от 8 до 12 масс. % в составе сплавов происходит монотонное снижение значений R_{ct} от 454 до $101 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для сплавов AZ31-8Li и AZ31-12Li соответственно.

Введение в коррозионную среду 150 мМ молибдата натрия приводит к резкому увеличению радиусов спектров всех исследуемых образцов, что свидетельствует о формировании молибденсодержащих защитных покрытий, которые препятствуют миграции коррозионно-активных хлорид-ионов к магниевой подложке, и, следовательно, тормозят ее растворение. Значения сопротивления переноса заряда для сплавов AZ31-4Li, AZ31-8Li и AZ31-12Li составляют 3885, 3643 и $1170 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно. При этом рассчитанный защитный эффект составляет 79, 87 и 91% для сплавов AZ31-4Li, AZ31-8Li и AZ31-12Li соответственно.

Таким образом, установлено, что с ростом содержания лития в составе сплавов от 4 до 12 масс. % наблюдается монотонное снижение значений сопротивления поверхности. С уменьшением содержания лития в составе сплавов и введением в коррозионную среду 150 мМ молибдат-ионов значения сопротивления переноса заряда возрастают.

БЛАГОДАРНОСТИ

Осипенко М.А. благодарит БРФФИ за финансовую поддержку в рамках гранта X24MB-008 «Экологически безопасные ингибиторы коррозии литийсодержащих сплавов магния на основе растворимых соединений молибдена (VI)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo, A. A. Applications of magnesium alloys in automotive engineering / A. A. Luo, A. K. Sachdev // Advances in wrought magnesium alloys: fundamentals of processing, properties and applications; ed.: C. Bettles, M. Barnett. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. – Chapter 12. – P. 393–426.

ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ И ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦЕРИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА Д16

Алюминиевый сплав Д16, относящийся к классу высоколегированных дуралюминов, широко применяется в авиационной промышленности, машиностроении и строительстве благодаря высокому соотношению прочности и массы. Д16 представляет собой многокомпонентный сплав, в котором легирующие элементы – медь (3,8–4,9%), магний (1,2–1,8%), марганец (0,3–0,9%) и цинк (до 0,25%) – улучшают механические свойства. Высокая прочность (до 470 МПа) и низкая плотность (2770 кг/м³) делают его незаменимым материалом для конструкций, подвергающихся динамическим нагрузкам [1]. Однако присутствие меди, несмотря на ее положительный вклад в упрочнение, снижает устойчивость сплава к коррозии, особенно в средах с повышенной влажностью и воздействием хлоридов.

Для повышения коррозионной устойчивости, а также механических свойств сплава Д16 используют метод ионно-плазменного азотирования, являющийся одним из наиболее эффективных методов поверхностного упрочнения сталей [2]. Азотирование алюминия менее эффективно, чем стали, из-за образования оксидных пленок на поверхности, мешающих диффузии азота [3]. В результате толщина азотированного слоя алюминия и его сплавов обычно составляет несколько мкм [3, 4], тогда как для сталей может достигать сотен мкм.

Азотирование применяется для упрочнения поверхности и может несколько снижать коррозионную стойкость материала [2], поэтому после азотирования проводилось ионно-ассистированное осаждение церия. Соединения церия широко исследуются как альтернатива хроматам для пассивации алюминия и его сплавов обеспечивая высокие защитные свойства формируемых конверсионных покрытий [5]. Ионно-ассистированное осаждение церия осуществляли в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ($U = 10$ кВ) ионами того же металла проводили в экспериментальной

установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного ($\sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда импульсного электродугового ионного источника [6].

В процессе ионно-плазменного азотирования при 450°C алюминиевого сплава в среде, содержащей азот, аргон и водород в различных комбинациях, получены азотсодержащие с включением кислорода слои толщиной $\sim (1,0\text{--}1,5\text{ мкм})$. При последующем ионно-ассистированном осаждении металлов из плазмы вакуумного дугового разряда сформированы многокомпонентные аморфные слои толщиной до 50 нм, включающие атомы осажденного металла, азота, компонентов подложки, в т. ч. кислород оксидной пленки, и примеси углеводородов.

В данной работе проведены исследования электрохимического поведения в растворе 3,5% NaCl алюминиевого сплава Д16 исходного, азотированного и после осаждения церия. Измерение электрохимических характеристик образцов проводилось с использованием потенциостата Р-40Х по следующей программе: 1) регистрация потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{р.ц.}}$) в течение 30 мин; 2) регистрация поляризационной кривой в потенциодинамическом режиме (1 мВ/с) в диапазоне потенциалов от $-1,2$ до $-0,3$ В.

На рис. 1, а показаны изменения $E_{\text{р.ц.}}$ образцов в растворе 3,5% NaCl. Для сплава без покрытия потенциал остается стабильным около $-0,67$ В с небольшими осцилляциями (~ 10 мВ). Азотированный сплав Д16 имеет меньшие осцилляции, но менее стабильный потенциал (варьируется на 25 мВ за 1800 с). С добавлением церия осцилляции увеличиваются, а стабильность снижается (изменения на 85 мВ за 1800 с).

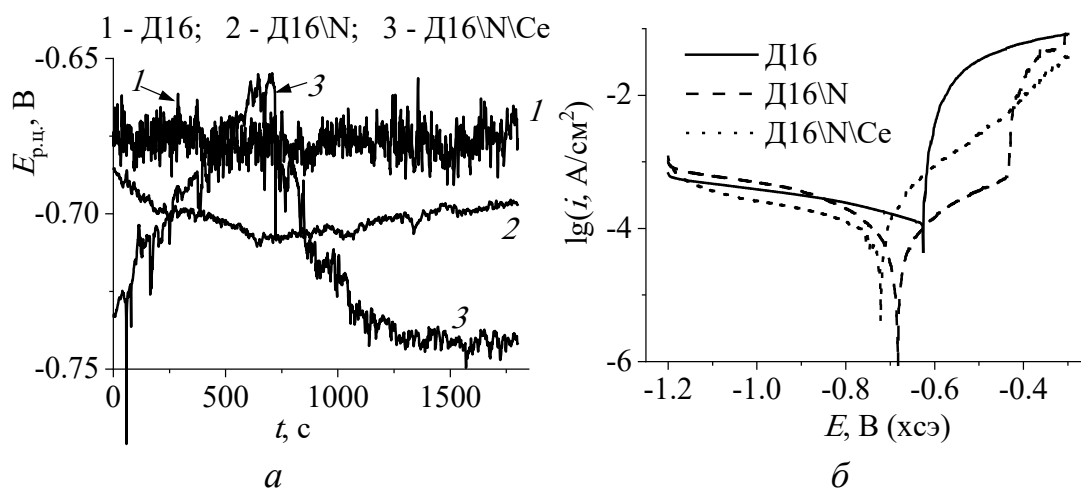


Рис. 1. Зависимости $E_{\text{р.ц.}}$ от времени (а) и поляризационные кривые (б) исследованных образцов в растворе 3,5 % NaCl

Поляризационные кривые исследованных образцов представлены на рис. 1, б. На анодных участках поляризационных кривых алюминия и его сплавов может проявляться резкое, скачкообразное возрастание анодного тока. Его можно ассоциировать с электрическим пробоем диэлектрической пассивной пленки. Пробой связан не с разрушением пассивной пленки, а с изменением электрофизических свойств барьерного слоя, вызванным появлением в нем узких каналов с повышенной ионной проводимостью [7]. Так на поляризационных кривых исследованных образцов (рис. 1, б) потенциал пробоя четко фиксируется для исходного (–0,63 В) и азотированного (–0,43 В) сплава. Значительное увеличение потенциала пробоя для азотированного сплава Д16 указывает на его большую коррозионную стойкость.

Потенциал коррозии (табл. 1) из поляризационных кривых обычно определяют как точку перехода поляризующего тока через 0. Для исходного сплава Д16 потенциал коррозии совпадает с потенциалом пробоя. Для азотированного – смещается в катодную область на 50 мВ для Д16. Аналогичное изменение потенциала коррозии после азотирования отмечалось для алюминиевого сплава 7075 (аналог В95) в работе [4]. Тогда как в работе [3] отмечалось, что после азотирования сплава 6061 (аналог АД33) потенциал коррозии смещался в анодную область. Ионно-ассистированное осаждение церия смещает потенциал коррозии еще больше в катодную область (на 40 мВ). Смещение потенциала коррозии в катодную область указывает на снижение устойчивости поверхности к анодному процессу, под которым обычно понимается растворение металла. Однако на поверхности алюминия и его сплавов в пассивном состоянии анодные токи обусловлены низким ионным током в оксидной пленке. Величина тока определяется толщиной и проводимостью пленки. Смещение потенциала коррозии в катодную сторону в результате азотирования и последующего осаждения церия может быть связано с повышением электропроводности пассивной оксидной пленки.

Таблица 1. Плотность тока коррозии, потенциал коррозии и потенциал пробоя исследованных образцов в 3,5 % NaCl

Образцы	$i_{кор}, \text{А/см}^2$	$E_{кор}, \text{В}$	$E_{пробоя}, \text{В}$
Д16	$1 \cdot 10^{-4}$	–0,63	–0,63
Д16N	$8 \cdot 10^{-5}$	–0,68	–0,43
Д16N\Se	$1 \cdot 10^{-4}$	–0,72	–

Плотности тока коррозии для образцов сплава Д16 после азотирования и осаждения церия практически не меняются и

составляют примерно 10^{-4} А/см². Для сплава Д16 азотирование не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость, поскольку наличие меди в его составе изначально снижает коррозионную стойкость по сравнению с чистым алюминием.

Таким образом, ионно-плазменное азотирование и последующее ионно-ассистированное осаждение церия практически не влияют на токи коррозии сплава Д16. Однако азотирование значительно повышает потенциал пробоя пассивной пленки на сплаве, что указывает на положительное влияние ионно-плазменного азотирования на коррозионную стойкость сплава Д16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белецкий, В. М. Алюминиевые сплавы: Состав, свойства, технология, применение. Справочник / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов. – Киев: КОМИНТЕХ, 2005. – 365 с.
2. Некоторые особенности структурообразования и коррозионная стойкость высокохромистых сталей после ИПА / В. М. Константинов и др. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сборник докладов Международного симпозиума (Минск, 8-10 апреля, 2015 г.): в 2 ч., ч. 2. – Минск: Беларуская навука, 2015. – С. 85–91.
3. Taherkhani, K. Composite coatings created by new method of active screen plasma nitriding on aluminium alloy 6061 / K. Taherkhani, M. Soltanieh // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 741. – P. 1247–1257.
4. Study of the influence of the RRA thermal treatment and plasma nitriding on corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy / G. da Silva Savonov [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2019. – Vol. 374. – P. 736–744.
5. An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy / A. Uhart [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 390. – P. 751–759.
6. Poplavskii, V.V. Composition and electrocatalytic properties of the coatings formed by the ion-beam-assisted deposition of platinum from a pulsed arc-discharge plasma onto aluminum / V. V. Poplavskii, T. S. Mishchenko, V. G. Matys // Technical Physics. – 2010. – Vol. 55, № 2. – P. 296-302.
7. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, В. Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ИМПУЛЬСОВ ТОКА

Анодное оксидирование (анодирование) – основной метод защиты от коррозии повышения прочности и износостойкости, придания поверхности диэлектрических свойств деталям из алюминия и его сплавов. Такой процесс находит широкое применение в различных объектах машиностроения, самолетостроения, электротехники и других областях техники.

В последнее время интерес в вопросах совершенствования технологии анодирования смещается в сторону использования нестационарных токовых режимов анодирования. Это позволяет устранить такие недостатки стационарных режимов, как повышение скорости растворения анодного оксида при локальном разогреве поверхности, искрения и прожоги пленки, способствует равномерному росту и упорядочиванию структуры слоев покрытия.

Подобная схема дает особые преимущества в случаях, когда требуется использование тока высокой плотности или при обработке сплавов с высоким содержанием меди. Пленки, полученные при анодировании с использованием импульсного тока, обладают повышенной коррозионной стойкостью и сопротивлением истиранию. На практике импульсные источники тока позволяют применять ток большей плотности без риска разрушения формируемого оксидного слоя.

В настоящей работе исследовалось влияние импульсной токовой нагрузки и состава электролита на свойства получаемых анодно-оксидных покрытий на образцах из сплава алюминия АД31.

В качестве основного компонента электролита анодирования была выбрана серная кислота с концентрацией 200 г/л. Серная кислота является универсальным веществом для анодирования, так как способна растворять образующийся оксид алюминия на поверхности. При этом сама кислота дешевая, напряжение на ванне невелико, порядка 15-20 В, а получаемые покрытия неокрашены, жаростойки и не отслаиваются от металла.

Анодирование при нестационарной токовой нагрузке проводили с использованием импульсной подачи тока варьируя соотношение импульса к паузе и длительность амплитуды тока. Соотношения импульса к паузе составляли соответственно – 1:1, 2:1, 5:1, 10:1.

Длительности анодных импульсов составляли, мс, соответственно – 1, 10, 50, 100.

При проведении исследований процесса анодирования сплавов алюминия определено влияние добавки изопропилового спирта на защитные, электроизоляционные и другие свойства при стационарном (таблица 1) и импульсном (таблица 2) режимах электролиза.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика свойств анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31, полученных в сернокислом электролите в стационарном режиме электролиза

№ п/п	Концентрация изопропанола, г/л	Время, мин	Плотность тока, А/м ²	δ, мкм	U _{проб} , В	Стойкость к коррозии, мин	ВТ, %
1	10	30	100	5,8	240	10,5	73,0
2	10		150	9,2	270+	11,6	78,1
3	10		200	11,3	270+	14,1	70,6
4	20		100	5,5	260	12,8	69,1
5	20		150	9,2	270+	37	76,5
6	20		200	10,2	270+	33,5	63,4
7	30		100	6,5	260	26,0	76,8
8	30		150	9,4	270+	28,5	77,0
9	30		200	11,8	270+	30,1	73,5

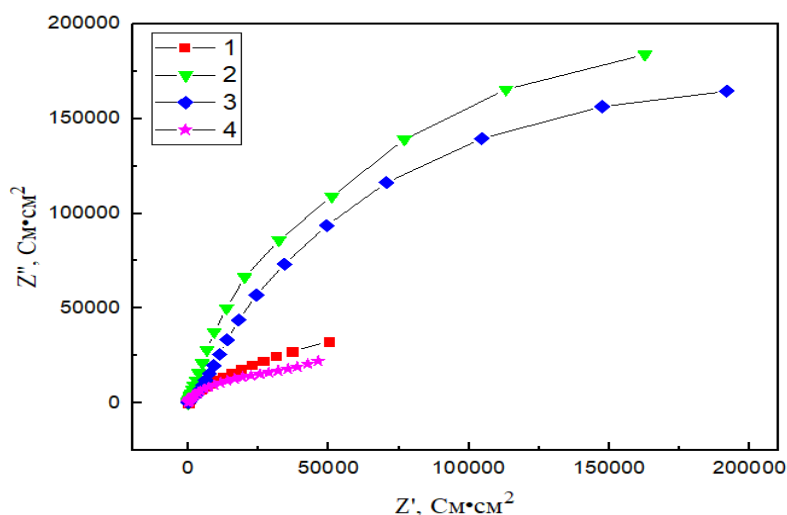
Из таблицы 1 видно, что при добавлении изопропилового спирта увеличивается стойкость к коррозии пленки. Наиболее вероятно при добавлении изопропилового спирта происходит формирование более плотной анодной пленки вследствие изменения поверхностного натяжения на границе металл-раствор, что способствует равномерному распределению образующихся мицелл из продуктов растворения алюминия по поверхности образцов. Наибольший выход по току при этом достигается при плотности тока 150 А/м². Защитная способность оксидных пленок, полученных в стационарном режиме изменяется в пределах от 10 до 37 минут (таблица 1), что значительно превышает рекомендуемые для аналогичных покрытий, осажденных из сернокислых электролитов.

Применение импульсного режима в сернокислом электролите с добавлением изопропилового спирта позволяет увеличить защитную способность, формируемых оксидных покрытий по сравнению со стационарным режимом (таблица 2).

Таблица 2 – Сравнительная характеристика свойств анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31, полученных в сернокислом электролите в нестационарном режиме электролиза

№ п/п	Концентрация изопропанола, г/л	Отношение $t_n:t_p$, мс	Время, мин	Плотность тока, А/м ²	δ , мкм	U _{проб} , В	Стойкость к коррозии, мин	ВТ, %
1	10	1:1	30	100	3,4	170	10,4	84,0
2	10			150	9,2	250	48,0	84,3
3	10			200	10,3	270+	59,0	70,7
4	20			100	3,9	250	21,4	96,0
5	20			150	8,7	270+	43,8	79,6
6	20			200	8,4	270+	73,0	57,7
7	30			100	3,4	260	21,6	84,0
8	30			150	8,1	270+	51,8	73,6
9	30			200	10,1	270+	59,6	69,3

Коррозионную стойкость полученных покрытий дополнительно оценивали методом импедансной спектроскопии.



Составы электролитов анодирования: 1 – чистая серная кислота; 2 – серная кислота + 10 г/л изопропилового спирта; 3 – серная кислота + 20 г/л изопропилового спирта; 4 – серная кислота + 30 г/л изопропилового спирта

Рис. 1 – Диаграммы Найквиста сплава алюминия АД31 с анодно-оксидным покрытием в 3 % растворе NaCl

Сравнение диаграмм Найквиста (рис. 1) показало, что для анодированных образцов радиус спектров значительно больше по

сравнению с образцом без анодно-оксидного покрытия, что свидетельствует о их высоком защитном эффекте. Наибольший радиус спектра имеет покрытие, сформированное в сернокислом электролите с добавлением 10–20 г/л изопропилового спирта при использовании импульсного режима электролиза с длительностью анодного импульса 100 мс

Для интерпретации полученных данных использовалась эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 2.

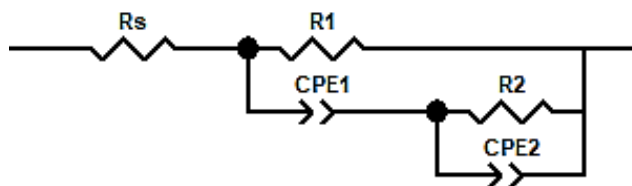


Рис.2 – Эквивалентная схема для образцов из сплава алюминия АД31

Результаты подбора параметров эквивалентной схемы представлены в таблице 3, где: R_s – активное сопротивление электролита, R_1 – сопротивление пористого слоя оксида алюминия; R_2 – сопротивление барьерного слоя оксида алюминия; CPE_1 и CPE_2 – элементы постоянной фазы, характеризующие емкостные свойства анодно-оксидного слоя на алюминии.

Таблица 3 – Результаты подбора параметров эквивалентной схемы спектров импеданса для образцов из сплава АД31

Состав электролита	R_s , Ом	R_1 , МОм	CPE_1 -T	CPE_1 -P	R_2 , МОм	CPE_2 -T	CPE_2 -P
H ₂ SO ₄	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,125	$3,59 \cdot 10^{-6}$	0,611	0,129	$15,2 \cdot 10^{-4}$	10,2
H ₂ SO ₄ + 10 г/л изопропилового спирта	$1,12 \cdot 10^{-8}$	0,496	$5,99 \cdot 10^{-7}$	0,87	0,156	$15,2 \cdot 10^{-4}$	10,2
H ₂ SO ₄ + 20 г/л изопропилового спирта	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,5	$5,99 \cdot 10^{-7}$	0,81	1,1	$1 \cdot 10^{-3}$	10,2
H ₂ SO ₄ + 30 г/л изопропилового спирта	$4 \cdot 10^{-10}$	0,05	$5,27 \cdot 10^{-8}$	0,6987	0,728	$3,2 \cdot 10^{-6}$	49

Полученные результаты позволяют судить о схожести механизмов образования анодного оксида алюминия в импульсном и стационарном режимах. Применение импульсного режима электролиза позволяет формировать покрытия с более упорядоченной структурой и, как следствие, более высокими защитными свойствами.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ Ni-Mo-W ПОКРЫТИЙ**

Хромовые покрытия обладают высокой твердостью, коррозионной и термостойкостью, а также декоративными свойствами. Однако их производство связано с использованием токсичных электролитов на основе хромового ангидрида, что делает поиск безопасных альтернатив актуальной задачей.

Перспективной заменой хрома могут стать покрытия на основе никеля, молибдена и вольфрама [1].

Никелевые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и декоративными свойствами, широко применяются в промышленности и служат основой для создания новых композиционных материалов и электрохимических сплавов.

Вольфрам относится к той же подгруппе, что и хром, и предположительно может демонстрировать схожие свойства, включая высокую твердость. Однако его осаждение в чистом виде затруднено, поэтому он обычно осаждается совместно с железом, никелем или кобальтом в присутствии комплексообразователей.

Молибденовые покрытия широко используются для легирования сталей с целью повышения их жаропрочности и коррозионной стойкости.

Комбинирование никеля, вольфрама и молибдена в составе электрохимического сплава открывает возможность создания покрытий с высокой твердостью и коррозионной стойкостью, что делает их перспективной альтернативой хрому.

Функциональные преимущества электрохимически осажденных сплавов

Ni-Mo-W [1 – 3]:

1. Термостойкость и высокотемпературная стабильность. Сплавы Ni-Mo-W демонстрируют исключительную термическую стабильность, сохраняя структурную целостность при температурах до 600 – 800°C.

2. Коррозионная стойкость в агрессивных средах. Скорость коррозии в 3,5% NaCl составляет 0,8 – 1,5 мА/см² (сопоставимо с

хромовыми покрытиями). Сплав устойчив в кислых средах (рН 2 – 4) и в щелочных средах (до рН=12).

3. Высокая микротвердость (900 – 1200 HV).

4. Прочность: сплав может выдерживать повторяющиеся нагрузки без разрушения или деформации.

5. Магнитные свойства.

6. Биосовместимость: из-за своей биосовместимости и химической инертности, сплав Ni–Mo–W может использоваться в медицинских имплантах, таких как стенты или протезы.

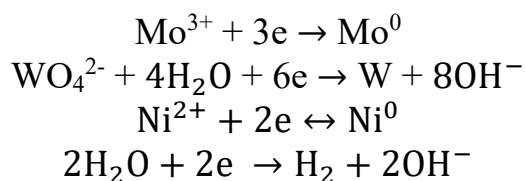
7. Высокая плотность: сплав Ni–Mo–W обладает высокой плотностью, что позволяет применять его в радиационных экранях или компонентах ядерных реакторов.

Электрохимический сплав Ni–Mo–W находит широкое применение в ядерной энергетике, медицинских имплантатах, аэрокосмической технике. Электрохимический сплав Ni–Mo–W может использоваться для изготовления сложных фигурных заготовок с криволинейными поверхностями: деталей цилиндров втулок, роторов гироскопов, инерционных масс, эрозионностойких электродов, воронок для кумулятивных зарядов, биологической защиты от проникающей радиации.

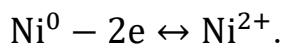
В работе использовали электролит следующего состава (г/л): NiSO₄ 62; C₆H₈O₇ 33; NaCl 20; NiCl₂ 13; Na₂WO₄·2H₂O 20. Электролиз проводили при различных температурах (25°C и 50°C) и плотностях тока ($i = 1 \text{ А/дм}^2 - 9 \text{ А/дм}^2$).

Электродные процессы:

на катоде:



на аноде:



В работе установлено, что покрытия, полученные при плотности тока 1 А/ дм², образуют глобулы диаметром 2–3 мкм (рис. 1).

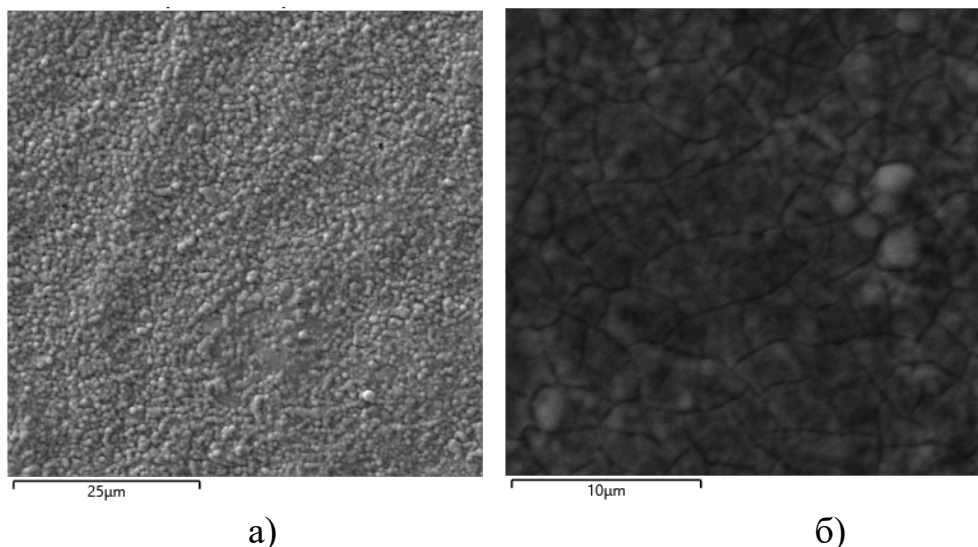


Рисунок 1 – СЭМ-изображения покрытий сплавом Ni–Mo–W, полученных при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8$ и плотности тока:
a – 1 A/дм^2 ; *б* – 9 A/дм^2

Наличие глобул объясняется ростом вторичных зародышей поверхностного слоя, образовавшихся в фазе первичного зародышеобразования. Покрытия, полученные при плотности тока $i = 5 \text{ A/дм}^2$, образованы гладким, равномерным слоем. Высокие плотности тока привели к растрескиванию тройного покрытия

Температура электролита незакономерно изменяет потенциал начала осаждения покрытия. При температуре электролита 25°C потенциал начала осаждения сплава Ni–Mo–W составляет $-0,82 \text{ В.}$, при температуре 40°C наблюдалось активное выделение газообразных продуктов реакции. Это может быть связано с pH раствора во время электролиза.

Стоит отметить, что при температуре 25°C и плотностях тока $1 - 4 \text{ A/дм}^2$ наблюдаются полуматовые серые покрытия. При повышении температуры и плотности тока 5 A/дм^2 наблюдается появление радужной пленки. Это предположительно, связано с наличием в структуре покрытия оксидов металлов в различной степени окисления.

Энергодисперсионный анализ показал, что при повышении плотности тока до 9 A/дм^2 содержание никеля в покрытии составляет $20,51 \text{ атом. \%}$, молибдена – $3,88 \text{ атом. \%}$, вольфрама – $0,78 \text{ атом. \%}$. Остальное составляет кислород O и медь Cu.

Для исследуемых покрытий установлено, что наименьшее значение тока коррозии составляет $9,33 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ и соответствует сплаву, полученному при плотности тока 9 A/дм^2 . При этом потенциал начала коррозии составляет $-0,29 \text{ В.}$ Таким образом, несмотря на маленькую толщину покрытий ($2 - 3 \text{ мкм}$) они являются коррозионностойкими.

Таким образом, сплавы Ni–Mo–W представляют собой многофункциональный класс материалов, сочетающий: уникальное сочетание физико-механических свойств и экологическую безопасность производства

Дальнейшая оптимизация состава (особенно в области Ni–25W–10Mo) и разработка нанокompозитных систем открывают новые возможности и области применения сплавов Ni–Mo–W.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев В.Н. Электролитические сплавы на основе никеля (Ni-W, Ni-Mo, NiW-B) как возможная замена твердых хромовых покрытий, осаждаемых из хромовокислых электролитов. Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: автореф., канд хим наук. Москва, 2001.— С. 68.

2. Нанесение покрытия из тройного сплава Ni-W-Mo на медь методом импульсного электроосаждения с повышенной коррозионной стойкостью и механическими свойствами. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100423> – Дата доступа: 09.04.2025.

3. Перспективы повышения коррозионной и износостойкости простой стали за счет электроосаждения толстого тройного сплава Ni–Mo–W. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.192> – Дата доступа: 10.04.2025.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Sn-Ni-TiO_2 С
УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И
АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Электрохимические покрытия на основе сплава олово – никель (Sn-Ni) обладают уникальным сочетанием физико-механических и химических свойств, что делает их перспективными для применения в электронике, приборостроении и защитных покрытиях. Высокая коррозионная стойкость, износостойкость и хорошие контактные характеристики позволяют рассматривать данный сплав как альтернативу традиционным покрытиям на основе хрома, никеля и даже благородных металлов.

Электрохимический сплав олово-никель имеет высокую поверхностную прочность, что делает его пригодным для деталей, подверженных механическим нагрузкам. Антифрикционные свойства сплава позволяют снизить трение в контактных узлах.

Покрытие олово–никель хорошо полируется, выдерживает запрессовку в пластмассы. Не рекомендуется для деталей, подвергаемых развальцовке и ударным нагрузкам. В зависимости от материала основы и условий эксплуатации, может потребоваться подслоя меди толщиной от 5 до 30 мкм, так как покрытие олово-никель достаточно пористое. Также это покрытие можно наносить в виде подслоя под покрытия драгметаллами. Допустимая рабочая температура 300 – 350°C [27-30].

Гальванический сплав Sn-Ni представляет собой соединение SnNi , которое может быть получено лишь электролитическим методом.

В основном для электрохимического осаждения сплава олово-никель используют фторид-хлоридные электролиты. Основными компонентами фторид-хлоридных электролитов являются хлористый никель, хлористое олово и фтористый аммоний. Увеличение содержания последнего способствует повышению доли никеля в сплаве.

Применение диоксида титана для формирования электрохимического композиционного покрытия Sn-Ni-TiO_2 позволит повысить микротвердость (на 20–30% выше чистого Sn-Ni), улучшить износостойкость, сохранить хорошую полируемость и паяемость, увеличить устойчивость к механическим нагрузкам, а также придать

металлическим поверхностям антибактериальные свойства (за счет высоких фотокаталитических свойств диоксида титана).

В работе использовали фторид-хлоридный электролит осаждения сплава олово-никель с введением 2 г/л диоксида титана (синтезирован методом прямого окисления порошкообразного титана). Плотность тока составляла 1 А/дм², температура 70°C, pH=3.

Установлено, что введение диоксида титана с концентрацией 2 г/дм³ во фторидно-хлоридный электролит повышает микротвердость покрытия олово–никель до 439 единиц по Виккерсу.

Введение TiO₂, синтезированного методом прямого окисления порошкообразного титана, в электролит приводит к изменению структуры поверхности покрытия, при этом наблюдается укрупнение кристаллитов. Как следует из результатов атомно-силовой микроскопии, увеличение содержания TiO₂ в составе электролита приводит к росту отдельных кристаллов от 25 до 30 нм при концентрации TiO₂ 2 г/дм³.

Параметры коррозионного процесса в 3%-ном растворе NaCl, рассчитанные из поляризационных кривых, представлены в табл. 1. Плотность тока коррозии при введении 2 г/дм³ TiO₂ уменьшается с $3.77 \cdot 10^{-8}$ до $3.53 \cdot 10^{-9}$ А/см², что свидетельствует о формировании более коррозионностойких покрытий.

Табл. 1. Характеристики коррозионного процесса сплава Ni-Sn, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

	b_a , В	a_a , В	$ b_k $, В	a_a , В	$i_{\text{корр}}$, А/см ²
Sn-Ni	0.0329	0.1839	0.0138	-0.1628	$3.77 \cdot 10^{-8}$
Sn-Ni-TiO ₂	0.0170	0.0940	0.0091	-0.1266	$3.53 \cdot 10^{-9}$

Такими образом, сплав Sn-Ni демонстрирует высокий потенциал для использования в ответственных узлах электронной и машиностроительной отраслей. Его преимущества – коррозионная стойкость, паяемость, немагнитность и отсутствие дендритообразования – делают его перспективной альтернативой традиционным покрытиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева, Г. А. Конструкционные стали и сплавы: учебн пособие / Г. А. Воробьева. – СПб.: Политехник, 2013. – 440 с.
2. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ НУЖД ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Возникший во второй половине XX века научный интерес к водородной энергетике, как альтернативе ископаемому топливу, остается острым и до настоящего времени. За последние 70 лет проделана огромная работа по совершенствованию технологий получения, хранения и применения водорода в различных областях мировой индустрии. Особое внимание уделяется проблеме «зеленого водорода», с которым напрямую связан процесс электролиза воды. Из классических источников известно, что основную долю в стоимости электролитического водорода составляют затраты электроэнергии, над снижением которых идет активная исследовательская деятельность.

Наибольший интерес представляет комплексный подход к проблеме снижения напряжения при электролитическом получении водорода, в основе которого лежит создание электродных материалов с развитой поверхностью, повышенной электрокаталитической активностью, обладающих высокой эксплуатационной стабильностью, экономической доступностью и т.д. Таким требованиям отвечают пористые металлические электроды, производство которых методами порошковой металлургии освоено довольно давно.

В незначительной степени изучено применение никелевых пенных электродов, сформированных электролитическим способом. Их высокая удельная поверхность, коррозионная стойкость и электропроводность, возможность формирования каталитических слоев непосредственно в процессе синтеза делают их идеальными кандидатами для создания энергоэффективных и долговечных систем. Никелевые пены, благодаря своей уникальной структуре и свойствам, могут перспективными материалами для ключевых процессов водородной энергетики: не только электролиза воды, но и каталитического риформинга, топливных элементов и др.

В настоящей работе исследовали влияния условий электрохимического формирования на морфологию, электрокаталитические, коррозионные свойства никелевых пенных электродов.

Получение электролитических пен никеля проводили в гальваностатическом режиме при стационарной токовой нагрузке. Электролиз протекал в два этапа с использованием двух электролитов:

1 этап – формирование адгезионного подслоя никеля на подложке из меди или углеродистой стали в электролите Уоттса при плотности тока $0,015 \text{ А/см}^2$ и температуре электролита $18\text{--}21^\circ\text{C}$ в течение 30 мин;

2 этап – непосредственное формирование никелевой пены в хлоридном электролите ($\text{NiCl}_2 - 0,2 \text{ М}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 2 \text{ М}$) при плотностях тока от $0,3$ до $1,2 \text{ А/см}^2$ и температуре электролита $18\text{--}21^\circ\text{C}$, в течение 5–10 мин.

Для исследования морфологии поверхности полученных электродов использовался металлографический цифровой микроскоп ALTAMI MET 1Д. Микропрофиль поверхности снимался при увеличении в $\times 50$ раз и $\times 1000$ раз при разных видах освещения – тусклом и ярком.

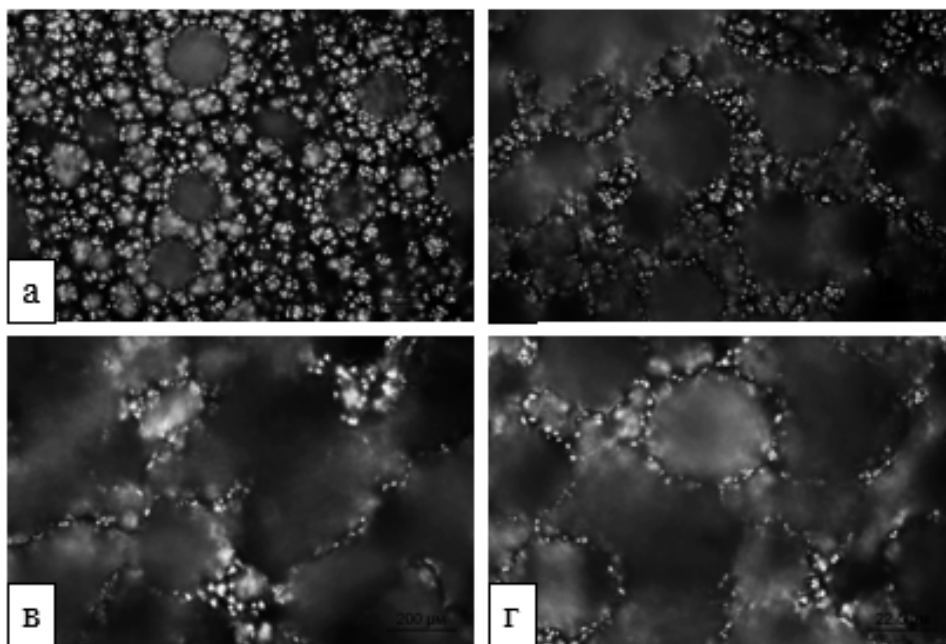
Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре общего назначения типа ДРОН-3 (Россия). Номинальное напряжение и ток в рентгеновской трубке составляли 40 кВ и 40 мА соответственно. Дифрактограммы снимали в диапазоне значений 2θ от 10° до 80° с шагом $0,01^\circ$ при скорости сканирования $0,08$ град/мин.

Исследование кинетики процесса выделения водорода на поверхности изучаемых покрытий в щелочном электролите ($\text{KOH} - 1 \text{ М}$) проводили методом линейной поляризации с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro3.

Коррозионную стойкость образцов определяли весовым методом выдержкой в 22% растворе щелочи, определяя весовой и глубинный показатель коррозии. Ресурсные испытания полученных электродных материалов проводили путем измерения изменения массы исследуемых электродов в процессе электролиза в растворе $\text{NaOH} - 22\%$ мас. и использованием стандартной трехэлектродной электролитической ячейки.

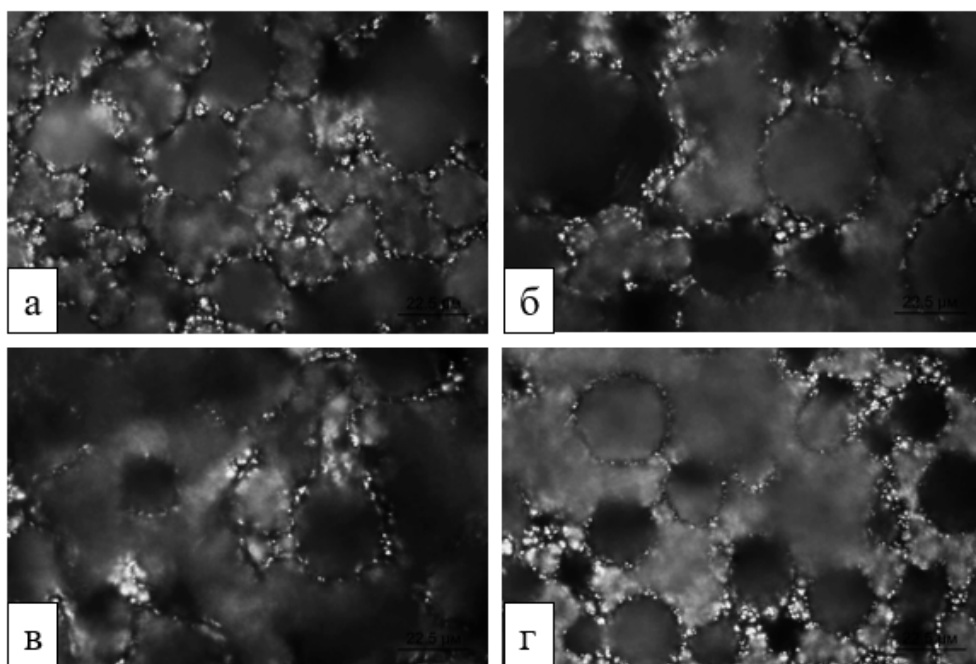
Установлено, что в стационарном гальваностатическом режиме никелирования формирование пористой структуры происходит за счет кристаллизации металла вокруг пузырьков водорода при параллельном протекании реакций восстановления ионов металла и выделения водорода в условиях высоких плотностей тока. С увеличением плотности тока осаждения (рис. 1) и времени второго этапа электролиза (рис. 2) увеличивается количество и размер образующихся пор, что наиболее вероятно связано с увеличением общего количества выделяющегося водорода, непосредственно участвующего в формировании и росте пор. Необходимо отметить, что при увеличении продолжительности этапа формирования пены более 10 минут, изменения морфологии поверхности никелевых пен практически не происходит, а в некоторых случаях наблюдается осыпание порошкообразного никеля с поверхности образцов.

В связи с этим исследование влияния длительности осаждения пористой фазы на электрокаталитические свойства электродов проводились в интервале 5...10 минут.



Плотность тока второго этапа электролиза, А/см²: а – 0,3; б – 0,6; в – 0,9; г – 1,2.
 Время формирования слоя пены – 5 минут.

Рис. 1 – Микрофотографии электролитических пен никеля, полученных в стационарном режиме электролиза за 5 минут

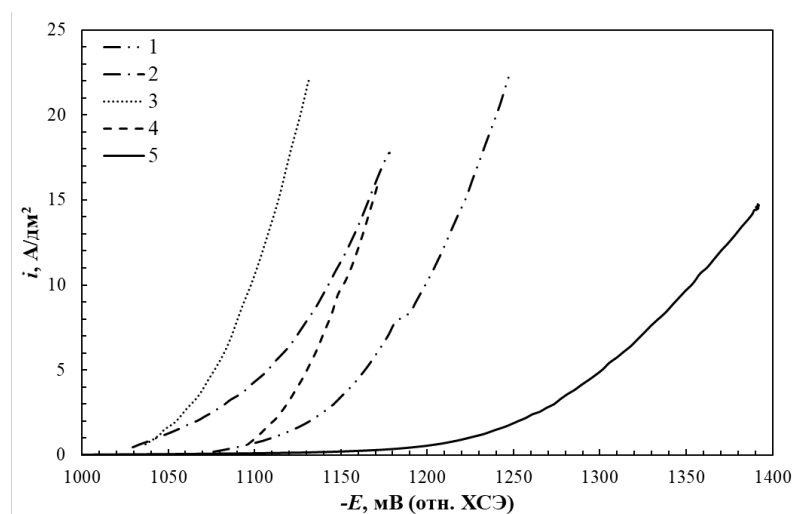


Плотность тока второго этапа электролиза, А/см²: а – 0,3; б – 0,6; в – 0,9; г – 1,2.
 Время формирования слоя пены – 10 минут.

Рис. 2 – Микрофотографии электролитических пен никеля, полученных в стационарном режиме электролиза за 10 минут

Рентгенофазовый анализ показал, что изменение плотности тока осаждения не влияет на качественный состав полученных покрытий. В покрытие обнаружены металлическая составляющая и соединения оксидной природы, которые наиболее вероятно появляются в результате взаимодействия свежесозданного покрытия с кислородом воздуха. Так же следует отметить, что при возрастании плотности тока осаждения наблюдалось увеличение интенсивности пика металлической составляющей покрытия, что может быть обусловлено увеличением вклада реакции выделения водорода, которая косвенно способствует защите металла от окисления.

О повышенной активности электролитических пен никеля свидетельствует значительное снижение перенапряжения катодного выделения водорода (рис. 3), которое в широкой области плотностей токов более чем на 0,3 В ниже по сравнению с гладким никелем. Начало активного выделения водорода на никелевых пенах начинается при потенциале -0,9 В, то время как на гладком никеле активное выделение водорода – при -1,1 В. Наибольшее снижение перенапряжения наблюдалось для электродов, полученных при плотностях тока осаждения 1,2 и 0,9 А/см².



Плотность тока осаждения никелевой пены, А/см²:

1 – 0,3; 2 – 0,9; 3 – 1,2; 4 – 0,6; 5 – гладкий никель.

1 М КОН, температура 20°С, скорость развертки 0,005 В/с.

Рис. 3 – Катодные гальваностатические поляризационные кривые для электролитических пен никеля

Таким образом, в результате комплексных электрохимических исследований установлено, что повышение электрокаталитической активности электролитических пен никеля по отношению к реакции катодного выделения водорода, происходит при увеличении плотности тока и длительности осаждения пористых покрытий в стационарном гальваностатическом режиме.

ОСОБЕННОСТИ ТРАВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИТО В АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТРАВИТЕЛЯХ

Смешанный оксид индия и олова $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (ИТО) достаточно широко используется в качестве прозрачного пиксельного электрода при изготовлении жидкокристаллических дисплеев и индикаторов (ЖКД и ЖКИ), органических светоизлучающих диодов, а также пленочных солнечных элементов, в том числе основанных на современных гетероструктурах. Увеличение объемов выпуска ЖК-устройств и других изделий электроники, содержащих слои ИТО, сопряжено с решением проблемы дефицитности и высокой стоимости металлического индия, который используется в качестве источника при вакуумном напылении пленок ИТО.

Современной тенденцией развития указанных производств является снижение толщины слоя ИТО до значений менее 50 нм. Такой подход позволяет снизить расход индия, но приводит к возникновению проблем, связанных с увеличением поверхностного электросопротивления электродных слоев и с усложнением контроля операции литографического травления таких наноразмерных пленок.

В Республике Беларусь производство различных ЖКИ осуществляется на ряде предприятий, в том числе на заводе «ФОТЭК» ОАО «ИНТЕГРАЛ». При производстве, например, жидкокристаллического индикатора ИЖЦ 4-7/7 используются стеклопластины на основе щелочного силикатного стекла, покрытого слоем SiO_2 толщиной порядка 580 нм и слоем ИТО толщиной порядка 20 нм (рисунок 1).

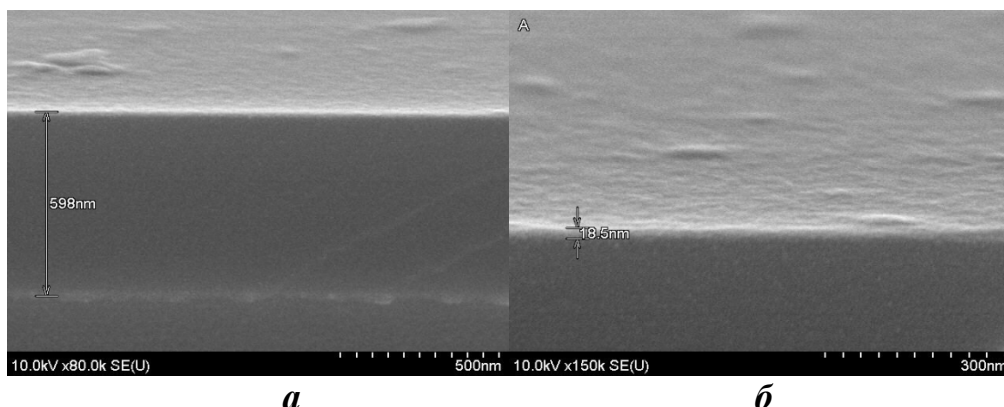


Рисунок 1 – Электронномикроскопическое изображение пленок SiO_2 (а) и ИТО (б) на стеклопластине

Травление ИТО может быть реализовано во многих кислотных травителях на основе как неорганических, так и органических кислот. Наиболее распространенным травителем как в отечественной, так и в зарубежной практике остается концентрированная хлороводородная кислота, в которой при повышении температуры до 40–50 °С скорость травления ИТО составляет около 20 нм/мин. При введении активирующих добавок, например, I_2 или $FeCl_3$, скорость травления может увеличена в 2–3 раза. Однако использование указанного травителя сопряжено с необходимостью защитных мероприятий, связанных с достаточно высокой летучестью, токсичностью и расходом такого рабочего раствора.

При производстве изделия ИЖЦ 4-7/7 на заводе «ФОТЭК» процесс литографического травления слоев ИТО с топологическими нормами $5,5 \pm 0,5$ мкм осуществляется в традиционном травителе в виде концентрированной хлороводородной кислоты при температуре 40–45 °С со скоростью порядка 15–20 нм/мин.

Целью данных исследований являлось изучение влияния состава раствора и температуры на скорость, а также однородность жидкофазного травления пленок ИТО в травителях на основе щавелевой и винной кислот. Активность растворов щавелевой кислоты в отношении ИТО изучалась рядом исследователей [1]. В качестве дополнительного реагента травителя использовалась винная кислота, которая способна хелатировать ион индия In^{3+} и ион олова Sn^{2+} . Константы устойчивости комплексов винной кислоты с In^{3+} и Sn^{2+} близки к константам устойчивости комплексов щавелевой кислоты, а константы других распространенных органических кислот, таких как муравьиная, уксусная, малеиновая, гликолевая кислоты и ЭДТА, имеют существенные различия [2].

В наших опытах при травлении слоев ИТО толщиной около 20 нм варьировалась температура процесса в диапазоне от комнатной до 50 °С. Содержание щавелевой кислоты составляло 3 или 5 %, а содержание винной кислоты составляло 1 %, поскольку добавление этой кислоты может существенно снижать скорость травления пленок ИТО [2].

Для оценки скорости травления слоев ИТО нами использовался гравиметрический метод. Более корректно о полноте удаления электропроводящей пленки ИТО можно судить по измерениям поверхностного электросопротивления, которое при послойном травлении резко возрастало от исходных значений 100–200 Ом/□ до значений, превышающих 20 МОм/□.

При варьировании концентрации щавелевой кислоты в травителе с помощью гравиметрических измерений были получены данные о существенном уменьшении скорости травления пленки ИТО с ростом

содержания кислоты (рисунок 2). Так после четвертой минуты травления пленки ИТО при температуре 45 °С удельная убыль массы подложки в 3 %-ном растворе составила около 4,3 мг/см², а в 5 %-ном растворе – только 2,1 мг/см². Отметим, что такой результат не согласуется с данными авторов [2], полученными в индивидуальных растворах щавелевой кислоты при содержании последней от 1 до 7 %.

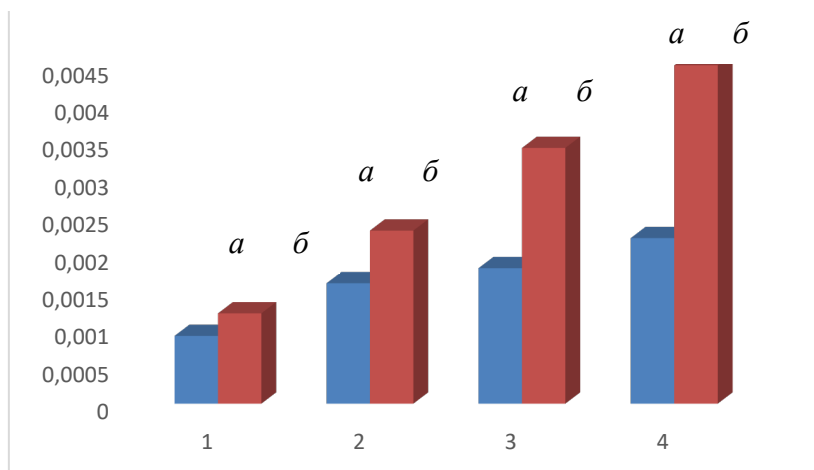


Рис. 2 – Изменение удельной убыли массы пластины при послойном травлении пленки ИТО в щавелевой кислоте при содержании 5 (a) и 3 (б) %

Также получены данные о немонотонном влиянии температуры на продолжительность и соответственно скорость травления ИТО в растворе, содержащем 3 % щавелевой и 1 % винной кислот. Наиболее высокая скорость на уровне 4 нм/мин зафиксирована при температуре 45 °С. Этот результат хорошо согласуется с данными авторов [2] как качественно, так и количественно.

Таким образом показано, что при использовании малоопасных растворов на основе щавелевой и винной кислот для травления наноразмерных пленок ИТО необходимо учитывать специфические зависимости скорости травления от состава и температуры травителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsai, T.-H. Wet etching mechanisms of ITO film in oxalic acid / T.-H. Tsai, Y.-F. Wu // *Microelectronic Engineering*. – 2006. – Vol. 83. – P. 536–541.
2. Tsai, T.-H. Organic acid mixing to improve ITO film etching in flat panel display manufacturing / T.-H. Tsai, Y.-F. Wu // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol. 153, No. 1. – P. 86–90.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ С РАЗЛИЧНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ**

Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) является перспективным термоэлектрическим материалом *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, однако его характеристики для керамики уступают таковым для монокристалла. С целью улучшения свойств керамических материалов ведутся исследования различных подходов, среди которых создание в керамике фазовой неоднородности является особенно привлекательным [1–2]. В данной работе изучается влияние сочетания различных подходов по улучшению свойств керамических материалов на основе слоистого кобальтита кальция, включающих применение «мягкого» метода синтеза, создания фазовой неоднородности, а также применения методики двухстадийного спекания.

Исходный порошок слоистого кобальтита кальция получали с применением твердофазного и полимерного методов синтеза. В первом методе источниками металлов являлись порошки CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.), а во втором – растворы нитратов Ca и Co с добавлением раствора лимонной кислоты и этиленгликоля (ч.д.а.). К полученным порошкам добавляли частицы Вi в количестве 3 мас.%, после чего смеси подвергали помолу и прессовали в бруски. Спекание проводили в два этапа: на первом этапе проводили эффективное спекание при температурах 1000/1100/1200 °С в течение 6 ч, а на втором – восстановление ожидаемого фазового состава при 900 °С в течение 72 ч. Также часть образцов, полученных твердофазным методом, спекали по классической методике при 900 °С в течение 24 ч.

Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа. Значения удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) измеряли на воздухе в интервале температур 300–1050 К по методике, описанной в работе [2], после чего на основании экспериментальных данных по формуле (1) рассчитывали величину фактора мощности (P) керамики:

$$P = S^2 \sigma. \quad (1)$$

Также с использованием экспериментальных данных по формулам (2) и (3) вычисляли значения взвешенной подвижности носителей заряда (μ) [3] и их концентрации (p) в образцах:

$$\mu = 331 \cdot \left[\frac{\exp \left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2 \right]}{1 + \exp \left[-5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp \left[5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} \right] \quad (2)$$

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой в образцах является слоистый кобальтит кальция, из чего можно сделать вывод, что выбранные подходы позволяют получить керамику требуемого состава (рисунок 1). Также было установлено присутствие в образцах примесных фаз, таких как $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и Co_3O_4 , являющихся продуктами перитектоидного распада фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а также фазы Vi_2O_3 , являющейся продуктом окисления частиц металлического Vi.

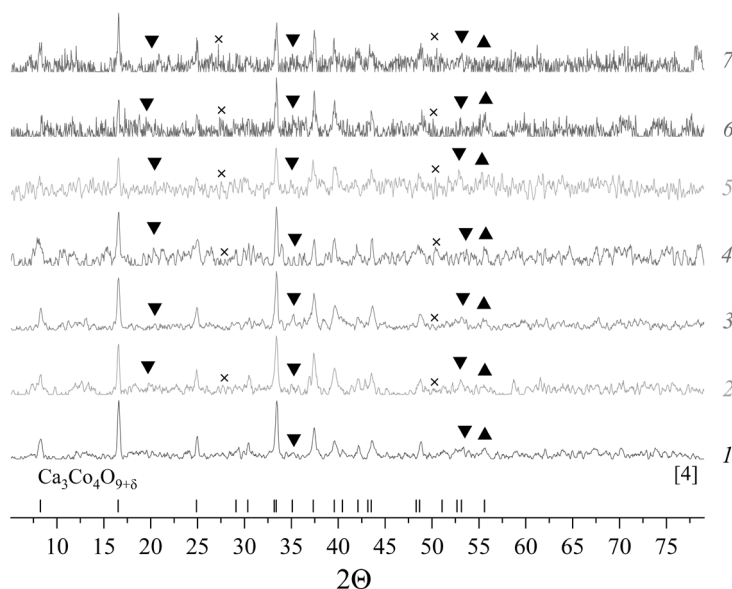


Рис 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиционной керамики на основе слоистого кобальтита кальция, полученные твердофазным (1–4) и полимерным (5–7) методами, с температурами спекания 900 °C (1), 1000 °C (2, 5), 1100 °C (3, 6), 1200 °C (4, 7)

▼ – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ▲ – Co_3O_4 , × – Vi_2O_3

Температурные зависимости удельной электропроводности образцов композиционной керамики, полученных твердофазным методом совместно с методикой двухстадийного спекания, в интервале температур близких к комнатной, имели металлический характер, который вблизи температуры Дебая ($T = 573$ К [5]) изменялся на полупроводниковый (рисунок 2 а). Аналогичную смену характера

проводимости наблюдали также для образцов, полученных полимерным методом при температурах спекания 1100 и 1200 °С. Для остальных образцов температурные зависимости удельной электропроводности имели полупроводниковый характер во всем температурном интервале.

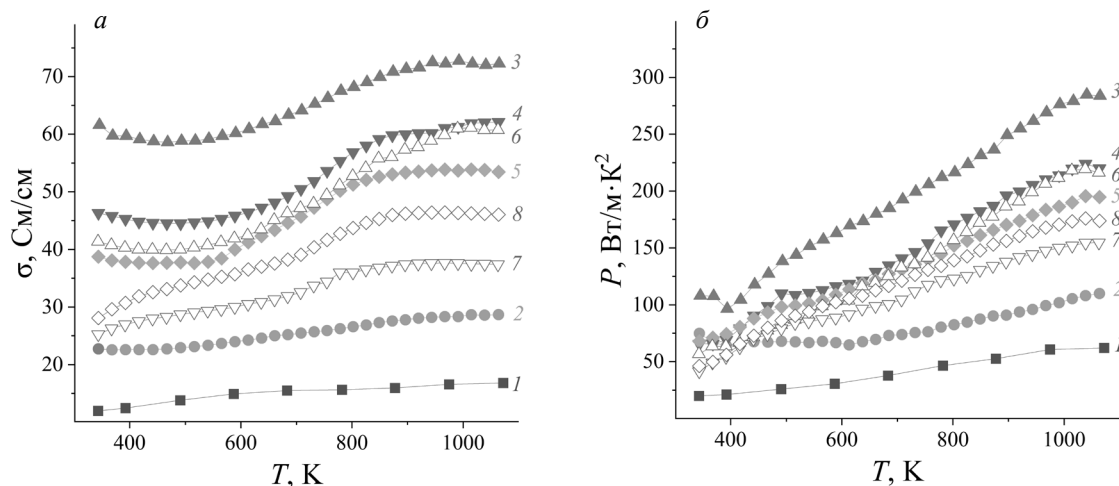


Рис 2. Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и фактора мощности (б) базовой керамики слоистого кобальтита кальция (1) и образцов композиционной керамики, полученных твердофазным (2–5) и полимерным (6–8) методами, с температурами спекания 900 °С (2), 1000 °С (3, 6), 1100 °С (4, 7), 1200 °С (5, 8)

Коэффициент термо-ЭДС во всем температурном интервале для всех образцов был положительным, что свидетельствует о «дырках» как основных носителях заряда, а его значения росли с ростом температуры, однако значения коэффициента между образцами практически не изменялись. Расчет значений фактора мощности показал, что для всех образцов композиционной керамики данный параметр выше, чем для базовой керамики слоистого кобальтита кальция. Максимальные значения для твердофазного и полимерного методов достигнуты для образцов, спеченных при 1000 °С. Значения фактора мощности образца, полученного твердофазным методом, было в ~4,6 раза выше, чем для базовой керамики слоистого кобальтита кальция, а для образца, полученного полимерным методом – в ~3,5 раза.

Расчет подвижности и концентрации носителей заряда показал, что улучшение параметров композиционной керамики может быть связано с ростом подвижности носителей, в то время как их концентрация остается практически неизменной.

Наилучшие результаты проведенной работы представлены в таблице 1, где также представлены данные по модификации слоистого

кобальтита кальция другими металлами. Из них видно, что характеристики материалов, полученных в данной работе, сопоставимы или превосходят результаты, полученные при модификации слоистого кобальтита кальция частицами Co, Ni и Fe.

Таблица 1 – Сравнение характеристик образцов термоэлектрической керамики на основе слоистого кобальтита кальция

Me	Метод получения	σ , См/см	S , мкВ/К	P , мкВт/м·К ²
-	Твердофазный	17	192	62
Cu [2]		82	202	335
Bi		72	198	284
	Полимерный	61	189	216
Co [1]		58	162	152
Ni [1]		60	193	220
Fe [1]		30	190	110

Таким образом, в результате выполнения работы, с помощью сочетания различных подходов, были получены образцы композиционной керамики на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками, перспективные для применения в качестве *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрических генераторов, предназначенных для эффективного преобразования тепла в электроэнергию.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ-МО РБ (проект X24MB-012)

ЛИТЕРАТУРА

1. Prospects for electrical performance tuning in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ materials by metallic Fe and Ni particles additions / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 980.
2. Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания / А. И. Клындюк [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – С. 248–256.
3. Weighted mobility / G. Jeffrey Snyder [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32. – P. 2001537.
4. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / A.C. Masset [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 62. – P. 166–175.
5. Enhancing the thermoelectric performance of calcium cobaltite ceramics by tuning composition and processing / Jincheng Yu [et al.] // ACS Appl. Mater. & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – P. 47634–47646.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ
ИЗ СПЛАВОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ
ГЛИКОЛЕЙ И ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Перспективность использования неводных электролитов для электрохимического осаждения покрытий из металлов и сплавов обусловлена их большей устойчивостью, в сравнении с водными, из-за невозможности протекания в них процессов гидролиза (например, в случае ионов Sn(II) , Sn(IV) , Bi(III) , Cr(III) , гидратной изомерии (характерно ионам Cr(III)). В таких растворах возможно образование разных по составам и устойчивости комплексных ионов металлов с компонентами растворителя, что может обеспечить направленный подход к управлению процессом сплавообразования, основанном на выборе компонентов растворителя. Из-за присутствия в неводных электролитах воды в количестве, как правило, не более 2–5 масс.%, электролиз воды в них или не будет происходить вовсе или будет подавлен, что важно для получения малопористых плотноупакованных покрытий с более высокой коррозионной устойчивостью, в сравнении с осаждаемыми из водных растворов.

Для электрохимического осаждения покрытий из металлов и сплавов применимы три типа неводных растворителей: молекулярные жидкости – одно-, двух-, трехатомные спирты, кетоны и др.; ионные жидкости – расплавы солей [1]; глубокие эвтектические растворители (ГЭР), как правило двухкомпонентные, состоящие из акцептора электронной пары – четвертичной соли аммония (например, холин хлорида (ChCl)) и ее донора (одно-, двух-, трехатомные спирты, органические кислоты, мочевины и др.) [2, 3].

Растворители, для электрохимического осаждения покрытий, должны соответствовать ряду требований: быть негорючими, нетоксичными, обеспечивать высокую растворимость солей металлов, иметь малую вязкость и высокую электропроводность для снижения омических потерь, характеризоваться хорошей рассеивающей способностью электролита и высокими показателями массообмена, широким окном потенциалов, в котором не происходят окислительно-восстановительные процессы с участием компонентов растворителя.

Автором доклада, выявлена возможность электрохимического осаждения качественных покрытий из никеля, олова и висмута со скоростями роста 12,0 мкм/ч, 17,8 мкм/ч, 11,7 мкм/ч и выходами металлов по току – 100 %, 92,0%, 77,0 %, соответственно, при использовании этилен- (EG) и пропиленгликолевых (PG) растворов с источниками металлов – хлоридом никеля(II), хлоридом олова(IV), цитратом (или тартратом) висмута(III), без дополнительных лигандов и поверхностно-активных веществ. Меньшие скорости осаждения покрытий в гликолевых электролитах, чем в водных (~1,2–1,5 раз), объясняются большей их вязкостью, и, следовательно, большими диффузионными затруднениями, чем это характерно водным растворам.

Выявлено, что EG электролиты неприменимы для осаждения покрытий из хрома с использованием солей Cr(III). Проблемы получения хромовых покрытий из водно-гликолевых растворов объясняются тем, что Cr(III) в них связан в ионы $\text{CrEG}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$, $\text{CrEG}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ а, согласно теории Пирсона такие ионы сформированы жесткими кислотой (Cr(III)) и основаниями (H_2O , ROH), что обеспечивает их высокую устойчивость и затормаживает первую стадию восстановления Cr(III) до Cr(II).

Установлена возможность получения в EG и PG растворах покрытий из сплавов олова с золотом и медью различных составов. Возможно получение сплавов SnAu с долей олова 18,0–55,0 масс.%, сплавов SnCu, содержащих олово в количестве 49–95 масс.%, с разными фазовыми составами, включая эвтектический, в случае сплава AuSn (фазы – ϵ -AuSn, ξ' -Au₅Sn). Состав гликолевых растворов для получения указанных сплавов включает $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuEDTA^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ [4]. Выявлено, что в гликолевых (G) растворах Sn(IV) образует анионы составов $\text{SnCl}_2\text{G}^{2+}$ и $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ [4]. Применение в качестве растворителя PG с большими вязкостью (в 2,9 раза) и диэлектрической проницаемостью, чем для EG, позволяет получать сплавы с максимальным содержанием олова, так как процессы восстановления ионов Cu(II) и Au(III) в PG подавлены из-за замедленной, в сравнении с EG, доставкой к катоду комплексов CuEDTA^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, из-за большей энергии ион-дипольных взаимодействий в PG.

Выявлена возможность получения сплава олово–серебро с близким к эвтектике составом, включающим 5,0–7,0 масс.% серебра из электролита с трехкомпонентным ГЭР – Etreline (C(ChCl) : C(EG) : C(U) = 1 : 1 : 1) и источниками металлов – хлоридами Sn(II) и Ag(I) [5]. Регулирование состава сплава достигается путем сближения

электродных потенциалов ионов Ag(I) и Sn(II) в Etreline растворе за счет образования хлоридных комплексных ионов AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и значительно менее устойчивых ионов SnCl_3^- , Sn_2Cl_5^- . Раствор Ethaline ($\text{C(ChCl)} : \text{C(EG)} = 1 : 2$) не позволяет получать эвтектический сплав из олова с серебром из-за участия Sn(II) в образовании хлоридно-гликолевых комплексных ионов SnCl_2EG_2 и $\text{SnCl}_2\text{EG(H}_2\text{O)}_2$, участвующих в образовании множественных водородных связей с компонентами растворителя, что лимитирует их диффузию, в отличие от хлоридных комплексных ионов серебра(I), образующихся во всех растворах ГЭР.

При применении для электрохимического осаждения покрытий из сплавов никеля с хромом ГЭР Reline $\text{C(ChCl)} : \text{C(U)} = 1 : 2$) и Etreline, в составе которых присутствует (U), показана возможность получения сплавов с содержанием хрома 46,0 и 21,8 масс.%, соответственно, при введении в электролиты только гексахлоридов Ni(II) и Cr(III) и эксплуатируемых при 70 °C [6, 7]. В Ethaline растворе такого же состава и при тех же условиях эксплуатации формируются покрытия, содержащие хром в количестве не более 1,5 масс. %. Причина выявленных закономерностей связана с составами комплексных ионов Ni(II) и Cr(III) в разных ГЭР. В Ethaline растворах Ni(II) и Cr(III) связаны в октаэдрические аквагликолевые ионы $\text{Ni(EG)}_x(\text{H}_2\text{O})_y^{2+}$ и $\text{Cr(EG)}_x(\text{H}_2\text{O})_y^{3+}$, где $x = 1-3$, $y = 2-4$. При 70 °C в Ethaline растворах, ионы Ni(II) претерпевают термохромный переход в результате которого образуются тетраэдрические ионы NiCl_4^{2-} с невысокой устойчивостью. При одновременном присутствии ионов NiCl_4^{2-} с ионами $\text{Cr(EG)}_x(\text{H}_2\text{O})_y^{3+}$, в покрытия электрохимически осаждается только никель, а не хром. В случае Reline и Etreline растворов, при 20 °C Ni(II) и Cr(III) образуют ряд ионов: $\text{NiCl}_z(\text{H}_2\text{O})_k^{2-z}$, где $z = 2-4$, $k = 2, 3$; $\text{CrCl}_m(\text{H}_2\text{O})_n^{3-m}$, где $m = 0-4$, $n = 2-6$. При 70 °C в составе внутренней сферы комплексных ионов Ni(II) уменьшается количество молекул воды, но октаэдрическое окружение остается неизменным, в то время как в состав ионов Cr(III) включается U, что уменьшает их устойчивость и интенсифицирует восстановление Cr(III) .

Таким образом, в электролитах с растворителями – гликолями или ГЭР варьирование состава растворителя позволяет обеспечивать направленное комплексообразование и контроль неспецифической сольватации (электростатические взаимодействия между присутствующими в растворе ионами металлов и компонентами растворителя) и, тем самым, регулировать состав осаждаемых сплавов.

Важной характеристикой всех рассмотренных в работе гликолевых и ГЭР растворов является их устойчивость, как при

эксплуатации, так и при хранении в течение года и более.

Коррозионная устойчивость покрытий получаемых в гликолевых растворах или ГЭР выше, чем в водных [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Endres, F. Electrodeposition from ionic liquids / F. Endres, A. Abbott, D. R. MacFarlane. – 2nd ed. – Wiley-VCH, 2017. – 486 p.
2. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials / L. I. N. Tome, V. Baião, W. da Silva [et al.] // *Applied Materials Today*. – 2018. – Vol. 10. – P. 30–50.
3. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents / C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – P. 8685–8720.
4. Vrublevskaya, O. N. A review of developments in Au-Sn eutectic alloy electrodeposition / O. N. Vrublevskaya // *Innovations in Corrosion and Materials Science*. – 2018. – № 8. – P. 3–23.
5. Shikun, M. A. Electrodeposition of a near-eutectic Sn-Ag alloy from a mixed choline chloride, ethylene glycol and urea electrolyte / M. A. Shikun, O. N. Vrublevskaya, D. V. Sviridov // *ChemistrySelect*. – 2023. – Vol. 8, № 15. – P. e202203249.
6. Рабенюк, А. М. Электрохимический синтез сплава NiCr из электролита с неводным растворителем, включающим холин хлорид и мочевины / А. М. Рабенюк, О. Н. Врублевская // *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2024 : сб. науч. статей Междунар. научн.-практ. конф., посвящ. 60-летию ЮЗГУ, Курск, 8 октября 2024 г. – Курск : ЮЗГУ, 2024. – С. 73–76.*
7. Vrublevskaya, O.N. The role of urea in the composition of deep eutectic solvent in electrochemical formation of nickel-chromium alloy coatings / O. N. Vrublevskaya, T. N. Vorobyova, M. A. Golmont, A M Rabenok // *ChemistrySelect*. – 2025 (in print)
8. Шикун, М. А. Сравнительный анализ устойчивости к коррозии покрытий из олова и сплава олово-серебро, осажденных из водного и неводного электролитов / М. А. Шикун, О. Н. Врублевская // *Свиридовские чтения : сб. научн. ст. БГУ, НИИ ФХП – Минск, 2023. – Вып. 19. – С. 56–66.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Ni-Fe

В промышленности все чаще используются гальванические покрытия из сплавов. Одним из перспективных направлений для улучшения свойств таких покрытий на основе железа является легирование различными элементами. В частности, сплавы Fe-Ni, получаемые методом электрохимического осаждения, применяются для защитно-декоративных, магнитных и износостойких покрытий. Их высокие магнитные свойства находят применение в производстве магнитных приводов и двигателей. Последние исследования показывают, что железоникелевые сплавы также используются в микроэлектронике как сенсорные материалы. Благодаря высокой прочности, коррозионной и теплостойкости покрытия Fe-Ni подходят для восстановления изношенных деталей машин. Быстрая скорость осаждения таких сплавов и возможность изменения их свойств путем изменения состава электролита и режимов электролиза позволяют создавать покрытия с заданными характеристиками. Однако влияние содержания никеля на свойства и структуру покрытий Fe-Ni пока изучено недостаточно.

Назначение электрохимических покрытий металлами и их сплавами заключается, главным образом, в защите поверхности металлических деталей и изделий от коррозии, придания им декоративного вида или заданных физико-механических свойств. В случае, когда металлические покрытия не отвечают необходимым техническим требованиям, применяют покрытия, которые по своим свойствам значительно их превосходят, сохраняя основное назначение металлических покрытий. Электрохимические покрытия используются для повышения твердости, износостойкости, жаростойкости деталей машин, механизмов, улучшения их антифрикционных свойств, повышения коэффициента отражения и улучшения ряда других эксплуатационных характеристик.

В данной работе исследуется осаждение покрытий Fe-Ni в импульсном и стационарном режимах. Для получения сплава Fe-Ni использовался электролит, содержащий, г/дм³: FeSO₄ · 7H₂O – 150–300, NiCl₂ · 6H₂O - 45–150, лимонная кислота – 7,5–100. Температура - 70°C, pH – 3–4.

Осаждение этих сплавов наиболее целесообразно проводить в импульсном режиме. При этом, варьируя длительность, амплитуду и полярность импульсов, можно регулировать не только выход по току и состав сплава, но и кристаллическую структуру и плотность покрытия.

Проведены исследования по изучению влияния импульсного режима электролиза на качество получаемых покрытий. Определено влияние параметров нестационарного электролиза на твердость и блеск покрытий. Амплитуда плотности тока в импульсе варьировалась от 5 до 8 А /дм², длительности катодного импульса от 5 до 20 мс, длительность паузы от 5 до 20 мс. Толщина покрытия – 10 мкм.

Установлено, что в исследованном электролите возможно получать качественные, блестящие покрытия сплавом железо-никель с различным содержанием компонентов в сплаве, варьируя технологические параметры. Показано, что с ростом катодного тока наблюдается ухудшение качества покрытия и уменьшение блеска. Аналогичные результаты наблюдаются с увеличением времени паузы. При этом содержание железа в сплаве растет при увеличении плотности тока в импульсе. Наибольший выход по току (74,5%) наблюдался при плотности тока 16 А/дм², длительности катодного импульса 20 мс и времени паузы 5 мс. Дальнейшее увеличение времени паузы ведет к снижению выхода по току до 44,3%. Зеркально-блестящие покрытия получают при плотности тока 5 А/дм² и времени паузы 5 мс.

Микрофотографии поверхностного слоя никель-железо полученных покрытий свидетельствуют о том, что с ростом длительности импульса улучшается их качество: поверхность становится более гладкой и приобретает выраженный металлический блеск.

Анализ экспериментальных данных показывает динамику осаждения сплава никель-железо в импульсном режиме. При увеличении длительности катодного импульса возрастает скорость нуклеации (образования зародышей) и последующего роста кристаллов. В зависимости от продолжительности паузы между импульсами происходит либо полное восстановление концентрации ионов в электродном слое, либо лишь частичное выравнивание.

Таким образом, варьируя параметры импульсного тока (длительность импульса и паузы), можно контролировать состав сплава Ni-Fe в широком диапазоне. Кроме того, импульсный режим обеспечивает высокую адгезию покрытия к основе, что делает его перспективным для применения в защитных и функциональных покрытиях.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН

Покрывтия Ni–Mo широко используются в различных отраслях промышленности, включая электронику, автомобилестроение, аэрокосмическую промышленность, литье и химическое производство, благодаря их заметной защите от коррозии, электрокаталитическим и магнитным свойствам. Эти характеристики были в центре внимания многочисленных исследований, направленных на развитие технологических приложений в этих областях.

Одна из таких стратегий включала использование импульсного тока для электроосаждения, что стало многообещающим методом улучшения покрытий Ni–Mo. Эта технология была успешно применена и продемонстрировала заметную эффективность в улучшении коррозионной стойкости. Это улучшение в первую очередь объясняется уменьшением структурных трещин в покрытиях Ni–Mo даже при высоком содержании молибдена более 30 мас.%. Кроме того, применение импульсного электролиза с использованием ультразвука показало аналогичные преимущества, улучшая структуру и коррозионные свойства покрытий Ni–Mo за счет снятия напряжения во время перерыва в электроосаждении. Считается, что эти методы снижают проблему захвата водорода в структуре Ni–Mo и положительно влияют на морфологию поверхности покрытий.

Цель работы; исследование влияния плотности тока и времени на качество получаемых покрытий.

Для осаждения сплава применялся электролит, содержащий, г/дм³: пиррофосфат натрия – 170, сульфат никеля – 45, молибдат натрия – 1, хлорид аммония - 25. рН от 2–3.5; температура - 40°C.

Установлено, что при осаждении сплава Ni–Mo время импульса и время паузы в импульсном режиме оказывают значительное влияние на выход по току. Максимальный выход по току 80 % наблюдается при времени импульса 50 мс и времени паузы 5 мс при плотности тока 4 А/дм². При увеличении времени паузы с 5 до 10 мс наблюдается снижение выхода по току до 41 %. С ростом катодного тока и увеличением времени наблюдается ухудшение качества покрытия и уменьшение блеска. Также с увеличением эффективного времени выход по току снижается до 4.4 % при времени импульса 10 мс и

времени паузы 50 мс. Таким образом, с увеличением эффективного времени значение выхода по току будет снижаться (рис. 1).

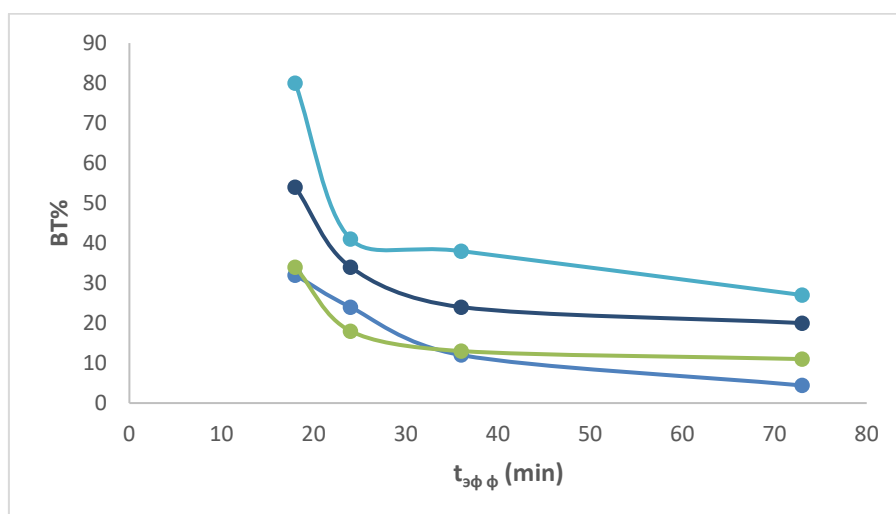


Рис.1. Влияние времени ($t_{эфф}$) на выход по току в импульсном режиме (Ni-Mo)

Фотографии поверхности показывают, что полученные Ni-Mo покрытия имеют улучшенный блеск с увеличением времени импульса и времени паузы (рисунок 2,а). Однако с увеличением эффективного времени полученные Ni-Mo слои приводят к образованию дефектов и неровностей (рисунок 2,б). Зеркально-блестящие покрытия достигаются при времени паузы 5 мс и времени импульса 100 мс при плотности тока 4 А/дм².

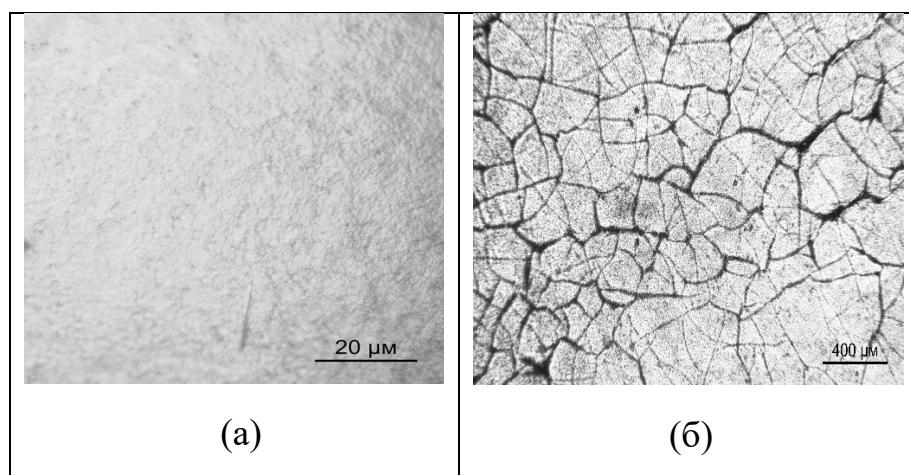


Рис.2. Фотографии поверхности покрытий Ni-Mo при плотности тока 4 А/дм²

Таким образом, что время импульса и время паузы в импульсном режиме существенно влияют на выход по току при осаждении Ni-Mo. Увеличение времени паузы приводит к значительному снижению выхода по току, что указывает на необходимость балансирования между временем импульса и паузы для достижения максимальной эффективности.

В целом, результаты исследований показывают, что с ростом катодного тока и увеличением времени импульса наблюдается ухудшение качества покрытия, включая снижение блеска и появление дефектов. Это подчеркивает важность контроля условий осаждения для получения качественных слоев. Фотографии поверхности покрытий демонстрируют, что при оптимальных параметрах покрытие имеет хороший блеск, однако увеличение эффективного времени может привести к образованию неровностей, что негативно сказывается на качестве.

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКЕ НА ПОВЕРХНОСТИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) находят широкое применение в промышленности и здравоохранении. Комбинированные покрытия позволяют улучшать поверхностные свойства изделий путем совмещения свойств гальванопокрытий со свойствами других материалов.

Никель чаще всего служит основой для КЭП, так как обладает сродством к большинству частиц применяемых порошков и легко образует с ними покрытия. В зависимости от природы вводимых порошков КЭП на основе никеля можно классифицировать по назначению как износостойкие, антифрикционные, жаростойкие, коррозионно-стойкие, абразивные.

Электрохимический способ нашел широкое применение для изготовления алмазного инструмента благодаря относительной простоте.

Процесс нанесения алмазно-гальванических покрытий включает два основных этапа: на первом происходит прикрепление алмазных зерен к поверхности катода; на втором – закрепление их на требуемую высоту путем электроосаждения дополнительного слоя металлической связки. Заращивание на необходимую толщину частиц, закрепленных на поверхности изделия в одной ванне, производится в другой ванне. Усилие отрыва частиц от никеля в $1,5 \div 2,0$ раза больше, чем от меди или от хрома. Нанесение алмазно-гальванического слоя в настоящее время является достаточно разработанным процессом и технология позволяет получать покрытие не только на инструменте любой конфигурации, но и на движущейся ленте. Для создания инструмента используются синтетические алмазы зернистостью от 28/20 до 1000/800 мкм.

Как правило, при получении алмазного инструмента толщина осаждаемого металла составляет, в зависимости от зернистости алмазов, от десятков до сотен микрометров. Нанесение покрытий с такой толщиной сопряжено с рядом трудностей. Во-первых возможно образование дендритов, во-вторых продолжительность получения инструмента может увеличиться до нескольких десятков часов. Все эти

факторы не способствуют улучшению качества и снижению стоимости продукции.

Значительное улучшение качества осадков и ускорение процесса выделения металла возможно только при электролизе импульсным или реверсным током. Этим методом можно получить мелкозернистые блестящие осадки никеля в серноокислых растворах при высоких плотностях тока без использования блескообразующих добавок, что позволит сократить временные затраты и отказаться от операций «доработки» изделий и исправления брака, обусловленного образованием дендритов на отдельных участках обрабатываемой поверхности.

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.

В результате исследований установлено, что применение коротких импульсов тока длительностью от 2 до 20 мс совместно с паузами длительностью до 20 мс позволяет применять плотности тока до 40 А/дм². Данные параметры позволили получать блестящие никелевые покрытия с высокими скоростью и выходом по току. При этом электролит никелирования вообще не содержал блескообразующих добавок. Таким образом, импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока.

Установлено, что применение реверсного электролиза с плотностями тока в катодном и анодном импульсах до 50 А/дм² и длительностью импульсов до 10 мс позволяет осаждать покрытия толщиной до 400 мкм с отсутствием дендритообразования на острых кромках покрываемых поверхностей инструмента.

Во всех случаях при использовании импульсного и реверсного режимов электролиза получено качественное блестящее покрытие с отсутствием дендритов, также при нестационарных режимах электролиза суммарное время осаждения никелевого покрытия уменьшалось в 5-10 раз по сравнению со стационарным режимом.

КОНВЕРСИОННЫЕ ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ WE43

Конструкционные материалы на основе магния и его сплавов отличаются низкой плотностью, сравнимой с плотностью человеческой кости, а также хорошей переносимостью организмом [1]. Магний является активным металлом, поэтому быстрая и неоднородная коррозия магния в средах живого организма ограничивает его использование в качестве материала для изготовления ортопедических имплантатов. Для повышения механических свойств и коррозионной прочности магний легируют различными металлами (Zn, Al, Mn, Nd, Ce, Y, Ca и др.), а также используют различные физические (лазерная обработка, магнетронное напыление, интенсивная пластическая деформация), химические (конверсионные покрытия) и электрохимические (анодно-плазменное анодирование, электрофоретическое осаждение) способы обработки поверхности. Среди перечисленных способов химическое нанесение конверсионных покрытий (КП) является наиболее простым, доступным, позволяет обрабатывать изделия сложной геометрической конфигурации. Наиболее экологически и экономически обоснованным являются способы получения КП на основе фосфатов биоактивных металлов (Ca, Mg, Zn). Материалы на основе двухводного гидрофосфата кальция, соответствующего кристаллической структуре брушита, не токсичны, обладают высокой биосовместимостью, проявляют остеокондуктивные свойства, а также интегрируются в костный матрикс при ремоделировании здоровой кости, что существенно облегчает остеоинтеграцию имплантата.

Целью работы был синтез и изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств фосфатсодержащих конверсионных покрытий на легированном редкоземельными элементами сплаве магния WE43.

Фосфатирование образцов проводили при температуре 70 ± 2 °C в растворе следующего состава, моль/дм³: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 0.2$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 0.3$ (рН 3.0 ± 0.1). Время нанесения покрытий составляло 60 мин.

Морфологию и микроструктуру поверхности полученных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Jeol), оснащенного энергодисперсионным

рентгеновским спектрометром EDX JED-2201 (Jeol Ltd.). Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker AXS). Материал катода – Cu ($K\alpha$ -1,5406 Å). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне 2θ от 5 до 80° при шаге сканирования $0.05^\circ/\text{с}$. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения Match по положению и относительной интенсивности полученных пиков с использованием эталонной базы дифракционных данных COD (Crystallography Open Database).

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N, модернизированным модулем импедансной спектроскопии FRA 32N, в трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода – 1 см^2 . Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребрянный, а противоеlectродом – платиновый электрод. Исследования проводили в растворе Хэнка, следующего состава, г/дм^3 : NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl_2 – 0.14; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.1; $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.10; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0.06; KH_2PO_4 – 0.06; NaHCO_3 – 0.35 (pH – 7.4).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, сплав WE43 характеризуется наличием интерметаллических частиц (ИМЧ), которые состоят из неодима $\approx 20 \text{ мас}\%$; иттрия $\approx 4.5 \text{ мас}\%$; празеодима $\approx 1 \text{ мас}\%$; церия $\approx 0.5 \text{ мас}\%$, а их длина и ширина варьируются от 10 до 70 мкм.

Химическая обработка образцов магниевых сплавов приводит к формированию на поверхности сплава зернистых и шероховатых покрытий, которые преимущественно состоит из кальция, фосфора и кислорода (рисунок 1).

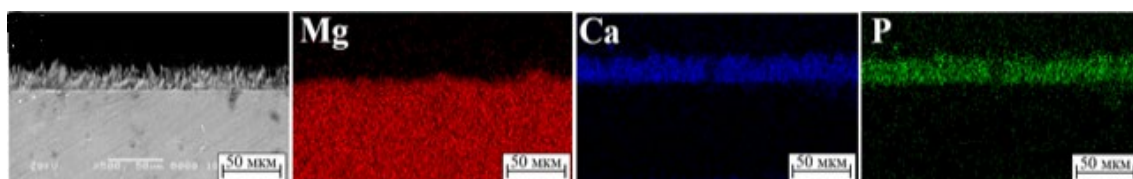
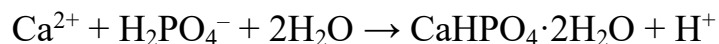


Рис. 1. СЭМ изображение и элементные карты поперечных шлифов сплава магния WE43 после фосфатирования

В таблице приведены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов сплавов в растворе Хэнка, рассчитанные по данным электрохимической поляризации. На дифрактограммах образцов после нанесения КП присутствуют рефлексы, соответствующие фазе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образование дигидрата

гидроортофосфата кальция в процессе получения КП можно объяснить локальным подщелачиванием электролита, находящегося в контакте с поверхностью магниевого сплава, что приводит к протеканию следующей реакции:



В таблице приведены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов, рассчитанные по данным электрохимической поляризации.

Таблица

Электрохимические параметры коррозии образцов сплава WE43

Образец	$ b_k $, В	$ a_k $, В	$ b_a $, В	$ a_a $, В	$i_{\text{кор}}$, А/см ²
Исходный	0.27	2.70	0.10	0.97	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Образец с КП	0.35	3.38	0.17	0.52	$3.2 \cdot 10^{-6}$

Согласно приведенным данным, нанесение КП способствует снижению скорости коррозии сплава WE43 в 6.3 раза.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что КП на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствуют росту значений модуля импеданса исследуемых сплавов, о чем свидетельствует увеличение диаметров емкостных полуокружностей. Годограф импеданса сплава WE43 с КП характеризуется отсутствием петли индуктивности в области низких частот, что может быть обусловлено целостностью сформировавшегося покрытия.

Таким образом, установлено, что фосфатирование образцов магниевого сплава WE43 приводит к формированию на поверхности биосовместимых и биоактивных КП, что способствует к снижению скорости коррозии почти на порядок.

Исследования выполнены в рамках НИР 2.2.10 «Разработка биодеградируемых защитных композиционных покрытий на сплавах магния на основе модифицированного биостеклами полилактида с выраженным остеотропным эффектом».

ЛИТЕРАТУРА

1. Tan J., Ramakrishna S. Applications of Magnesium and Its Alloys : A Review. Applied Sciences. 2021;11(15): 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>.

**БГТУ – ФЛАГМАН В ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ
И ПРОВЕДЕНИИ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И СИСТЕМ
НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**

БГТУ является признанным в мире научным и исследовательским центром, успешно развивающим различные научные направления в областях химии и химической технологий, производства строительных материалов, лесного хозяйства, деревообработки, полиграфии. В БГТУ активно развиваются как фундаментальные, так и прикладные научные направления. Высокая профессиональная квалификация научных кадров, наличие современной материально-технической базы, значимость достигнутых результатов позволяет увеличивать вклад университета в ускорение научно-технического прогресса и обеспечение устойчивого, научно обоснованного роста экономики Республики Беларусь.

Сегодня усилия ученых БГТУ направлены на развитие новых научных направлений V и VI технологических укладов.

Одним из таких прорывных направлений являются исследования в области электрохимии, защиты от коррозии, химических источников тока. Еще в 1981 года в Белорусском технологическом институте имени С.М. Кирова, как единственном на территории Белорусской ССР центра по подготовке специалистов для производств с электрохимическими технологиями, была создана кафедра химии и технологии электрохимических производств.

Кафедра химии и технологии электрохимических производств совместно с кафедрой общей и неорганической химии еще в начале 80-х годов 20 века одними из первых в мире начали активно заниматься проблемами водородной энергетики. Тогда на базе нашего университета была создана проблемная лаборатория водородной энергетики.

Основными направлениями научных исследований в кафедры ХТЭХПиМЭТ помимо водородной энергетики и гальванотехники являются: электродные процессы при высоких анодных потенциалах, анодные материалы, очистка промышленных сточных вод гальванических производств, полупроводниковые материалы с сенсорными способностями, гетерогенные катализаторы на основе

диоксида титана, микро- и наноструктурированные полупроводниковые материалы и др. Разработки кафедры внедрены на таких предприятиях как ОАО «Горизонт», ОАО «Интеграл», УНИ «Драгмет», НПО «Система», ОАО «Гродно-Азот» и многих других. По этой причине с 2011 г. БГТУ является головной организацией-исполнителем республиканской научной подпрограммы «Гальванотехника» ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении».

Подготовкой высококвалифицированных специалистов для гальванических производств уже более 37 лет занимается единственная в стране специализированная кафедра химии технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета.

За время существования кафедры Х,ТЭХПиМЭТ было подготовлено более 1100 инженеров-химиков-технологов по специальности

1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». На всех предприятиях Республики Беларусь, имеющих гальваническое производство, трудятся выпускники БГТУ: ОАО «МТЗ», ОАО «МАЗ», РУП «Гомсельмаш», ОАО «Гефест», ОАО «Беларускалий», ООО «Стеклопласт», ОАО «ИНТЕГРАЛ» и многих других. Большинство этих выпускников принимали непосредственное участие в техническом перевооружении и модернизации своих предприятий.

Ежегодно на предприятиях Республики Беларусь начинают свой трудовой путь от 20 до 30 выпускников данной специальности.

С 2025 г. в БГТУ впервые в Республике Беларусь стартует реализация экспериментальной программы обучения студентов совместно с ООО «Тех энд Бизнес Солюшенс»-управляющая компания холдинга «1AK-GROUP», основанной на принципах дуальной системы подготовки кадров».

Экспериментальный проект направлен на реализацию в очной (дневной) форме получения образования образовательной программы общего высшего образования по специальности 6-05-0711-06 «Электрохимические производства», основанной на принципах дуальной системы подготовки кадров с интенсивным изучением общеобразовательных дисциплин на 1-2 курсах и дальнейшем подготовкой в базовой организации ООО «Тех энд Бизнес Солюшенс»- управляющая компания холдинга «1AK-GROUP» с одновременным трудоустройством и изучением отдельных дисциплин в дистанционной форме.

Реализация экспериментального проекта будет способствовать

улучшению качества подготовки высококвалифицированных инженерных кадров для инновационных предприятий и предоставит гражданам возможность освоения образовательной программы высшего образования по специальности 6-05-0711-06 “Электрохимические производства” с присвоением степени «бакалавр» и получения документов об образовании при условии их успешного освоения и прохождения итоговой аттестации.

С марта 2022 года Белорусский государственный технологический университет активно занимается внедрением систем накопления электрической энергии (далее СНЭЭ) в нашей стране. Внедрение СНЭЭ входит в пятерку важнейших направлений развития в ведущих странах мира (Россия, Китай, США, ЕС и другие) и финансирование данной тематики ежегодно увеличивается на 23% - 47% (в зависимости от страны) а поддержка в реализации пилотных проектов осуществляется на правительственном уровне, так в Российской Федерации распоряжение о реализации пилотных проектов подписано Председателем Правительства Мишустиным М.В.

Особую важность это направление имеет в странах, использующих атомную энергетику, что позволяет существенно увеличить надежность работы АЭС. Во внедрение СНЭЭ вкладываются миллиарды долларов, так как использование СНЭЭ позволяет значительно повысить эффективность экономики, существенно увеличить надежность и устойчивость энергосистемы в целом и снизить затраты на потребляемую электроэнергию для предприятий.

Внедрение СНЭЭ на предприятиях РБ позволит существенно снизить себестоимость продукции, за счет уменьшения оплаты за электроэнергию, увеличить надежность работы локальных сетей предприятий, уменьшить время простоев из-за отсутствия общей сети и возникающих пиковых нагрузок локальной сети. Внедрение СНЭЭ позволит существенно улучшить качество выпускаемой продукции за счет контроля качества локальной электрической сети и ее бесперебойности.

Использование СНЭЭ на предприятиях республики приведет к равномерной генерации электроэнергии концерном ГПО «Белэнерго», уменьшит использование резервных видов генерации, что приведет к существенному улучшению общего экологического состояния в стране за счет уменьшения вредных выбросов.

Нашим университетом для продвижения данной тематики, проведены презентации по внедрению СНЭЭ с привлечением ведущих специалистов РФ в Институте Энергетики НАН Беларуси,

ГПО «Белэнерго», Управлении делами Президента Республики Беларусь, концерне «Белнефтехим». На площадке университета проведена презентация с приглашенными специалистами многих министерств и ведомств.

Наша активная позиция, а также многочисленные встречи и участия в семинарах существенно повлияло на появление данной тематики в нашей стране. На нее обратили внимание руководители различных министерств и Совет Министров. По настоянию БГТУ созданы рабочие группы по внедрению СНЭЭ при ГПО «Белэнерго» (2022 год) и Департаменте по энергоэффективности (2023 год)

По поручению правительства нами, с привлечением специалистов ГК «Росатом», разработана Методика расчета экономии топливно-энергетических ресурсов при внедрении систем накопления электрической энергии, которая является первым и одним из важнейших основополагающим нормативно-правовым документом для внедрения СНЭЭ. Методика согласована с 11 министерствами и рекомендована Департаментом по энергоэффективности.

Данная Методика с примерами ее использования опубликована в Трудах БГТУ № 2 (282) 2024 год, в ней рассмотрена эффективность внедрения СНЭЭ за счет повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов.

Установка систем накопления позволяет обеспечить экономию топливно-энергетических ресурсов в Белорусской энергосистеме за счет следующих составляющих:

- выравнивание суточного графика нагрузки генерирующего оборудования:

- а) повышение нагрузки энергетического оборудования с повышением коэффициента полезного действия в ночное время (минимум нагрузок) за счет заряда систем накопления;

- б) снижение нагрузки энергетического оборудования в дневное время (максимум нагрузки) с исключением необходимости включения недостаточно эффективного оборудования;

- в) снижением числа пусков и остановов генерирующего оборудования в течение суток с расходом ТЭР без отпуска продукции (электроэнергии);

- компенсация реактивной мощности, генерируемой в ночное время, для снижения потерь в электрических сетях;

- компенсация холостого хода трансформаторов повышенной мощности для потенциального обеспечения отопления и горячего водоснабжения с использованием электрической энергии в летнее время при реконструкции распределительных сетей.

При этом необходимо учитывать, что СНЭ обеспечивает выравнивание графика потребления электрической энергии за счет потребления электроэнергии, выработанной на Белорусской АЭС в ночное время, и вытеснение электрической энергии, выработанной электростанциями на органическом виде топлива (природном газе, мазуте и др.), в дневное время в «час пик».

В Республике Беларусь есть возможность массового производства собственных СНЭЭ, так как существуют предприятия, такие как ОАО «Интеграл», «Минский электротехнический завод им. В.И. Козлова», продукция которых может использоваться при изготовлении СНЭЭ. Также, в Республике Беларусь создано предприятие 1AK-GROUP, которое наладило выпуск литий-ионных и свинцово-кислотных аккумуляторов, которые составляют около 80% стоимости СНЭЭ.

В настоящее время наш университет совместно с Брестским облисполкомом работает над реализацией первых пилотных проектов по внедрению СНЭЭ на промышленных предприятиях Брестской области.

Мурашкевич А.Н.¹, Федорова О.В.²,
Алисиенок О.А.¹, Кравченко А.О.¹,
Овчинникова И.Г.², Филатова Е.С.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск,
Беларусь

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УОРАН,
Екатеринбург, Россия

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ И СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ (Ti, Al, Mg, Zn) И КРЕМНИЯ В СОЗДАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

Применение индивидуальных и смешанных оксидов металлов (Ti, Al, Mg, Zn) и кремния в мультикомпонентном органическом синтезе в качестве гетерогенных катализаторов возможно благодаря комплексу их уникальных свойств. Другим направлением в получении на основе нанодисперсных оксидов селективных сорбентов катионов металлов является их использование в качестве минеральной составляющей композитов, в которых они выполняют функцию носителей макроциклических соединений – краун-эфиров (КЭ), размер и свойства полости которых могут быть согласованы с размерными характеристиками соответствующих катионов металлов.

В настоящей работе будет представлен широкий спектр индивидуальных и смешанных оксидов металлов (Ti, Al, Mg, Zn), полученных нами методами золь-гель, гомогенного соосаждения и ориентированного наращивания с морфологией ядро-оболочка, приемы целенаправленного изменения их текстурных и поверхностных характеристик, а также результаты модификации свойств приемами молекулярного импринтинга.

Показана эффективность применения ряда индивидуальных оксидов (Mg, Zn, Si) в качестве гетерогенных катализаторов синтеза симметричных и несимметричных дибензо-краун-эфиров. Установлено влияние наноразмерных смешанных оксидов кремния-титана, кремния-циркония на хемо- и стереоселективность реакции Биджинелли [1]. Результаты по исследованию сорбции ряда катионов металлов из кислых растворов сорбентами, в которых содержание КЭ составило 23–42 мас.% показали, что наибольшие коэффициенты распределения установлены для катионов Ba, Nd и Yb, и они заметно выше по сравнению с процессами сорбции катионов металлов твердыми КЭ. Дальнейшим развитием данного направления явилось формирование в органической составляющей сорбента отпечатка

катиона металла в полости КЭ, изначально комплексно связанного с КЭ. Для ряда образцов установлена высокая селективность сорбции катионов лантана и достаточно высокие значения сорбционной емкости [2].

Работа выполнена в рамках реализации государственных заданий FUWM-2024-0005 и FUWM-2024-0011 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС ИОС УрО РАН”).

ЛИТЕРАТУРА

1. Murashkevich, A.N., Fedorova, O.V., Kuznetsova, T.F. et al. Mixed oxides of silicon, titanium, zirconium, modified with carboxylic acids, as heterogeneous catalysts for the asymmetric Biginelli reaction. *J Sol-Gel Sci Technol* 2022. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05896-9>
2. Федорова О. В., Мурашкевич А. Н., Филатова Е. С. и др. 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. DOI: 10.31857/S0044457X22100282

DONOR FLEXIBLE SPECTATOR LIGANDS ANCHORED Pd (II) AS ELECTROCATALYSTS FOR CO₂ REDUCTION

The utilization of CO₂ into synthesis gas as a substitute of processing fossil fuel to produce hydrocarbons is a sustainable and carbon neutral energy technology. The electrochemical reduction of CO₂ into a mixture of CO and H₂ at commercial scale still requires efficient electrocatalyst. In this perspective, a series of new palladium complexes¹⁻³ with general formulas, [Pd(L¹)(Y)]Y, [Pd(L²)(Y)₂] and [Pd(L³)(Solvento)] Where L¹⁻³ are different donor flexible spectator ligands and Y/ Solvento are actor ligands, were utilised as active electrocatalysts for the conversion of CO₂ into synthesis gas. All compounds were successfully characterized by various physical methods of analysis such as proton and carbon NMR, FTIR, CHN and single crystal XRD. The redox chemistry of palladium complexes toward carbon dioxide activation suggested an evident CO₂ interaction with each Pd(II) catalyst. The best electrocatalytic activity for CO₂ reduction into synthesis gas under acidic condition of trifluoroacetic acid (TFA) was obtained with a minimum overpotential of 0.11 V, maximum turnover frequency (TOF) of 461 s⁻¹ and 81% FE of CO. These pincer scaffolds can be stereo-chemically tuned with its exploration with earth abundant first row transition metals for further improvement in CO₂ reduction chemistry.

REFERENCES

1. Afshan Khursheed, M. Naveed Zafar* PhD Thesis: Donor Flexible Nitrogen Ligands for Efficient Palladium-Catalysed CO₂ Reduction, Quaid- I-Azam University Islamabad, 2025.
2. Shazia Hussain, M. Naveed Zafar* PhD Thesis: Imino-Amido based Unsymmetrical Ligands with Pd (II) for Electrochemical CO₂ Activation, Quaid-I-Azam University Islamabad, 2025.
3. M. Naveed Zafar, Jason Love* Post Doctoral Report: Valorisation of carbon dioxide by redox catalysis, The University of Edinburgh, UK, 2023.

УДК 620.197.2: 621.794.61

Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Руссу В.В., Колесникова А.В.
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва, Российская Федерация

ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ЛУЖЕНОЙ ЖЕСТИ

Электролитически луженая (белая) жесь — это стальная полоса с покрытием из чистого олова, широко применяемая в пищевой промышленности для производства консервной тары. [1]. Из-за особенностей хранения продуктов такая жесь должна обладать рядом важных свойств.

При стерилизации пищевые компоненты, содержащие серу, превращаются в сульфид-ионы, вызывающие сульфидную коррозию. В результате на поверхности образуется прочная пленка SnS-FeS , которая разрушает стенки банок и может загрязнять продукт. Также важно, чтобы олово сохраняло коррозионную стойкость на протяжении всего срока хранения. Для защиты белую жесь покрывают пищевым лаком или эмалью, устойчивыми к химическому и термическому воздействию. [2].

В последние годы наблюдается тенденция уменьшения толщины оловянного слоя с целью экономии олова и повышения производительности. Однако тонкое покрытие более пористое и хуже защищает металл. Частично это компенсируется операцией оплавления, но она приводит к образованию оксидной пленки, ухудшающей адгезию наносимых в дальнейшем лаков и эмалей [3].

После стадии оплавления на некоторых предприятиях осуществляется процесс электрохимической катодной хроматной пассивации, в ходе которого оксидные пленки растворяются, а образующиеся по реакциям 3-5 хромсодержащие пленки повышают защитную способность покрытия.



Толщина хромсодержащих пассивирующих пленок зависит от состава раствора и режимов пассивации и должна находиться в диапазоне 0,03-0,4 мкм, который обеспечивает необходимую адгезию наносимых лаков и эмалей.

Однако соединения CrVI являются высокотоксичными и канцерогенными, использование которых в рабочих растворах может привести к загрязнению окружающей среды, а также представлять потенциальную опасность для пищевой продукции, поэтому актуально разработать технологию осаждения бесхромовых покрытий с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Согласно данным литературы, возможной альтернативой хромсодержащим пассивирующим покрытиям на электролитически луженой жести являются конверсионные покрытия на основе соединений циркония и титана. Также экологически безопасными и эффективными ингибиторами коррозии олова считаются соли редкоземельных металлов, такие как церий и лантан.

В данной работе рассматривается разработка процесса нанесения защитных цирконийсодержащих конверсионных покрытий. В качестве образцов использовались пластины луженой жести с толщиной олова 0,2 мкм, применяемые в производстве консервной тары.

Для сравнения использовались хромсодержащие покрытия, наносимые из раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (25 г/л) при температуре 40–45 °С, pH 4,2, плотности тока 4 А/дм² и времени обработки 2 с.

Конвертирующие растворы готовили на основе гексафторциркониевой кислоты с добавлением органической добавки.

Для ускоренной оценки защитной способности конверсионных покрытий использовали экспресс метод - метод капли с применением раствора Акимова, содержащего: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л, NaCl 33 г/л, 0,1н HCl 13 мл/л.

Известно, что пассивные пленки можно получать как химическим, так и электрохимическим способом. Поэтому в настоящей работе также исследован процесс электрохимического осаждения Zr-содержащих покрытий на луженой жести.

Выяснено, что при плотности тока 0,5 А/дм² продолжительность электрохимического осаждения сокращается с 60 до 2–10 секунд, а толщина покрытия увеличивается с 250 до 330–340 нм.

Учитывая, что дефекты пищевого лака, такие как царапины и сколы, приводят к непосредственному контакту пищевых продуктов с пассивированным оловом, были проведены специальные тесты для оценки его устойчивости к пищевой обработке и стерилизации. Оценены коррозионная стойкость в модельных пищевых средах [4], устойчивость к окрашиванию и устойчивость к атмосферной коррозии.

Устойчивость к коррозии в модельных пищевых средах зависит от использования растворов, содержащих органические кислоты, присутствующие в пищевых продуктах. Эта оценка проводилась путем

погружения образцов в модельные растворы. Были выбраны следующие пять растворов: 0.5% уксусная кислота и 2,0 % NaCl; 0,5 % лимонная кислота; 0.1 %-ная молочная кислота; 0.5% лимонная кислота + 3 % этиловый спирт. Все растворы были приготовлены на деминерализованной воде. Образцы для испытаний выдерживали при температуре 100 °С. После охлаждения поверхность проверяли на наличие пятен и потемнения, уменьшение отражательной способности и образование пузырей, чтобы оценить способность покрытия выдерживать условия пищевой обработки.

Результаты показывают значительную потерю блеска и цвета всех протестированных образцов непассивированной луженой жести во всех средах и, особенно, в 0.1%-ной молочной кислоте. На некоторых образцах наблюдалось появление продуктов коррозии олова. Следует обратить внимание, что коррозия железа не наблюдалась.

Поскольку, в реальных условиях эксплуатации консервная тара покрывается пищевым лаком, дальнейшие исследования проводили на лакированных образцах.

Образцы без дополнительной обработки начинала корродировать уже через 60 часов. Если олово предварительно пассивировать, коррозия появляется гораздо позже – до 2400 часов. Особенно хорошо показала себя пластинки с цирконийсодержащим электрохимическим покрытием, которое защищает лучше, чем хромовые или химические аналоги.

Для определения стойкости исследуемых покрытий к сульфидной коррозии были проведены испытания в растворе, содержащем L-цистеин гидрохлорид (рис. 1).

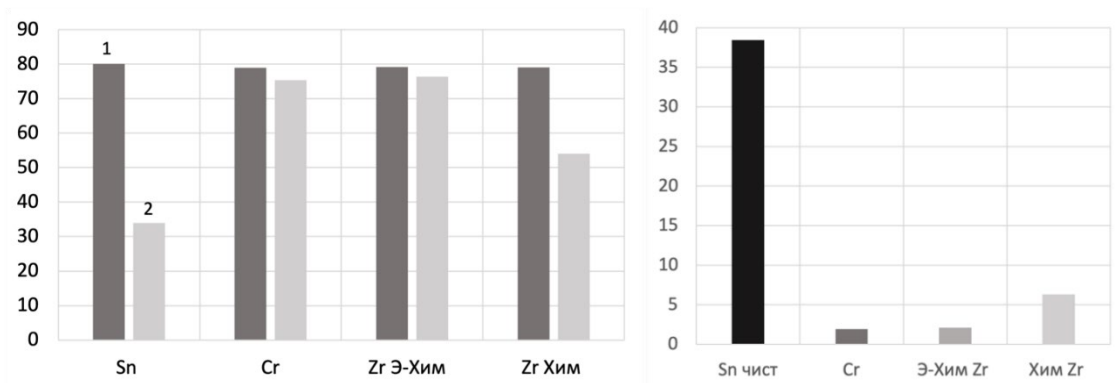


Рис. 1. Изменение отражательной способности (а) и цвета ΔE^* (б) поверхности белой жести с защитным покрытием после коррозионных испытаний

- 1 – Отражательная способность до испытаний, %;
2 – Отражательная способность после испытаний, %

Установлено, что после испытаний в данном растворе на поверхности непассивированного олова образуется прочная сульфидная синевато-коричневая пленка SnS-FeS. Отражательная способность при этом снижается с 80.1 до 33.9 %, цвет при этом изменяется на 38 ед. На пассивированных электрохимически образцах очаги сульфидной коррозии не образуются, при этом отражательная способность практически не изменяется. Следует обратить внимание, что отражательная способность химических цирконийсодержащих покрытий снижается с 79.1 до 54 %, цвет при этом снижается на 6.32 ед.

Сравнение токов коррозии оловянного покрытия с пассивирующим конверсионным покрытием показывает, что по защитной способности Zr-содержащее покрытие, полученное электрохимическим способом, несколько превосходит хромсодержащее покрытие ($i_{\text{кор}} = 4,52 \cdot 10^{-4}$ мА/см²), токи коррозии равны $1,9 \cdot 10^{-4}$ и $4,52 \cdot 10^{-4}$ мА/см² соответственно. Следует обратить внимание, что скорость коррозии олова без покрытия составляет $2,29 \cdot 10^{-3}$ мА/см².

Таким образом, установлено, что, в условиях, когда толщина оловянного покрытия составляет 0,2 мкм, при пассивации в растворах на основе H₂ZrF₆ коррозионная стойкость электролитически луженой жести повышается.

Испытания на адгезию показали, что на всех без исключения образцах лаковое покрытие не отслаивалось и целостность его сохранялась, что свидетельствует о его высокой адгезии к поверхности пассивированной электролитически луженой жести.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Yfantis, A. Yfantis, B. Tzalas and D.Schmeisser, A New, Chrome-Free Passivation Method of Tinplate Used in the Canning Industry, *CORROSION*, 2000, 56, no 7, 700-708. <https://doi.org/10.5006/1.3280573>
2. Montanari A., Zurlini C. Influence of side stripe on the corrosion of unlacquered tinplate cans for food preserves // *Packaging Technology and Science*. 2017. Vol. 31. No 1. P. 15-25. doi:10.1002/pts.2339.
3. Sharma A., Jang Y.J., Jung, J.P. Effect of current density on morphology of electroplated tin // *Surface Engineering*. 2014. Vol. 31. No 6. P. 458-464. doi:10.1179/1743294414y.00000000427
4. Инструкция 2.3.3.10-15-89-2005 Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары. Постановление главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 26.12.2005 №251.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>В.М. Лемешевский</i> 1AK-GROUP: вклад в формирование аккумуляторной отрасли в Республике Беларусь.....	4
<i>А.М. Мальтанова, У.Н. Белько, Т.В. Гаевская, С.К. Позняк, А.Ю. Куренкова, А.А. Сараев</i> Электрокатализ реакции восстановления кислорода на пленках TiO_2 , In_2O_3 и композитах $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	8
<i>Yanpeng Xue, Tengfei Yu</i> Surface modification and coloring mechanism of titanium alloy by AC polarization.....	12
<i>Ф.С. Козлов, Д.В. Мазурова, А.А. Абрашов, Т.А. Ваграмян</i> Разработка технологии пассивации кристаллических фосфатных покрытий.....	14
<i>Авдейчик И.А., Оводок Е.А., Рагойша Г.А.</i> Измерение «фарадеевских» емкостей электродов суперконденсаторов на основе MXene	18
<i>Вайсбеккер М.С., Бекезина Т.П., Останина Т.Н., Казимиров А.И.</i> Исследование влияния концентрации сульфит-ионов на стабильность сульфит-тиосульфатного электролита золочения	22
<i>А.М. Гиро, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер</i> Программно-аппаратный комплекс для проведения высоковольтных анодных процессов в нестационарных режимах.....	25
<i>А.А. Осипенко</i> Разработка способа перекалибровки серебряного электрода сравнения в хлоридных расплавах	28
<i>Матвеева В.О., Зубова О.А., Векиа А.А.</i> Жидкостное травление титана при формировании микроболометрической матрицы	31
<i>В.В. Жилинский, О.О. Остапук, В.В. Яскельчик, В.В. Чаевский, А.М. Милюкова</i> Формирование и физико-механических свойства гальванических покрытий Fe-УДА для дереворежущего инструмента	36
<i>В.А. Ильин, С.Р. Калимуллина, К.Н. Смирнов, Д.В. Мазурова, Т.А. Ваграмян</i> Исследование бестокового осаждения золотых покрытий в растворах с гидразином	39
<i>Лемешевский В.М., Рыбаченок Т.С., Матвиенко А.Н., Доброго К.В.</i> Инновации в производстве свинцово-кислотных батарей на предприятиях Республики Беларусь	43

<i>Кабанов А.А., Морхова Е.А., Осипов В.Т.</i> Теоретический поиск новых твердых электролитов для литий-ионных и пост-литиевых аккумуляторов	47
<i>Канева М.В., Лобинский А.А., Левшакова А.С., Хайруллина Е.М.</i> Гибкие электроды на основе лазерно-индуцированного графена и гексацианоферрата кобальта-марганца для асимметричных суперконденсаторов.....	49
<i>Каюмов Р.Р., Лочина А.А., Лапшин А.Н., Глухов А.А., Шмыглева Л.В.</i> Литий- и натрий-проводящие полиэлектролиты на основе перфторированных мембран, пластифицированных карбонатами.....	51
<i>Л.К. Кушнер, Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар</i> Влияние формы импульсного тока на кинетику процесса меднения.....	53
<i>Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар,, Д.Ю. Гульпа, А.М. Гиро</i> Закономерности меднения в условиях импульсного электролиза.....	57
<i>М.А. Мозылева, П. М. Елецкий, М. В. Лебедева</i> Активированные угли из растительного сырья как электродные материалы с высокой объемной емкостью для суперконденсаторов	61
<i>Н. В. Мальцева, М. В. Лебедева, С. И. Мосеенков, П. М. Елецкий, В.Л.Кузнецов, Д.В. Козлов</i> Роль структуры и химии поверхности углеродных материалов при электрохимическом восстановлении кислорода и образовании H_2O_2	65
<i>Манукян А. М., Мальтанова А.М., Конаков А.О.</i> Синтез нанопроволок Ni И Ni-Co и их модификация для вольтамперометрического обнаружения формальдегида	69
<i>Н.В. Усольцева</i> Оптимизация электрохимического синтеза полупроводниковых наноструктур в условиях нестационарного электролиза	73
<i>Ширвель А.А., Курило И.И., Касач А.А.</i> Защитные свойства модифицированных частицами диоксида титана хитозановых покрытий на сплаве магния AZ91	75
<i>Доброго К.В., Лемешевский В.М., Червинский В.Л., Каледник А.</i> Оценка рабочей емкости сборок литий ионных аккумуляторов методом монте-карло	79
<i>И.И. Преображенский, С.В. Шавкин</i> Влияние механических нагрузок на значения тока в наноструктурированных ВТСП-лентах второго поколения	83

<i>Каргин К.Г., Бобров М.Н., Печенкина Е.С.</i> Морфология и микротвердость никелевых КЭП, модифицированных частицами карбонитрида титана.....	86
<i>М.В. Шипицына, А.Е. Тюрнина</i> Методика количественного определения плотности материалов покрытий.....	89
<i>Новиков Е.В., Абрашов А.А., Жилина О.В., Пудлич А.Е., Лямина В.К.</i> Получение и свойства защитных оксидно-цериевых золь-гель покрытий на поверхности сплава АМг6.....	93
<i>В.Н. Целуйкин, А.С. Джумиева, А.В. Яковлев, Д.А. Тихонов, А.И. Трибис</i> Электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля с многослойным оксидом графена	97
<i>В.С. Шендюков, Л.С. Цыбульская, С.С. Перевозников</i> Способ нанесения коррозионно-стойкого покрытия на поверхность магниевого сплава МА2-1	101
<i>Шлома О.А., Дидык А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> Защита алюминиевых сплавов от коррозии конверсионными покрытиями на основе соединений редкоземельных металлов.....	106
<i>Шмыглева Л.В., Лочина А.А., Глухов А.А., Каюмов Р.Р.</i> Коммерческие перфторированные мембраны как полимерные электролиты с униполярной проводимостью по натрию для натрий-ионных аккумуляторов	110
<i>М.А. Осипенко, И.И. Курило</i> Влияние концентрации молибдат-ионов на кинетику коррозии литийсодержащих сплавов магния.....	111
<i>В. Г. Матыс, О. Г. Бобрович, В. В. Поплавский</i> Влияние азотирования и ионно-ассистированного осаждения церия на коррозионную стойкость сплава Д16.....	114
<i>П.Б. Кубрак, М.С. Богданов</i> Анодное оксидирование сплавов алюминия с применением высокочастотных импульсов тока.....	118
<i>М.А. Оникко, А.В. Пянко, А.А. Черник</i> Влияние технологических параметров электролиза на структуру и свойства электроосажденных Ni-Mo-W покрытий	122
<i>О.И. Шунькина, А.В. Пянко, А.А. Черник</i> Синтез и исследование композиционных электрохимических покрытий Sn-Ni-TiO ₂ с улучшенными механическими и антикоррозионными свойствами ..	126

<i>П.Б. Кубрак, Е.А. Гришкевич, В.Р. Корзун</i> Электрохимическое формирование пористых никелевых электродов для нужд водородной энергетики	128
<i>Н.В. Богомазова, А.С. Козлович</i> Особенности травления наноразмерных пленок ИТО в альтернативных травителях	132
<i>Р.С. Латыпов, Л.В. Болотко, Я.Ю. Журавлева</i> Термоэлектрические композиты на основе слоистого кобальтита кальция с различной химической и термической предысторией	135
<i>О.Н. Врублевская</i> Электрохимическое осаждение покрытий из сплавов в неводных растворах на основе гликолей и глубоких эвтектических растворителей	139
<i>Мин Кхунг, И.А. Черник, А.А. Черник</i> Электрохимическое формирование и свойства покрытий на основе сплава Ni-Fe	143
<i>Ньи Ньи Хтут, А.В. Пянко, А.А. Черник</i> Электрохимическое получение покрытий на основе сплава никель-молибден	145
<i>Е.О. Черник, И.И. Курило, А.А. Черник</i> Формирование алмазосодержащих покрытий на никелевой связке на поверхности режущего инструмента	148
<i>А.В. Поспелов, И.И. Курило, А.Р. Цыганов</i> Конверсионные фосфатные покрытия на сплаве магния WE43	150
<i>А.А. Черник, И.В. Войтов, В.П. Тюленев</i> БГТУ – флагман в подготовке специалистов и проведении исследований в области электрохимических технологий и систем накопления электрической энергии	153
<i>Мурашкевич А.Н., Федорова О.В., Алисиенок О.А., Кравченко А.О., Овчинникова И.Г., Филатова Е.С.</i> Индивидуальные и смешанные оксиды металлов (Ti, Al, Mg, Zn) и кремния в создании катализаторов органического синтеза и селективных сорбентов	158
<i>Prof. Dr. M. Naveed Zafar, Prof Amir Waseem</i> Donor flexible spectator ligands anchored Pd (II) as electrocatalysts for CO ₂ reduction	160
<i>Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Руссу В.В., Колесникова А.В.</i> Цирконийсодержащие покрытия для защиты от коррозии электролитически луженой жести	161

Научное издание

**СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ**

Материалы докладов Международной
научно-технической конференции

В авторской редакции

Компьютерная верстка: *А.В. Тарасевич, Е.О. Черник*

Подписано в печать 14.05.2025. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 9,18. Уч.-изд. л. 9,48.
Тираж 70 экз. Заказ 91.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск..



ООО «Зубр Энерджи» - завод по производству стартерных аккумуляторных батарей для поставки на конвейерные линии автопроизводителей, а также по выпуску промышленных АКБ типа PzS, OPzS.



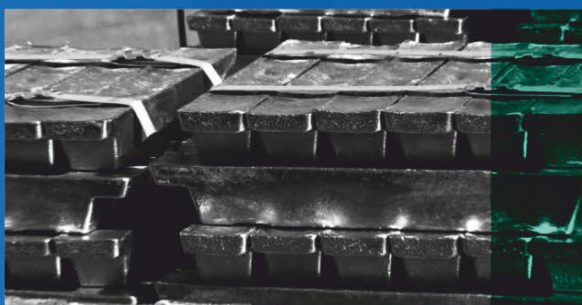
ООО «Аккумуляторный Альянс» - новейший завод по производству полного спектра стартерных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей для легковых и грузовых автомобилей, автобусов, автотракторной техники.



ООО «ОМЗ Актив» - научно-производственный центр систем накопления энергии на основе Li-ion аккумуляторов. Производство Li-ion тяговых и стационарных батарей.



ООО «Белинвестторг-Сплав» - завод, осуществляющий производство марочного свинца и сплавов, а также комплектующих для батарей.



ООО «Фрегат» - крупнейший производитель высококачественного рафинированного свинца в России.



Холдинг 1AK-GROUP создал собственную развитую дистрибьюторскую сеть под брендом «Первая аккумуляторная компания» в Республике Беларусь.

В Российской Федерации торговая сеть и Интернет-магазин известны как 1AK.RU.

1AK-GROUP.COM

e-mail: info@1ak-group.com

 t.me/GROUP_1AK

