



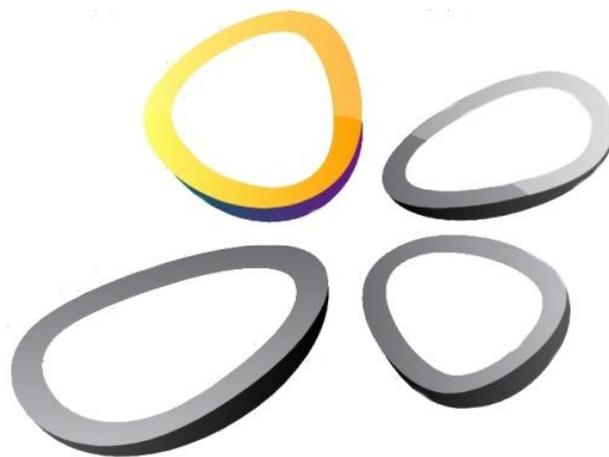
Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ – 2021**

Материалы международной научно-технической  
конференции

г. Минск, Республика Беларусь

18-20 мая 2021 г.



## **METE-2021**

**International scientific and technical conference  
“Modern Electrochemical Technologies and Equipment”**

УДК 001.895

ББК 72.4

И66

**Современные электрохимические материалы и оборудование:**  
материалы Междунар. науч.-техн. конф., г. Минск, 18–20 мая 2021 г.  
[Электронный ресурс] – Минск : БГТУ, 2021. – 309 с.  
ISBN 978-985-530-921-6.

Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции «Современные электрохимические материалы и оборудование». В представленных материалах отражены современные тенденции электрохимических процессов, вопросов защиты от коррозии, синтеза и исследования наноматериалов, контроля и исследования полученных материалов.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области синтеза новых веществ и материалов, электрохимических процессов, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Редакционная коллегия:

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

Члены редколлегии: почетный ректор, канд. хим. наук, проф. И.М.

Жарский

зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук, доц.

А.А. Черник

ISBN 978-985-530-921-6

© УО  
государственный  
технологический  
2021

«Белорусский  
университет»,

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:**

### **Председатель:**

ВОЙТОВ И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

### **Заместители председателя:**

ЖАРСКИЙ И.М. – Почетный ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

ЦЫГАНОВ А.Р. — академик НАНБ, первый проректор БГТУ

### **Члены оргкомитета:**

Агабеков В.Е. – академик НАН Беларуси, д-р хим. наук, проф., почётный директор Института химии новых материалов НАН Беларуси

Безбородов В.С. – д-р хим. наук, проф. кафедры органической химии БГТУ

Боднарь И.В. – д-р хим. наук, проф., проф. кафедры проектирования информационно -компьютерных систем БГУИР

Витязь П.А. – академик НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф., руководитель аппарата НАН Беларуси

Воробьева Т.Н. – д-р хим. наук, проф., проф. кафедры неорганической химии БГУ

Гаевская Т.В. – канд. хим. наук, доцент, директор НИИ физико - химических проблем БГУ

Дормешкин О.Б. – д-р хим. наук, проф., директор международного информационно -аналитического центра трансфера технологий БГТУ

Константинов В.М. – д-р техн. наук, профессор, зав. Кафедрой "Материаловедение в машиностроении" БНТУ

Кукареко В.А. – д-р физ.-мат. наук, проф., начальник Центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения коллективного пользования

Кулак А.И. – член-корр. НАН Беларуси, д-р хим. наук, проф., директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Курило И.И. – канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой ФКиАХ БГТУ

Мурашкевич А.Н. – д-р техн. наук, проф. кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ

Прокопчук Н.Р. – член-корр. НАН Беларуси, проф., проф. кафедры ПКМ БГТУ

Стрельцов Е.А. – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой электрохимии БГУ

Урбанович В.С. – канд. физ.-мат. наук, член-корреспондент Международной академии информационных технологий, руководитель лаборатории тугоплавкой керамики и наноматериалов

Федосюк В.М. – член-корр. НАН Беларуси, д-р физ.-мат. наук, генеральный директор Института ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению"

Черник А.А. – канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ

Черник Е.О. – нач. отдела ОНТМ, НИиНИРС

### **МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОРГКОМИТЕТ**

Цивадзе А.Ю. – академик РАН (ИФХЭ РАН, Москва, РФ)

Ярославцев А.Б. - член-корреспондент РАН (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, РФ).

Агафонов А.В. - д-р хим. наук (ИХР РАН, Иваново, РФ)

Агафонов Д. В. – канд. техн. наук, доцент (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ)

Балмасов А.В. – д-р техн. наук, профессор (ИГХТУ, Иваново, РФ)

Барсуков В.З. – д-р хим. наук, профессор (КНУТД, Киев, Украина)

Белкин П.Н. – д-р техн. наук, профессор (КГУ, Кострома, РФ)

Бобовска Изабелла – PhD. (Lodz University of Technology, Лодзь, Польша)

Бойко Т.В. – канд. техн. наук, доцент (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)

Ваграмян Т.А. – д-р техн. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)

Гирич О.Б. – д-р техн. наук, профессор (УГХТУ, Днепр, Украина)

Гордиенко П.С. – д-р техн. наук, профессор (ИХ ДВО РАН, Владивосток, РФ)

Грагеда Марио – профессор (Университет Антофагасты, Антофагаста, Чили)

- Гуньоко Ю.К. - профессор (Университет Тринити Колледж, Дублин, Ирландия)
- Даровицки К. – профессор (Politechnika Gdanska, Гданьск, Польша)
- Дедюхин А.Е. – канд. хим. наук (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ)
- Дейнеко Л.Н. – д-р техн. наук, профессор (НМетАУ, Днепр, Украина)
- Добрыдень И.Б. – PhD. (КТН Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция)
- Добровольскис Пранцишкус Римгаудас – д-р хим. наук, профессор (ЗАО «Экохемета», Вильнюс, Литва)
- Желудкевич М. – профессор (Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Гестхахт, Германия)
- Зайков Ю.П. – д-р хим. наук, профессор (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ)
- Занелла К. – профессор (Jönköping University, Йёнчёпинг, Швеция)
- Ившин Я.В. – д-р хим. наук, профессор (КНИТУ, Казань, РФ)
- Колесников В.А. – д-р техн. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)
- Колзунова Л.Г. – д-р хим. наук (ИХ ДВО РАН, Владивосток, РФ)
- Кошель Н.Д. – д-р хим. наук, профессор (УГХТУ, Днепр, Украина)
- Кузнецов С.А. – д-р хим. наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, РФ)
- Линючёва О.В. – д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
- Липкин М.С. – д-р техн. наук, профессор (ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, РФ)
- Лобода П.И. – член-корреспондент НАН Украины, д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
- Нараев В.Н. – д-р. хим. наук, профессор (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ)
- Нефедов В.Г. – д-р техн. наук, профессор (УГХТУ, Днепр, Украина)
- Новиков В.Т. – канд. хим. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)
- Останина Т.Н. – д-р хим. наук, профессор (УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина), Екатеринбург, РФ)
- Парфенюк В.И. - д-р хим. наук, профессор (ИХР РАН, Иваново, РФ)
- Плаван В.П. – д-р техн. наук, профессор (КНУТД, Киев, Украина)

Савостьянов А.П. – д-р техн. наук, профессор (ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, РФ)

Свидерский В.А. – д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)

Смирнова Н.В. – д-р хим.наук, профессор (ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, РФ)

Сосновская Н.Г. – канд. техн. наук, доцент (АГТА, Ангарск, РФ)

Талев А. – профессор (Университет Сорбонны, Париж, Франция)

Тульский Г. Г. – д-р техн. наук, профессор (НТУ ХПИ, Харьков, Украина)

Ушак Светлана – профессор (Университет Антофагасты, Антофагаста, Чили)

Чигиринец Е.Э. – д-р техн.наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)

Шабанова Н.А. - д-р хим.наук, профессор (РХТУ, Москва, РФ)

Шатульский А.А. – д-р техн. наук, профессор (РГАТУ, Рыбинск, РФ)

Шеханов Р.Ф. – канд. техн. наук, доцент (ИГХТУ, Иваново, РФ)

Шилова О.А. – д-р. хим. наук, профессор (ИХС РАН, Санкт-Петербург, РФ)

Л.Н. Новикова, В.А. Ашуйко, В.Г. Матыс  
БГТУ, Минск, Беларусь

## **НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КРАСОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ СТАЛИ**

Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных конструкций, сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий (ЛКМ) способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Композиции цинкнаполненных покрытий готовились на основе отхода горячего цинкования, цинковой пыли сферической формы, которую подвергали рассеву, и нескольких связующих (калиевое жидкое стекло, литиевое жидкое стекло, этилсиликат, полиакрилат, эпоксидная смола, пентафталевый лак). Для приготовления красок могут быть использованы частицы цинковой пыли 0 – 15 мкм. Частицы цинковой пыли в цинксодержащих красках выполняют роль протектора катодной защиты стали. При использовании в красках более крупных частиц пыли защитные свойства красок ухудшаются. Электрохимические функции защиты цинксодержащего слоя являются приоритетными, поэтому защитный тип покрытия считается катодным.

Для определения коррозионной стойкости покрытий использовали электрохимические методы. Коррозионные и других испытаний проводили на электродах (20x20 мм), которые вырезались из стальной пластины (Ст3) толщиной 1,5 мм, предварительно обработанной пескоструйным аппаратом. Перед нанесением цинкнаполненной краски металлическую поверхность электрода тщательно очищали, обезжировали, промывали и сушили на воздухе. Далее на стальные электроды (образцы) наносили цинксодержащие краски.

Качество готового цинксодержащего покрытия зависит от степени сцепления лакокрасочного (полимерного) слоя с сталью.

Для выявления защитного эффекта связующего на поверхности образца использовали капельный метод. Испытания защитных свойств методом капли проводились с применением раствора

уксуснокислого свинца  $50 \text{ г/дм}^3$  (ГОСТ 9.302-88). Для этого капля раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время до появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через связующее к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца. Для нанесения капли раствора ацетата свинца на поверхность использовали стеклянную капиллярную трубку. Все измерения проводили при одинаковой температуре. Перед проведением испытаний поверхность образцов очищали от пыли и других возможных загрязнений окунанием в 96% раствор этилового спирта, затем их сушили в эксикаторе над хлоридом кальция.

Время появления сплошного темного пятна характеризует пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость связующего и больше его защитный эффект. Изучаемые образцы, покрытые цинкнаполненными составами на основе силикатов калия, лития по времени появления сплошного темного пятна на дне капли сильно отличались от других образцов. Кроме того, нанесенные капли раствора ацетата свинца растекались по поверхности силикатных покрытий, что указывает на высокую гидрофильность поверхности за счет функциональных гидроксогрупп -ОН.

В остальных случаях цинксодержащие краски показали гидрофобность поверхности. Заметную гидрофобность проявляли поверхности покрытые пентафталевым лаком и эпоксидной смолой.

В работе проведены морфологические определения и измерены углы смачиваемости поверхности образцов каплями дистиллированной воды. Определения проводили на приборе Гониометр ЛК – 1.

Углы смачиваемости определены для образцов: связующее калиевое жидкое стекло, цинковая пыль – отход 3 – 15 мкм, угол смачивания  $114,87^\circ$ ; связующее литиевое жидкое стекло, цинковая пыль – отход 3 – 15 мкм, угол смачивания  $110,7^\circ$ ; связующее литиевое жидкое стекло, цинковая пыль – отход 0 – 5 мкм, угол смачивания  $106,17^\circ$ ; связующее полиакрилат, цинковая пыль – отход 3 – 15 мкм, угол смачивания  $0,87^\circ$ ; сталь, покрытая пентафталевым лаком, угол смачивания  $78,97^\circ$ ; сталь, покрытая эпоксидной смолой, угол смачивания  $72,57^\circ$ .

Для оценки защитных свойств цинксодержащих покрытий использовали метод снятия поляризационных кривых, используемый в работах [1,2].

Электродный потенциал коррозии в системе: рабочий электрод (стальная пластинка, покрытая цинксодержащей краской), – хлорсеребряный электрод измеряли при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Значения величины электродного потенциала пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Скорости коррозии образцов, покрытых цинксодержащими красками в 3,5% растворе NaCl, определяли проводя электрохимические измерения. По результатам измерений строили поляризационные кривые в координатах  $-E - f(lgi)$ . По поляризационным кривым определяли плотность тока коррозии ( $i_{кор}$ ), путем экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, до их пересечения. Точка пересечения анодной и катодной тафелевских прямых дает значение плотности тока коррозии. Обработка полученных экспериментальных результатов проводилась с использованием пакета Microsoft Excel XP.

Тафелевские прямые строились по 20 точкам кривых, без учета первых 5 точек по обеим кривым. Экстраполяция точка пересечения прямых на оси координат  $-E - f(lgi)$  давала значения потенциала коррозии ( $E, В$ ) и десятичного логарифма плотности тока коррозии  $lgi$  ( $A/cm^2$ ).

Снятие импеданс спектров проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N, оснащенный модулем импедансной спектроскопии FRA 32N. Спектры снимали при значении стационарного потенциала через 1 час после погружения образцов в исследуемые раствор, диапазон частот измерения составлял  $10^6 - 10^{-2}$  Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 10.

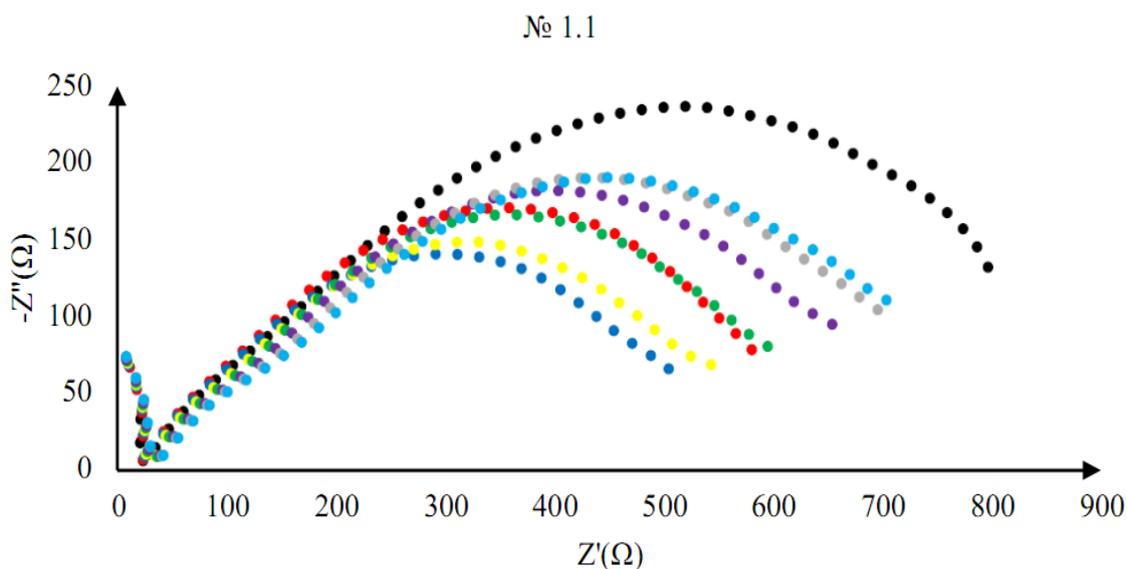
Импедансный, или, как его часто называют, емкостно-омический, метод [3, 4] заключается в измерении емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите, изменяющихся под воздействием коррозионной среды.

Метод основан на представлении, что металл с покрытием при погружении в электролит описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно, иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой – пассивное покрытие.

По мере увеличения несплошности покрытия и появления участков с прямой проводимостью электролит достигает поверхности

металла, и измеряемая емкость будет определяться суммой электрической и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты, а электрохимическая емкость сильно зависит от частоты и возрастает по величине под воздействием электролита NaCl. Сопротивление зависит от частоты переменного тока в том случае, когда покрытие обладает высокими изоляционными свойствами, что характерно для начального момента воздействия электролита на лакокрасочное покрытие и для покрытий с высокими защитными свойствами. Для покрытий с низкими защитными свойствами характерно отсутствие или малая зависимость сопротивления от частоты. Для примера на рисунке приведены импеданс спектры одного образца, полученные через каждый час выдержки в течении восьми часов. Спектры показывают возрастание изоляционных свойств покрытия за счет образования продуктов коррозии цинка.

Установлен механизм антикоррозионной защиты стали цинксодержащими красками на основе отходов горячего цинкования. Механизм защиты цинксодержащих покрытий стали на первом этапе связан с проявлением катодной защиты, на втором этапе образование продуктов коррозии цинка приводит к уплотнению покрытия, затягиванию трещин, раковин и появлению дополнительного барьерного эффекта. В случае глубоких повреждений поверхности осуществляется катодная защита стали от коррозии.



Полученные результаты позволили определить токи коррозии и рассчитать весовой и глубинный показатели коррозии в 3% растворе хлорида натрия. Цинксодержащие покрытия, полученные с

использованием этилсиликатного и акрилового полимера (весовой показатель коррозии  $K_m = 0,0758 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и глубинный  $\Pi = 0,093 \text{ мм}/\text{год}$ ), превосходят по этим показателям защитные свойства цинка на поверхности горячеоцинкованной стали.

Изучены антикоррозионные свойства цинксодержащих красок (отход горячего цинкования фракция 0 - 15 мкм) на основе эпоксидного и пентафталевого связующего, которые по защитным свойствам превосходят защитные свойства красок на акриловом связующем. Такие составы могут быть рекомендованы производителям грунтовок, красок.

При химическом цинковании некоторые участки сложных стальных деталей остаются без цинкового покрытия. Для достижения требуемого защитного эффекта такие участки деталей удобнее обрабатывать цинксодержащими красками методом гидравлического распыления.

Толщина слоя цинксодержащего покрытия стали не должна превышать

160 -200 мкм, так как при большой толщине покрытия возникающие внутренние напряжения приводят к растрескиванию и резкому ухудшению защитных свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. Т. 52, № 6. С. 1905–1914.
2. Liu В. и др. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd, 2012. Т. 76. С. 262–269.
3. K. Schaefer, A Miszczyk. Improvement of electrochemical action of zinc- rich paints by addition of nanoparticulate zinc // Corrosion Science. 66 (2013) 380 – 391.
4. G. Bierwagen, L. Hea, D. Tallman, Time-temperature effects in polymer coatings for corrosion protection as analyzed by EIS, Macromolecular Symposia, Special Issue: Quo Vadis – Coatings, Prog.

А. В. Егошина, Н.А. Колпакова, д.х.н., профессор  
<sup>1</sup> 660037, Россия, г. Красноярск,  
Транспортный проезд 1, ОАО Красцветмет  
<sup>2</sup> Томский политехнический университет, 634050, Россия,  
г. Томск, проспект Ленина 30

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ**

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) является одним из высокочувствительных и экспрессных методов анализа. В зарубежной литературе количество работ по определению родия и платины методом ИВ очень мало. Причиной этого служит сложность процессов электроокисления осадков этих металлов в рабочей области потенциалов графитового электрода (ГЭ). При определении ионов платины (IV, II) и родия (III) путем электровосстановления ионов этих металлов до металла с последующим электроокислением осадка возникают определенные трудности. Это связано с тем, что процесс электроокисления осадков платины и родия протекает при потенциалах больше 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Поляризационные кривые, которые зависят от концентрации ионов платины (IV, II) и родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадка проводить совместно с более электроотрицательным металлом в режиме «in-situ». Как правило, на поверхности электрода бинарные электролитические осадки из платины или родия и неблагородного металла представляют собой интерметаллические соединения (ИМС).

Целью данной работы было оценить возможность определения ионов платины (IV) или родия (III) по пикам селективного электроокисления свинца из бинарных электролитических осадков с платиной или родием.

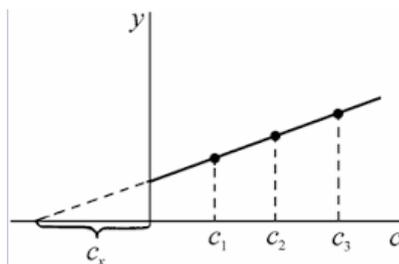
### *Экспериментальная часть*

Вольтамперометрические измерения проводились с использованием анализатора ТА – 4 (НПП «Томьаналит», г. Томск). Перемешивание анализируемого раствора осуществлялось за счет вибрации индикаторного электрода. Удаление кислорода из ячейки не осуществлялось. При работе применялась трехэлектродная система: индикаторный (рабочий) электрод – пропитанный парафином и полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ); электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные, заполненные 1 М раствором KCl.

Электрохимическая очистка проводилась путем поляризации рабочего электрода при потенциале 1,0 В в течение 60 секунд в 1 М растворе HCl (фоновый электролит). Все эксперименты по электроконцентрированию осадка свинец – родий и свинец – платина проводились в хлоридных средах (1 М HCl) в режиме недонапряжения (-1 В) для электроосаждения ионов свинца (II) и на предельном токе электроосаждения ионов ртути(II), платины (IV) и родия (III) и платины (IV).

#### *Результаты и их обсуждение*

Изучение анодных пиков селективного электроокисления неблагородного компонента из бинарных электролитических осадков свинец – родий и свинец – платина по критерию Семирана показало, что природа этих пиков адсорбционная. В этом случае калибровочная тока анодного пика от концентрации может представлять прямую, не проходящую через начало координат. Оценка содержания компонента в этом случае будет содержать систематическую погрешность. В этих случаях оценку содержания компонента метрологически правильнее проводить по калибровочной прямой, используя метод добавок.



**Рисунок 1. – Графический вариант метода добавок.**

Задача аналитика выбрать такую функцию ( $y$ ), изменение которой было бы пропорционально содержанию анализируемой пробы с добавками стандартного раствора. В качестве такой аналитической функции нами предлагается два способа: количество электричества, затраченного на селективное электроокисление неблагородного компонента из всех ИМС с родием ( $y = Q$ ) или ток (или площадь под пиком платины) электроокисления свинца из ИМС с платиной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22. – № 6. – P. 1933–1939.

Дорожко Е.В., Липских О.И., Короткова Е.И.  
(Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет г. Томск)

## **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИММУНОСЕНСОРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКОНЬЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКИХ ФАРМПРЕПАРАТОВ**

Контроль качества лекарственных препаратов (ЛП), содержащих антитела и антигены человека и животных, является обязательным и играет важную роль в системе национальной безопасности страны. В работе разработаны вольтамперометрические иммуносенсоры с использованием конъюгатов антивидовых антител, маркированных коллоидным серебром  $Ab@НЧАg$  для анализа ЛП, содержащих антитела и антигены. Введение маркеров на основе золы серебра имеют перед ферментными маркерами ряд преимуществ, такие как: получение НЧ предельно просто; связывание НЧ  $Ag$  с иммуноглобулинами производится щадящим сорбционным способом с минимальными потерями биологического материала; полученные конъюгаты с НЧ  $Ag$  стабильны в относительно широком диапазоне физико-химических условий; НЧ  $Ag$  в качестве маркеров более доступны, чем ферменты [1].

Предложено несколько форматов электрохимических иммуносенсоров. Для контроля качества ЛП «Иммуноглобулин против клещевого энцефалита» (ФГУП «НПО «Микроген») использовали золото-углеродсодержащий электрод (ООО «НПП «Томьаналит»), на поверхности которого был иммобилизован специфичный антиген по схеме непрямого неконкурентного твердофазного анализа антител (АО «Вектор-Бест»). После связывания  $Ab@НЧАg$  с поверхностью сенсора, сигнал от серебряной метки конъюгата регистрировали методом катодной инверсионной вольтамперометрии (КИВ) при следующих условиях: фоновый электролит – 0,1 М  $KNO_3$ , 0,1 М  $HNO_3$ , 0,01 М  $KCl$ ; диапазон потенциалов регистрации сигнала от  $-0,2$  В до  $+0,6$  В;  $v=0,1$  В/с,  $E_{нак} = -0,6$  В,  $t_{нак} = 60$  с [2]. Аналогичным способом было определено содержание антител против вируса гепатита А (ВГА) в контрольных модельных образцах сыворотки крови кроликов (АО «Вектор-Бест»). Другие виды электрохимических иммуносенсоров связаны с иммобилизацией биологического материала в лунках титровального планшета. Разработаны вольтамперометрические сенсоры по типу

непрямого неконкурентного «сэндвич» формата для определения антигена клещевого энцефалита и овальбумина в ЛП – вакцине [32]. Для увеличения чувствительности электрохимических сенсоров после связывания конъюгатов  $Ab@HCAg$ ,  $Ab@HCAu$  с антигеном биорецепторного слоя в лунки титровальной планшета вводили по 100 мкл 0,5% раствора  $AgNO_3$  и 1% раствор восстановителя – метола. Время восстановления серебра на НЧ Ag и Au конъюгатов составило 2 мин. После промывок лунок планшета от несвязанных компонентов, серебро растворяли смесью  $CH_3COOH:HNO_3$  (1:1) и переносили в электрохимическую ячейку. Вольтамперометрические условия регистрации сигнала серебра: рабочий электрод – графитовый дисковый электрод (диаметр 4 мм) (ООО «ЮМХ», г.Томск); фоновый электролит – 0,1 М  $KNO_3$ ; диапазон потенциалов регистрации сигнала от -0,2 В до +0,6 В;  $v=0,1$  В/с;  $E_{нак} = -0,6$  В;  $t_{нак}=60$  с.

Разработанные электрохимические иммуносенсоры могут являться альтернативой традиционно-используемому методу ИФА в диагностических лабораториях. Замена традиционно используемых в ИФА ферментных меток на коллоидное серебро в перспективе позволит значительно удешевить процедуру анализа биологических препаратов, а также упростить технологию хранения реагентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khristunova, Y., Korotkova, E., Kratochvil, B., Berek, J., Dorozhko, E., Vyskocil, V., Plotnikov E., Voronova O., Sidelnikov, V. Preparation and Investigation of Silver Nanoparticle-A ntibody Bioconjugates for Electrochemical Immunoassay of Tick-Borne Encephalitis // *Sensors*, 2019, V.19(9), P. 2103–2113. doi:10.3390/s19092103
2. Khristunova, E., Berek, J., Kratochvil, B., Dorozhko, E., Korotkova, E., Vyskocil, V., Electrochemical immunoassay for the detection of antibodies to tick-borne encephalitis virus by using various types of bioconjugates based on silver nanoparticles // *Bioelectrochemistry*, 2020. doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107576
3. Христунова Е.П., Дорошко Е.В., Короткова Е.И., Кратохвил Б. Исследование электрохимических свойств наночастиц серебра, конъюгированных с антителами к вирусу клещевого энцефалита, для разработки электрохимического иммуносенсора // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2020, Т. 63. № 4, С 28–33. doi: 10.6060/ivkkt.20206304.6160

Воробьёв А.С.<sup>1</sup>, Галашев А.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

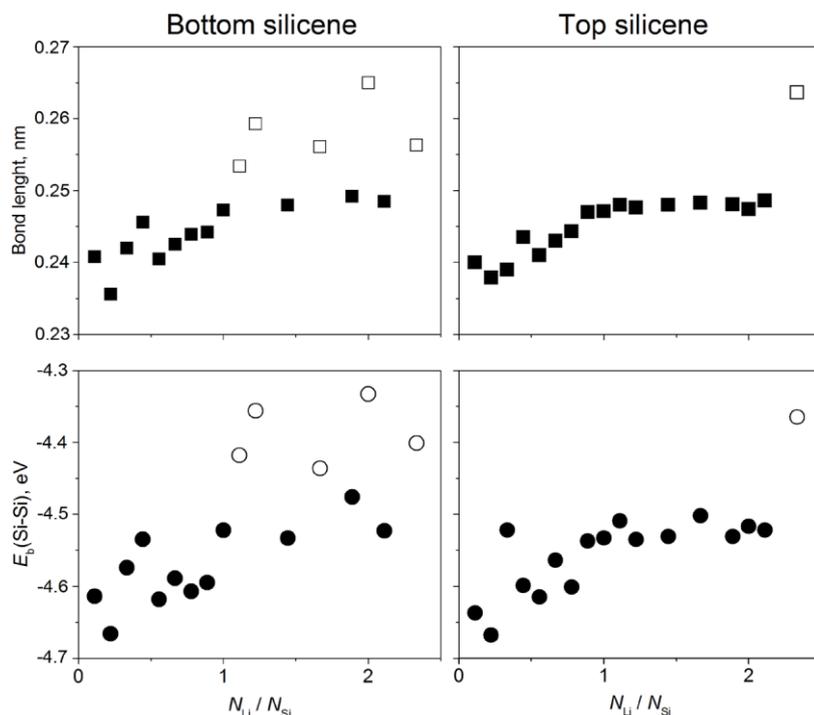
<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

## ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИЦЕНОВОГО АНОДА ДЛЯ ЛИТИЙ – ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Силицен рассматривается в качестве потенциального материала для анода литий-ионной батареи нового поколения. Настоящие расчёты выполнены с использованием программного пакета Siesta [1]. В работе проводилось исследование заполнения литием силицевого канала, образованного из двух параллельно расположенных силицевых листов с начальным зазором между ними 7.5 Å. Каждый силицевый лист моделировался на основе сверхячейки 3×3 (18 атомов кремния), с двумя подрешетками (нижней и верхней), отделенными друг от друга расстоянием 0.44 Å. Пространственный период трансляции в  $z$ -направлении составлял 35 Å. Отношение числа осажденных атомов лития к количеству атомов кремния составляло от 1.1(1) до 2.3(3). Геометрическая оптимизация с использованием обобщённого градиентного приближения в форме PBE [2] проводилась для всех рассматриваемых систем. Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 400 Ry. Зона Бриллюэна задавалась методом Монхорста-Пака [3] с использованием 10×10×1  $k$ -точек. После геометрической оптимизации полученные системы подвергались температурной стабилизации при 293K путем выполнения *ab initio* молекулярно-динамических расчетов с использованием термостата Нозе-Гувера [4]. Выполнялось 2000 временных шагов с длиной шага 1 фс. Полученные системы повторно подвергались геометрической оптимизации.

На рисунке 1 представлена зависимость средних длин связи Si-Si и относительных энергий связи кремния для нижнего и верхнего листа силицена в зависимости от соотношения лития к кремнию в системе. Открытыми квадратами и кружками в системе представлены данные полученные для систем содержащих дефектный силицевый лист. Видно, что при образовании дефекта в силицене происходит увеличение средней длины и относительной энергии связи. Причем, существует прямая зависимость между относительной энергией связи

и длинами связи в силиценовых листах. Относительная энергия связей для верхнего и нижнего листов силицена без адсорбции лития в канале равна  $-4.789$  эВ. Адсорбция атомов лития в канал приводит к увеличению средних длин и относительной энергии связей в листах силицена. Длины и энергии связи в бездефектном листе силицена имеют пределы роста примерно равные  $2.5 \text{ \AA}$  и  $-4.52$  эВ, соответственно, достигаемые при соотношении лития к кремнию  $\sim 1$ .



**Рисунок 1. – Средние длины и относительные энергии связи в верхнем и нижнем листах силицена в зависимости от соотношения атомов лития к атомам кремния, открытыми квадратами и кружками обозначены характеристики, полученные для дефектных листов силицена**

На рисунке 2 показано изменение величины зазора между силиценовыми листами  $\Delta Z$  от соотношения лития к кремнию в системе. Зная изменение расстояния между стенками канала можно рассчитать изменение объёма канала как:

$$\frac{V_N}{V_4} = \frac{S\Delta Z(N)}{S\Delta Z(4)} = \frac{\Delta Z(N)}{\Delta Z(4)} \quad (1)$$

где  $V_N$  и  $V_4$  – объём силицевого канала содержащего  $N$  и 4 атома лития соответственно,  $S$  – площадь сверхрешётки  $3 \times 3$  силицена, а  $\Delta Z(N)$  и  $\Delta Z(4)$  – расстояние между листами силицена при адсорбции  $N$

и 4 атомов лития, соответственно. Изменение соотношения лития к кремнию в канале от 0.1(1) до 1, т.е. при сохранении бездефектного канала, приводит к увеличению объёма канала на 97%. Максимальное полученное заполнение канала 2.3(3) приводит к увеличению объёма канала на 278 %.

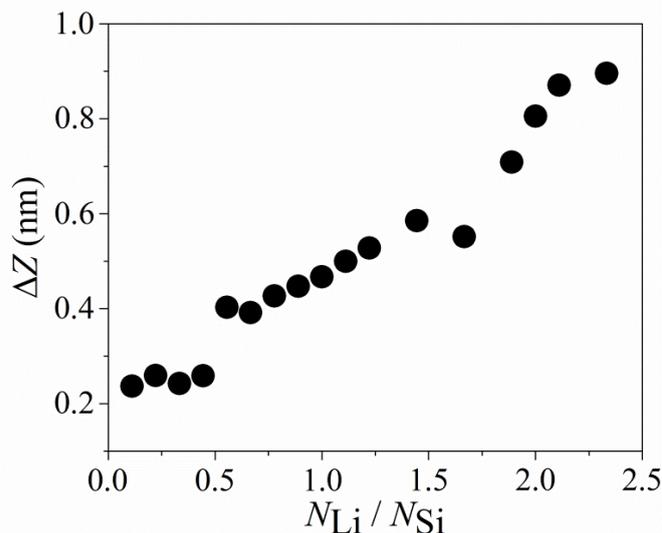


Рисунок 2 – Зависимость зазора между стенками силицевого канала от соотношения атомов лития к атомам кремния в системе

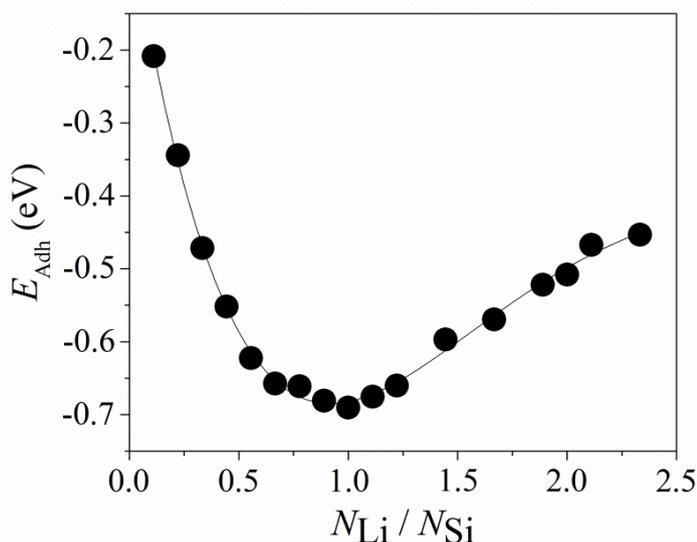
На рисунке 3 представлена зависимости энергии адгезии от соотношения атомов лития к кремнию. Видно, что энергия адгезии минимальна при соотношении лития к кремнию в канале равном 1. При дальнейшем заполнении канала происходит постепенное увеличение данной энергии, связанное с увеличением взаимодействия между атомами лития. Удельная гравиметрическая ёмкость системы рассчитывалась как:

$$C_{TS} = \frac{xF}{M} \quad (2)$$

где  $x$  – количество взаимодействующих электронов,  $F$  – число Фарадея,  $M$  – молярная масса системы.

Можно выделить три соотношения количества лития к кремнию в системе: 1) ~1 (954.3 мАч/г), 2) 2.3 (2223.5 мАч/г), 3) ~3.4 (3244.6 мАч/г). Так первое значение определяется таким заполнением канала, при котором не происходит образования дефектов в силицевых листах. Второе соотношение достигается при максимальном заполнении канала литием. Третье значение соответствует нулевому значению энергии адгезии, полученному путём

аппроксимации зависимости, представленной на рисунке 3, полиномом 4 степени.



**Рисунок 3. – Зависимость энергии адгезии между силицином и литием от соотношения атомов лития к атомам кремния**

Таким образом, в рамках компьютерного эксперимента проведена оценка гравиметрической ёмкости анода, сконструированного на базе свободно стоящих листов силицена. Полученная емкость электрода в 2.5 раза выше теоретической емкости графитового анода. Силицен можно рассматривать как перспективный материал анода для высокомоощных литий-ионных батарей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. 2002. 14(11) p. 2745-2779
2. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77 p. 3865–3868
3. H.J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations // Acta Phys. Rev. B. 1976, 13 p. 5188.

УДК 544:778.4

И.О. Григорьева, А.Д. Калистратова,  
Д.М. Геймадинова, А.Ф. Дресвянников  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», РФ, г. Казань)

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С ОБРАЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ**

Магнитные материалы на основе оксидных соединений железа (оксиды, оксигидроксиды, ферриты) используются в системах записи и хранения информации, в постоянных магнитах, системах магнитного охлаждения [1], биосенсорах, магнитных жидкостях, катализаторах [2], в качестве поглощающего материала в различных СВЧ-устройствах и системах электромагнитного экранирования [3]. Оксиды железа востребованы в технологиях восстановления окружающей среды в качестве эффективных сорбентов в разделительных процессах и агентов для очистки воды [4]. В медицине магнитные частицы широко применяют в качестве контрастного агента для МРТ, при локальной гипертермии опухолей, а также при адресной доставке биологически активных и лекарственных веществ и генов [5].

Для получения подобных материалов используются различные методы, преимущественно химические. В данном исследовании предлагается электрохимический подход, отличающийся простотой аппаратного оформления, экологичностью, возможностью управления ходом процесса синтеза и, как следствие, возможностью получения продуктов высокой чистоты, постоянного химического состава и с заданными характеристиками: форма, морфология, диапазон размеров частиц.

В настоящей работе исследовано электрохимическое окисление железа (99,0%) в водных солевых растворах, получены хорошо закристаллизованные оксидные системы в процессе последующей термообработки осадка.

Электролиз (постоянный ток) проводили в однокомпонентных и бинарных растворах на основе хлорида и нитрата бария и стронция и гравиметрическим способом определяли интенсивность растворения железа. За скорость окисления металла принималась потеря его массы в единицу времени, отнесенная к единице рабочей поверхности анода (табл. 1). В растворах хлоридов (табл. 1, опыты 1-6) растворение железа происходит достаточно интенсивно с образованием взвеси бурого или болотного цвета. После фильтрации, промывания и сушки осадков

получены порошки коричневого цвета, в составе которых выявлено значительное содержание бария или стронция, железа.

В растворах нитратов (табл.1, опыты 7-8) окисление железа либо совсем не протекает (нитрат бария), либо очень незначительно (нитрат стронция), что свидетельствует о пассивации поверхности анода за счет образования оксидной пленки.

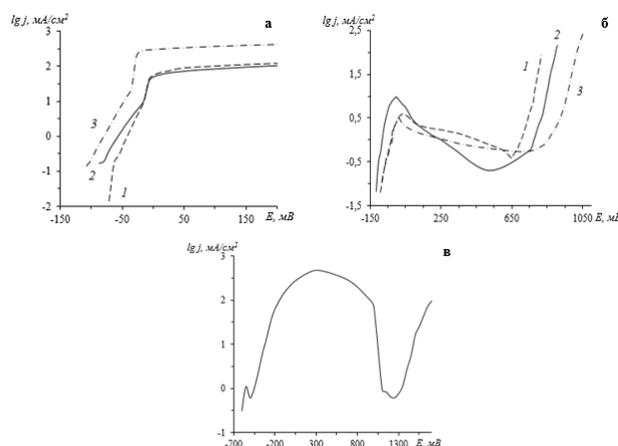
Таблица 1/ – Скорость окисления железа

№ п/п	Состав раствора	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	убыль анода, г	скорость окисления, мг/см <sup>2</sup> ·ч	масса осадка, г
1	0.5 М BaCl <sub>2</sub>	100	0,493	164	0,810
2	0.5 М BaCl <sub>2</sub>	150	0,759	178	1,316
3	0.5 М BaCl <sub>2</sub>	200	0,945	189	1,599
4	0.5 М SrCl <sub>2</sub>	100	1,017	203	0,720
5	0.5 М SrCl <sub>2</sub>	150	0,650	134	1,010
6	0.5 М SrCl <sub>2</sub>	200	0,810	140	0,670
7	0.5 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	200	0	0	0
8	0.5MSr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	0,002	0,4	0
9	0.5 М BaCl <sub>2</sub> +0.5 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	0,600	158	1,467
10	0.2 М BaCl <sub>2</sub> +0.6 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	0,726	145	1,140
11	0.1 М BaCl <sub>2</sub> +0.4 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	0,712	142	1,935
12	0.05 М BaCl <sub>2</sub> +0.25 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	0,874	162	1,450
13	0.05 М BaCl <sub>2</sub> +0.5 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	0,894	166	1,550
14	0.05 М BaCl <sub>2</sub> +0.5 М Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	200	1,538	192	2,857
15	0.05 М SrCl <sub>2</sub> +0.5 М Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	1,036	207	1,575
16	0.05M SrCl <sub>2</sub> +0.5MSr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	200	1,604	146	7,404

При анодном растворении железа в однокомпонентных растворах (рис.1а,б) наблюдаются относительно невысокие значения потенциала коррозии, от (-100) до (-130) мВ. Рост концентрации хлорид-ионов приводит к увеличению плотности тока и скорости растворения железа (рис.1а). Поляризационные кривые в нитратных

растворах (рис.1б) имеют вид, характерный для пассивирующихся металлов; четко выражены области активного растворения с максимумом анодного тока, пассивного состояния и выделения кислорода. Значения тока в области активного растворения не превышают  $10 \text{ мА/см}^2$ ; максимум тока находится в области потенциалов от нуля до 30 мВ.

В бинарном электролите анодная кривая также имеет типичную для пассивирующихся металлов форму (рис.1в) с четкой областью пассивности протяженностью 450-500 мВ. Однако за счет активации поверхности анода хлорид-ионами максимум тока увеличивается в 50-150 раз; при этом он значительно растянут по ширине, от -200 до 1000 мВ, и смещен в область положительных значений потенциалов.



**Рисунок 1. – Анодные потенциодинамические (1 мВ/с) поляризационные кривые железа: а –  $\text{BaCl}_2$ ; б –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (концентрация раствора, моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5); в – 0.05M  $\text{BaCl}_2$  + 0.5M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**

При электролизе в бинарных растворах (табл.1, опыты 9-16) растворение железа начинается не сразу, а после 5-10 минут процесса. Изменение соотношения компонентов слабо влияет на интенсивность окисления металла.

На химический и фазовый состав осадков влияют условия электролиза и последующей термообработки. Так, после электролиза в растворе  $0.05\text{M BaCl}_2 + 0.25\text{M Ba}(\text{NO}_3)_2$  (табл.2, опыт 1) и сушки ( $60^\circ\text{C}$ ) формируется преимущественно магнетит (71 %) и гетит (21 %). После высокотемпературной обработки в составе осадка доминирует фаза гематита (77 %) и формируется моноферрит бария (13 %).

При высушивании осадка, полученного электролизом в растворе 0.05M BaCl<sub>2</sub>+0.5M Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (табл.2, опыт 2), в его составе присутствуют фазы сложного гидроксида железа со структурой гетита (54 %), витерита (21 %), нитрида железа, магнетита и гематита. Высокотемпературная обработка приводит к упорядочиванию структуры и формированию гексаферрита бария (74 %) и моноферрита бария (17 %).

В составе осадков после электролиза в растворах 0.5M SrCl<sub>2</sub> и 0.05M SrCl<sub>2</sub>+0,5M Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (табл.2, опыты 3-4) присутствует преимущественно фаза магнетита (69 и 86 %, соответственно). В результате высокотемпературной обработки доминирует фаза гематита.

Таблица 2–Условия электролиза и фазовый состав продуктов

Состав электролита	j, mA/cm <sup>2</sup>	t, мин	Результаты рентгенофазового анализа послетермообработки,% масс.	
			60°C	1100°C
0.05 M BaCl <sub>2</sub> + 0.25 M Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	200	120	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 71.0 α-FeOOH – 21.0 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 8.0	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 77.0 BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 13.0 α-Fe – 6.0 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 4.0
0.05M BaCl <sub>2</sub> + 0.5M Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	60	Fe <sub>0.96</sub> O <sub>0.88</sub> (OH) <sub>1.12</sub> – 54.0 BaCO <sub>3</sub> – 21.0 Fe <sub>4</sub> N – 15.0 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 5.0 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5.0	Ba <sub>0.87</sub> Fe <sub>11.08</sub> O <sub>17.15</sub> – 74.0 BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 17.0 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5.0 α-Fe – 3.0 Fe <sub>3</sub> N – 1.0
0.5 M SrCl <sub>2</sub>	150	120	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 69.0 α-FeOOH – 31.0	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 86.0 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 6.0 α-Fe – 8.0
0.05 M SrCl <sub>2</sub> + 0.5 M Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	200	120	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 86.0 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4.0 неидентифицированная фаза – 10.0	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 80.0 α-Fe – 7.0 неидентифицированная фаза – 13.0

Полученные данные свидетельствуют о возможности управления составом продуктов электрохимического окисления железа путем изменения параметров электролиза и условий термообработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shull, R.D. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles /R.D. Shull // IEEE Trans. Mag. 1993. Vol.29. P. 2614-2615.
2. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков// Успехи химии. 2005. Т.74, № 6. С. 539-574.
3. Ghasemi, A. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites / A.Ghasemi, A.Hossienpour, A.Morisako, X.Liu, A.Ashrafizadeh // Mater. Des.2008. Vol. 29,No1.P.112-117.
4. Ambastha, R.D. Water purification using magnetic assistance: A review / R.D. Ambastha, M. Silanpaa // J. Hasar. Mater. 2010. Vol. 180. P. 38-49.
5. Binns,C. Medical Applications of Magnetic Nanoparticles /C.Binns// Frontiers of Nanoscience. 2014. Vol. 6. P. 217

УДК 621.357.7; 544.653.23; 544.654.2

А.М. Гиро, в.н.с., канд. физ.-мат. наук  
(БГУИР, г. Минск)

## **ПРОГРАММНО АППАРАТНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС СИНТЕЗИРУЮЩИЙ ИМПУЛЬСЫ СТАБИЛЬНОГО ТОКА ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Электрохимическое заполнение металлом монтажных отверстий с высоким аспектным числом в промежуточной кремниевой пластине является одной из ключевых операций при создании TSV технологии (технология создания сквозных межсоединений через кремниевую подложку) используемой в производстве 2,5D-микросборок, содержащих несколько кристаллов [1].

Электрохимическое осаждение металлов на постоянном токе не позволяет производить равномерное по глубине заполнение монтажных отверстий. Концентрация солей осаждаемого металла в электролите в глубине отверстия обедняется и происходит первоочередное зарастивание отверстий в областях близких к поверхности подложки. В глубине отверстий покрытие не осаждается. Для изменения условий массопереноса, процесс заполнения отверстий ведется в условиях нестационарного электролиза с использованием импульсных токов. В паузах или стадиях реверса происходит выравнивание концентрации электролита в отверстиях и некоторое подтравливание осажденного металла в приповерхностных областях, что позволяет осаждать металл более равномерно по глубине отверстия [2].

Наиболее изученными в настоящее время являются процессы, использующие импульсные токи прямоугольной и синусоидальной формы. Большой интерес представляет изучение влияния других форм импульсов тока на процессы массопереноса и равномерность осаждаемого покрытия по глубине отверстия. Для реализации такой технологии разработан программно аппаратный технологический комплекс, показанный на рисунке 1.

Для синтеза формы управляющих импульсов использован принцип кусочно-линейной аппроксимации, когда исходная нелинейная форма заменяется ломаной линией с конечным числом прямолинейных отрезков. С этой целью в окне управляющей программы задается таблица, в которой указываются координаты

точек перегиба по осям «время – амплитуда напряжения», либо «время – амплитуда тока».

Сформированные управляющей программой данные передаются в память микропроцессора программно аппаратного комплекса по каналу USB и хранятся в дальнейшем в энергонезависимой памяти. Микропроцессор формирует цифровые коды, позволяющие реализовать линейное изменение управляющего напряжения между соседними временными точками при помощи двух быстродействующих цифроаналоговых преобразователей (ЦАП): один для управления каналом стабилизации тока, второй – каналом стабилизации напряжения.

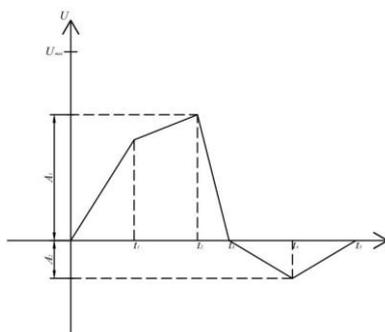


**Рисунок 1. – Программно аппаратный технологический комплекс синтезирующий импульсы стабильного тока произвольной формы для процессов нестационарного электролиза**

При необходимости синтезировать в одной последовательности импульсы, амплитуда которых сильно различается (например, в 50 - 100 раз) возникают проблемы обеспечения точности синтеза формы импульса, имеющего меньшую амплитуду. Поясним это примером синтеза формы последовательности импульсов, показанной на рисунке 2. На этом рисунке  $U_{MAX}$  – максимальная амплитуда импульса, которая определяется опорным напряжением, поданным на соответствующий вывод цифроаналогового преобразователя.  $A1$  – максимальное напряжение первого импульса,  $A2$  – амплитуда второго импульса. Пусть  $A1=U_{MAX}/2$ , а  $A2=A1/100$ . В этом случае

использование 12-разрядных ЦАП позволяет осуществить дискретизацию аналогового напряжения  $U_{\text{MAX}}$  при помощи 4096 уровней, напряжения A1 – при помощи 2048 уровней, а напряжения A2 – при помощи всего лишь 20 уровней.

Для решения этой проблемы введены дополнительные ЦАП, формирующие опорные напряжения для ЦАП, осуществляющих формирование линейного изменения управляющего напряжения. Опорное напряжение, генерируемое ими, выбирается равным амплитуде соответствующего импульса, что позволяет аппроксимировать форму последнего максимальным количеством уровней.



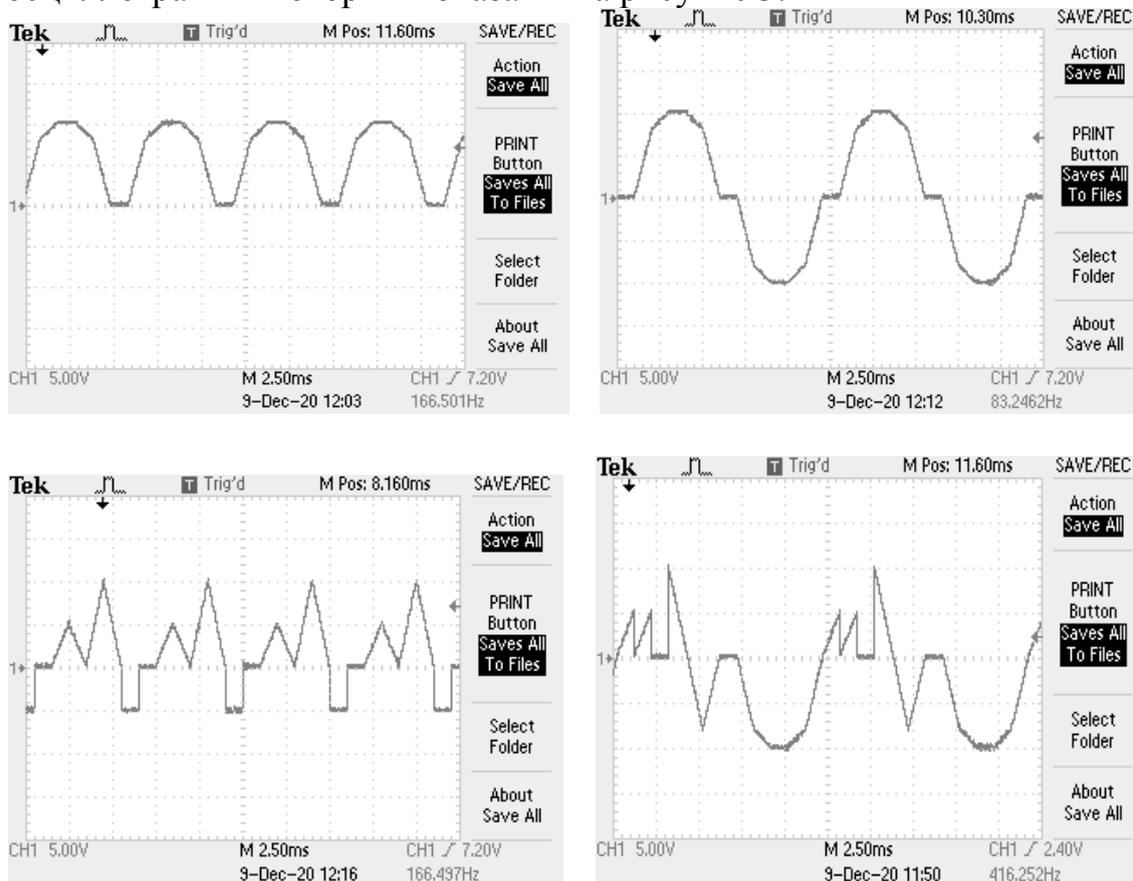
**Рисунок 2. – Последовательность импульсов**

Программно аппаратный комплекс обеспечивает следующие характеристики:

- питание - сеть переменного тока 230 В, 50 Гц;
- режимы работы – гальваностатический, потенциостатический;
- программирование и управление режимами источника питания производится от компьютера IBM PC через порт USB;
- в автономном режиме программно аппаратный комплекс работает под управлением одной из десяти программ, хранящихся в энергонезависимой памяти;
- выходной ток (напряжение) – последовательности импульсов стабилизированного тока (напряжения) произвольной формы с длительностью импульсов и промежутков между ними от одной миллисекунды и более;
- амплитуда выходного тока -  $\pm 5$  А;
- амплитуда выходного напряжения -  $\pm 10$  В; нестабильность мгновенного значения тока (напряжения) – не более  $\pm 1\%$ ;
- входные и выходные цепи источника импульсного тока гальванически изолированы от сети и от корпуса;

- обеспечена защита от короткого замыкания и перегрева.

Для демонстрации возможностей программно аппаратного комплекса были синтезированы различные формы импульсов тока, осциллограммы которых показаны на рисунке 3.



**Рисунок 3. - Осциллограммы синтезированных управляющих импульсов различной формы, демонстрирующие возможности программно аппаратного комплекса**

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Makoto Motoyoshi Through-Silicon Via (TSV) / Proceedings of the IEEE. – 2009. - Vol. 97. - No. 1. – pp. 43 – 48.

2 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.

УДК 621.793

С.Г. Дерибо, канд.техн.наук;  
С.А.Лещенко, канд.техн.наук;  
В.П.Гомозов, канд.техн.наук;  
Т.В.Школьникова, канд.техн.наук  
(НТУ «ХПИ», г.Харьков, Украина)

## **ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО- ЦИНК В ПОЛИЛИГАНДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ЦИТРАТНО-АММИАКАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Одним из наиболее распространенных защитно-функциональных покрытий сплавами является сплав олово-цинк. Такое покрытие, нанесенное на железо, является анодным относительно основы и обеспечивает ее электрохимическую защиту.

Известно [1], что покрытия, содержащие 20–30 % цинка, обладают лучшими защитными свойствами. Также они имеют высокую твердость, хорошо полируются и легко паяются, причем блеск и способность к пайке сохраняются продолжительное время.

Однако наиболее часто применяемые для получения сплава олово-цинк электролиты из-за наличия цианистых соединений являются токсичными и эксплуатируются преимущественно при повышенных температурах (60–70 °С).

Разработка и усовершенствование электролитов, не содержащих токсичных веществ и работающих без подогрева и перемешивания, является актуальной задачей. Цитратно-аммиакатные электролиты для нанесения сплава олово-цинк обладают именно такими достоинствами.

Цель исследования – определение оптимального состава электролита и условий электролиза для получения качественного, блестящего оловянно-цинкового покрытия.

**Методика исследований.** Влияние состава электролита и режима электролиза на состав покрытия, выход по току сплава и свойства катодных осадков изучали в растворе, содержащем  $ZnO$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_3C_6H_5O_7$ , а также неионогенную поверхностно-активную добавку – неонол [2].

Исследование проводили в стеклянной ячейке (объем электролита 100 мл) по трехэлектродной схеме с использованием в качестве электрода сравнения насыщенного хлорсеребряного электрода. Значения потенциалов пересчитывали относительно водородного электро-

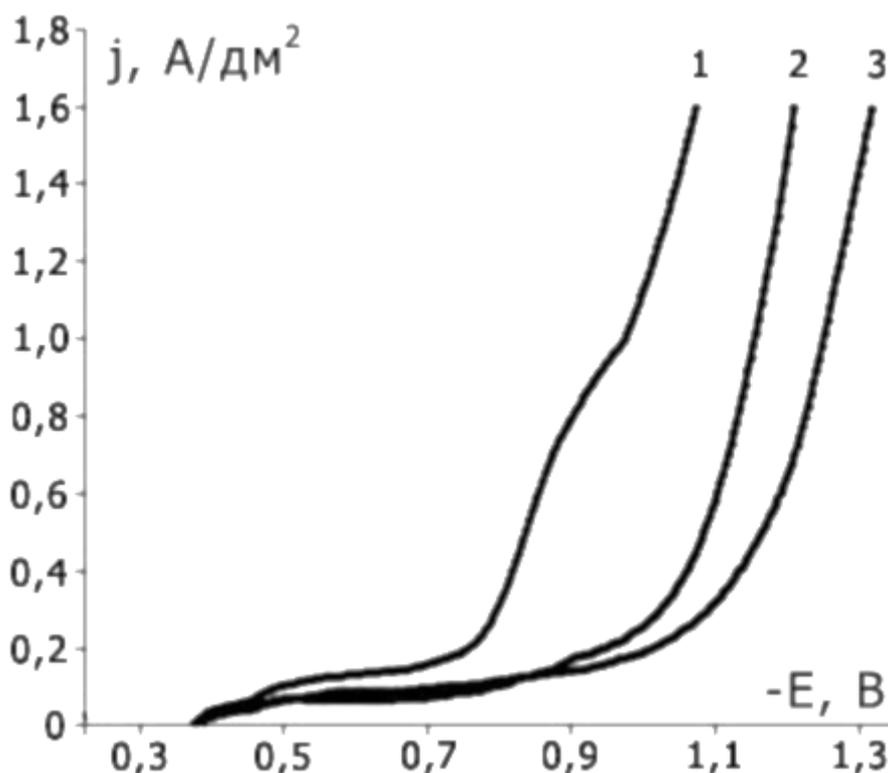
да. В качестве вспомогательного электрода применялся платиновый электрод. Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме. Поляризацию рабочего электрода осуществляли от потенциостата Р-45Х. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Результаты исследований и их обсуждение.

Объектом исследования является цитратно-аммиакатный электролит для осаждения сплава Sn–Zn со столярным клеем и неололом в качестве ПАВ. Разряд металлов на катоде осуществляется в соответствии с реакциями:



Поляризационные исследования показали, что катодная поляризация в комплексных электролитах с ПАВ имеет электрохимическую природу, а адсорбция ПАВ приводит к торможению электрохимической реакции (рис.1).



**Рисунок 1.** – Поляризационные зависимости катодного восстановления сплава Sn-Zn в растворе: 1 – без ПАВ; 2 – с добавкой клея столярного (1 г/дм<sup>3</sup>); 3 – с добавкой неолола (1 г/дм<sup>3</sup>).

В начале кривой 1 при плотности тока около  $0,15 \text{ А/дм}^2$  наблюдается небольшая волна, вероятно свидетельствующая о восстановлении простых гидратированных ионов  $\text{Sn}^{2+}$ . При более отрицательных потенциалах ход кривой плавно переходит в экспоненциальную зависимость, характерную для электрохимического перенапряжения. Качество покрытия, полученного из электролита 1 (без ПАВ), неудовлетворительное: осадки имеют темный цвет, порошкообразную структуру, плохую адгезию.

В присутствии столярного клея (рис. 1., кривая 2) наблюдается торможение катодного процесса, кривая смещается в электроотрицательную область. Введение в электролит неонола еще больше тормозит катодный процесс (рис. 1, кривая 3) и подавляет восстановление ионов  $\text{Sn}^{2+}$ , о чем свидетельствует отсутствие волны в начале кривой.

Следует отметить, что в присутствии столярного клея покрытия осаждаются светло-серого цвета, хорошо сцепленные с основой, но имеющие грубую структуру. Добавка неонола к электролиту улучшает мелкокристалличность покрытия.

В присутствии ПАВ выход по току (ВТ) в исследуемом диапазоне плотностей тока не превышает 82 %. Это объясняется торможением процесса, вызванным адсорбцией ПАВ на поверхности катода. Для проникновения ионов металлов сквозь плотный адсорбированный слой необходима повышенная энергия активации, поэтому процесс протекает при значительном смещении потенциала в электроотрицательную сторону. Благодаря ПАВ покрытие осаждается мелкозернистым, но снижается катодный выход по току.

Для определения оптимального режима электролиза исследовалось влияние плотности тока в интервале  $1\text{--}4 \text{ А/дм}^2$  на выход по току сплава ВТ.

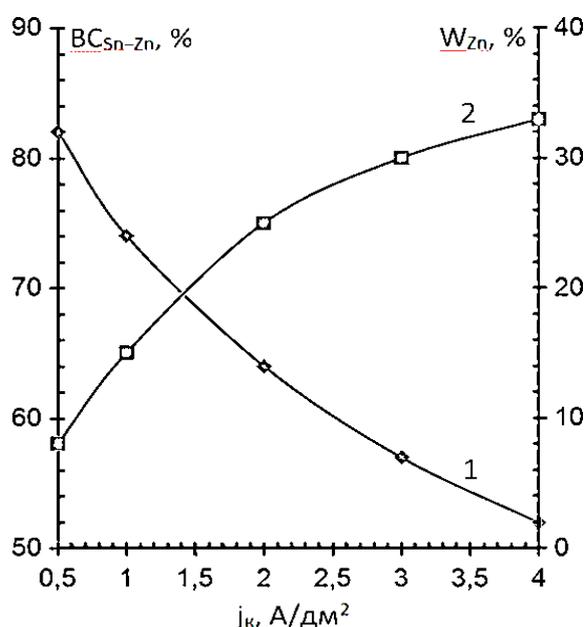
Рост плотности тока приводит к увеличению поляризации и способствует формированию мелкокристаллических осадков, поэтому высокие плотности тока желательны и для увеличения производительности, и для улучшения структуры покрытия.

В исследуемом электролите с ростом плотности тока от  $0,5 \text{ А/дм}^2$  до  $4 \text{ А/дм}^2$  выход по току снижается с 82 до 52 % (рис.2, кривая 1). Поэтому, для обеспечения высокого выхода по току желательно, чтобы катодная плотность тока была не высокой.

Также исследовалось влияние плотностей тока на процентное содержание металлов в сплаве. С ростом плотности тока содержание

олова в сплаве уменьшается, соответственно содержание цинка в сплаве возрастает с 20 до 48 %.

Анализ зависимостей, представленных на рис.2, позволяет установить оптимальный режим электролиза с целью получения сплава заданного состава – 20 % Zn и 80 % Sn. Установлено, что качественные покрытия заданного состава осаждаются в интервале плотностей тока 1–1,5 А/дм<sup>2</sup>. Дальнейшее повышение катодной плотности тока приводит к увеличению содержания олова в сплаве, резкому уменьшению катодного выхода по току сплава и ухудшению качества покрытий.



**Рисунок 2 – Зависимость катодного выхода по току (кривая 1) и содержания цинка в сплаве олово-цинк (кривая 2) от катодной плотности тока**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Г. Я., Артеменко В. М. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. по-сібник. Харків: НТУ «ХПІ». 2009.– 148 с.

2. Патент UA 140166 U МПК C25D 3/60. Дерібо С.Г., Гомозов В.П., Тульський Г.Г. Електроліт для осадження покриттів із сплаву олово-цинк / Заявка: u201907276, 01.07.2019, опубл. 10.02.2020 Бюл. №3.

3. Якименко Г.Я., Артеменко В.М.. Технічна електрохімія. Ч. 3., Гальванічні виробництва: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного.– Харків: НТУ «ХПІ», 2006.– 272 с.

УДК 544.654.2

А.Ф. Дресвянников, проф., д-р хим. наук,  
А.Н. Ахметова, канд. техн. наук,  
До Тхи Тху Хоа, магистрант  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

## **ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К КОРРОЗИИ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУБИНДИВИДОВ**

При защите пассивирующихся металлов от коррозии в агрессивных средах применяется метод катодного легирования, впервые предложенный в 1948 году Н.Д. Томашовым и получивший подтверждение и развитие в работах Стерна, Фишера, Цвикера, Грина, Шлейхера, Рюдигера и др., объектами которых являлись нержавеющие стали, титан, его сплавы и прочие пассивирующиеся металлы. Суть метода заключается в повышении эффективности катодных процессов в пассивирующихся системах, в результате чего потенциал системы смещается в сторону положительных значений, при этом она переходит в пассивное состояние. В качестве катодных легирующих добавок применяют небольшие количества (0,1-0,5%) палладия, платины, рутения и других металлов с относительно высоким электрохимическим потенциалом [1].

В патентной литературе описаны и другие методы защиты пассивирующихся металлов от коррозии путем легирования малой площади поверхности (не более 1%) металлами семейства платины. Поверхностное легирование осуществляется разными способами, среди которых – облучение поверхности ионами металлов, обладающих высокой энергией, либо с помощью сварки, либо нанесением локальных покрытий из газовой фазы. Все эти методы энергозатратны и предполагают использование специализированного уникального оборудования, что препятствует широкому применению подобных подходов.

В связи с этим задачей настоящего исследования является разработка простого и надежного способа поверхностного легирования, который заключается в осаждении наноразмерных точечных покрытий из благородных металлов, например, палладия. Функция палладия заключается в снижении перенапряжения выделения водорода до значений, соизмеримых с таковыми на чистом

палладии, и тем самым, смещению потенциала всей системы в область пассивации стали [2]. По данным ряда авторов [3] на защищаемом металле образуется слой пассивирующегося оксида, самопроизвольно регенирующийся при его повреждении. Кроме того, атомы палладия способны выполнять функцию донора электронов в полупроводниковом пассивирующемся оксиде, образующемся на поверхности металла в коррозионной среде.

Поверхностное легирование может быть реализовано путем использования явления дофазового выделения металла (*underpotential deposition* – UPD) на подложке из другого металла, в данном случае, пассивирующегося.

В качестве пассивирующегося металла использовали высоколегированную хромоникелевую сталь марки 12X18H10T. Электрохимические исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ - ИМЗ, вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод. Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата ИРС – Про и персонального компьютера. В качестве рабочей среды использовали 0,1 М раствор хлорида натрия с введением в него хлорида палладия в количествах, не превышающих сотые доли процента. Для контроля динамики процесса фиксировали изменение потенциала исследуемого электрода во времени. После обработки в указанном режиме, образцы тестировали на предмет оценки коррозионных свойств посредством поляризационных измерений в растворе 0,1 М NaCl.

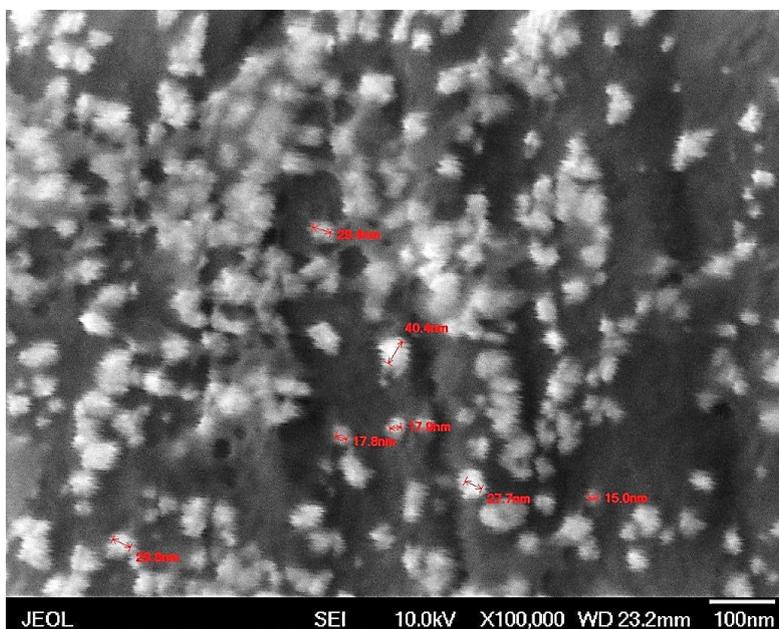
Морфологию поверхности исследуемых образцов, элементный состав поверхности и приповерхностных слоёв, распределение элементов по глубине определяли методами растровой электронной микроскопии, Оже-электронная спектроскопии с использованием Оже-микронда JAMP-9500F (JEOL) в соответствии с методикой ASTM E 827 08.

Поляризация слабыми токами применена исходя из фактов протекания локальных процессов на поверхности пассивирующегося металла, приводящих к появлению локальных субмикроскопических очагов растворения, сопровождаемых флуктуациями потенциала, максимум которых обусловлен появлением фаз нулевой размерности, представляющих собой группы атомов металла, сконцентрировавшихся вокруг микроскопических дефектов (изломов, поверхностных дислокаций).

Анализ хронопотенциограмм, полученных в процессе поляризации, показал, что при повышении частоты с соблюдением названных условий имеет место смещение среднего тренда зависимости  $E-t$  в сторону более положительных значений. Это косвенно свидетельствует об изменении поверхностного слоя и, в частности, о формировании поверхностных структур, обеспечивающих повышение устойчивости поверхности металла к коррозии. Наложение переменной составляющей тока, по нашему мнению, способствует вытравливанию поверхностных примесей или нивелированию потенциала поверхности в полупериод, максимум значений тока которого наиболее отрицателен, а также – локальному осаждению благородного металла в противоположный полупериод.

Установлено, что образцы, поляризованные при плотности тока  $1 \text{ мкА/см}^2$ , имеют потенциал коррозии в хлоридсодержащем растворе, равный  $-15 \text{ мВ}$ , что почти на  $150 \text{ мВ}$  положительнее значения, полученного на образцах – свидетелях, не подвергавшихся электрохимической обработке.

Исследуемые образцы были аттестованы методами электронной микроскопии и Оже - спектрометрии. На рисунке 1 представлено микроизображение поверхности образца, подвергнутого электрохимической обработке током плотностью  $1 \text{ мкА/см}^2$ .



**Рисунок 1. – Микроизображение поверхности стали 12X18H10Т, подвергнутого в растворе  $0,1 \text{ М NaCl} + 0,01 \text{ М PdCl}_2$  электрохимической поляризации током, характеризуемым малой плотностью.**

Таким образом, на основании результатов экспериментального исследования можно констатировать следующее:

-разработан способ поверхностного легирования нержавеющей сталей, основанный на использовании режимов, характеризующихся током плотностью порядка  $1 \text{ мкА/см}^2$ , реализуемых в хлоридсодержащих средах в присутствии иона благородного металла ( $\text{Pd}^{2+}$ ).

-показано, что облагораживание поверхности стали 12Х18Н10Т обусловлено присутствием субиндивидов новой фазы (Pd) с размерами порядка 5-80 нм, имеющих сглаженную форму, наибольшее скопление которых наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности (царапины).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер с болг./ Перевод Нейковского С.И.; под редакцией и с предисл. Н.И. Исаева. – М.: Мира, 1982. – 520 с.

2. Томашов Н.Д., Ташлыков И.С., Жильцова О.А., Чернова Г.П., Гусева М.И., Владимиров Б.Г. Коррозионное поведение поверхностных слоев сплава Ti - Pd, полученного путем полиэнергетической имплантации ионов  $\text{Pd}^+$  в титан // Защита металлов. – 1987. – Том 23, №5. С.791-795.

3. J. Tanga, Zh. Zhanga, Y. Wanga, P. Ju, Y. Tang, Yu Zuo. Corrosion resistance mechanism of palladium film-plated stainless steel in boiling  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution / Corrosion Science 135 (2018), pp.222–232.

Дурдубаева Р.М.<sup>1</sup>, Бекназаров Х.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Каракалпакский государственный университет им. Бердаха

<sup>2</sup>Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ОЛИГОМЕРНОГО ИНГИБИТОРА PSK-1

Органические ингибиторы коррозии являются, как правило, веществами смешанного действия: они замедляют и катодную, и анодную реакции коррозионного процесса [1,2].

Как правило, катионоактивные ингибиторы коррозии замедляют активное анодное растворение, т.е. эффективны в области электродных потенциалов, отрицательнее критического потенциала пассивации, или тормозят катодные реакции. [3,4].

Целью данной статьи является исследование фосфорсодержащего олигомера как ингибитора коррозии углеродистой стали в агрессивном растворе (1М HCl). Влияние фосфорсодержащего олигомера на основе фосфор (V)-хлорида с циануровой кислотой (PSK-1) при различных концентрациях оценивали с использованием потенциодинамической поляризации.

В эксперименте были испытаны образцы углеродистой стали следующего химического состава (массовые %): 0,19 углерода, 0,075 марганца, 0,055 фосфора, 0,625 железа, 0,047 серы и 0,008 других. Использованный раствор (1М HCl) исследовали на основе 37%-ой HCl с использованием разбавления бидистиллированной водой. Реализован диапазон концентраций от 100 мг/л до 500 мг/л, а поверхность используемой углеродистой стали составляет 1 см<sup>2</sup>. Структура исследуемого фосфорсодержащего олигомерного ингибитора PSK-1 представлена на схеме 1.

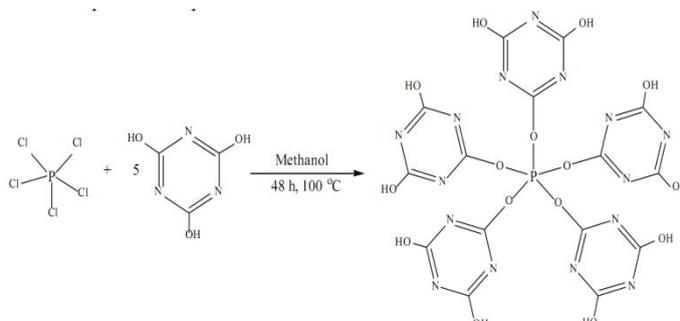


Схема 1. Синтез фосфорсодержащего олигомера PSK-1.

Устройство для электрохимических измерений состоит из трех электродных ячеек, а именно противоэлектрода (платина), электрода сравнения (Ag/AgCl) и рабочего электрода (углеродистая сталь) соответственно. Электрохимическое измерение подключено к аппарату СП-200 с амплитудой сигнала (10 мВ) [5].

Графики Тафеля были составлены для более глубокого понимания кинетики реакций катодной и анодной коррозии. Графики потенциодинамической поляризации образца углеродистой стали в агрессивном растворе (1М HCl) без ингибитора и с различными концентрациями фосфорсодержащего олигомера после 30 минут погружения при 298 К показаны на рис. 1. Соответствующие переменные электрохимической коррозии, такие как плотность тока коррозии ( $i_{\text{corr}}$ ), потенциал коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ), эффективность ингибирования ( $\eta_{\text{Тафель}}$  (%)), катодная ( $\beta_c$ ) и анодная ( $\beta_a$ ) постоянные Тафеля определяются по наклону Тафеля и показаны в таблице 1. Известно, что электрохимическая реакция углеродистой стали в 1М растворе HCl без ингибитора - это катодные реакции, связанные с протонным восстановлением (уравнение 1) и реакцией анодного растворения железа (уравнение 2). Эффективность ингибирования коррозии ( $\eta_{\text{тафель}}$  (%)) рассчитывалась по формуле 3.

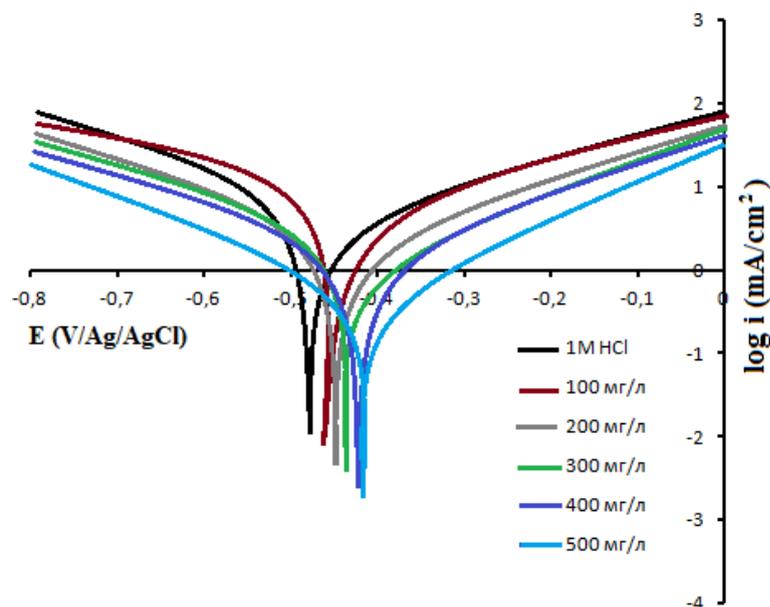


$$\eta_{\text{Тафель}} (\%) = (1 - i_{\text{inh}}/i_0) \times 100 \quad (3)$$

где  $i_0$  и  $i_{\text{inh}}$  - плотность тока коррозии не ингибированная и плотность тока коррозии, подавляемая различными концентрациями PSK-1, соответственно.

Таблица 1 Различные поляризационные параметры для углеродистой стали не ингибируются и не ингибируются различными концентрациями PSK-1 при 298 К.

Ингибитор	Концентрация, мг/л	- $E_{\text{corr}}$ (мВ)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^{-2}$ )	Наклоны Тафеля (мВ дек <sup>-1</sup> )		$\eta(\%)$
				- $\beta_c$	$\beta_a$	
Без ингибитора (1М HCl)	0	439,7	397,3	193,1	94	-
PSK-1	100	451,7	83,1	68,7	59,2	79,08
	200	412,1	41,5	57,9	41,1	89,55
	300	423,3	31,7	60,3	44,9	92,02
	400	416,2	23,1	69	41,3	94,18
	500	21,4 <sup>4</sup>	2,3 <sup>2</sup>	69, <sup>4</sup>	42, <sup>9</sup>	7,76



**Рисунок 1. – Поляризационные кривые углеродистой стали в 1М HCl, не ингибированные и ингибированные различными концентрациями PSK-1 при 298 К.**

Электрохимические параметры могут быть рассчитаны на основе графиков Тафеля [3]. Плотности тока катодной и анодной коррозии значительно уменьшились с увеличением концентрации PSK-1 в 1М HCl, что указывает на то, что фосфорсодержащий олигомерный ингибитор может также влиять на катодные и анодные реакции (уравнения 1 и 2). Как показано в таблице 1, плотности тока коррозии указывают на значительное уменьшение с увеличением концентрации PSK-1. В результате предполагается, что повышение PSK-1 сводит к минимуму растворение железа. Смещение потенциала коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ) оценивали согласно формуле 4, значения  $E_{\text{corr}}$  незначительны или равны нулю. Кроме того, вероятность коррозии вызвана геометрическим препятствием на поверхности углеродистой стали при использовании фосфорсодержащего олигомера. Если значения  $E_{\text{corr}}$  ниже 85 мВ, ингибитор можно рассматривать как ингибитор смешанного типа [4]. В случае, когда значение  $E_{\text{corr}}$  было отрицательным ниже -85 мВ, фосфорсодержащий олигомер можно отнести к типу катодного ингибитора, тогда как положительное значение выше +85 мВ можно было бы предположить как тип анодного ингибитора [4]. В этой статье значение  $E_{\text{corr}}$  полимера составляло -451,7 мВ, поэтому он классифицирован как ингибитор смешанного типа. Добавление фосфорсодержащего олигомера PSK-1 к 1М раствору HCl существенно повлияло на наклон катодной ветви,

снижение плотности тока коррозии катодной ветви может указывать на то, что механизм образования водорода был изменен за счет адсорбции PSK-1 на поверхности металла.

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}} - E_0 \quad (4)$$

где  $E_0$  и  $E_{\text{inh}}$  означают, что потенциал коррозии не ингибируется и потенциал коррозии ингибируется различными концентрациями PSK-1, соответственно.

Таким образом, эффективность ингибирования коррозии фосфорсодержащего олигомера (PSK-1) на углеродистой стали была исследована в агрессивном растворе с использованием потенциодинамической поляризации. Поляризационные параметры при 500 мг/л фосфорсодержащего олигомера PSK-1 в 1М HCl имеют значительно более высокую эффективность ингибирования, равную 97,76% соответственно, а также эффективность ингибирования фосфорсодержащего олигомера PSK-1 возрастает с увеличением концентрации ингибитора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нуриллов З.И., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Исследование ингибирование коррозии стали 20 в 1М растворах  $H_2SO_4$ , исследованных методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2019. No 2(59). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6947>
2. Hsissou R, Benassaoui H, Benhiba F, Hajjaji N, Elharfi A. Application of a new tri functional epoxy prepolymer: triglycidyl Ether Etylen of Bisphenol A (TGEEBA) in the coating of E24 steel in NaCl 3.5%. J. Chem. Tech. Metall 2017;52:431–8.
3. Mohagheghi A, Arefinia R. Corrosion inhibition of carbon steel by dipotassium hydrogen phosphate in alkaline solutions with low chloride contamination. Constr Build Mater 2018;187:760–72.
4. Киёмов Ш.Н. Джалилов А.Т. Бекназаров Х.С. Нарзуллаев А.Х. Ражабова М.Ф. Ингибиторы коррозии АИК-1 и АИК-2 в агрессивных средах // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2019.
5. Нарзуллаев А.Х. Сирожиддинов И.Л. Мухсинова Н.Э. Бекназаров Х.С. Синтез и использование новых типов ингибиторов коррозии на основе кортональдегида // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 2(83).

К.А. Иваничкина<sup>1,2</sup>, А.Е. Галашев<sup>1,2</sup> А.В. Исаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения  
Российской Академии Наук, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого  
Президента Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург

## **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ КРЕМНИЯ НА СЕРЕБРЯНОЙ И ГРАФИТОВОЙ ПОДЛОЖКАХ**

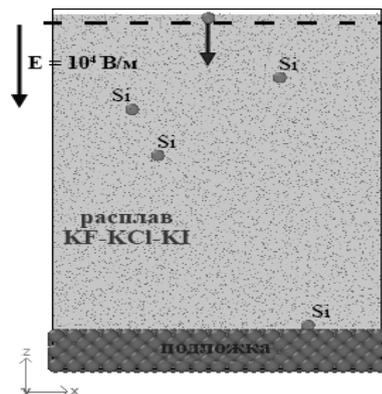
Солнечная энергия занимает ведущее место среди возобновляемых источников энергии, т.к. имеет огромный потенциал доступности и применения. В настоящее время производство кремниевых фотоэлементов является одной из самых дорогостоящих операций. Получение солнечного кремния требует потребления большого количества энергии из-за высокой температуры кристаллизации кремния и проведения сложной обработки этого материала [1]. Однако чистый кремний может быть получен и при низких температурах в жидких расплавленных солях [2, 3].

Получение покрытий путем электролитического осаждения из расплава является перспективным методом синтеза новых материалов. Интерес к данному методу привлекают такие факторы как относительно низкие температуры электролиза, возможность получения покрытий в бескислородной среде расплава, состав и свойства покрытия могут варьироваться в зависимости от состава расплава и ориентации подложки, на которую производится осаждение [4]. В связи с этим, важно иметь представление о начальных стадиях процесса формирования покрытий, получаемых электролитическим осаждением из расплава.

В настоящей работе была разработана молекулярно-динамическая модель, описывающая процесс формирования тонкой пленки кремния на двух типах подложек. Разработанная модель имитирует начальную стадию осаждения кремния из расплава KF-KCl-KI на металлическую подложку (представленную поверхностью Ag(001)) и неметаллическую подложку (представленную поверхностью графита). Общий вид такой системы представлен на рисунке 1.

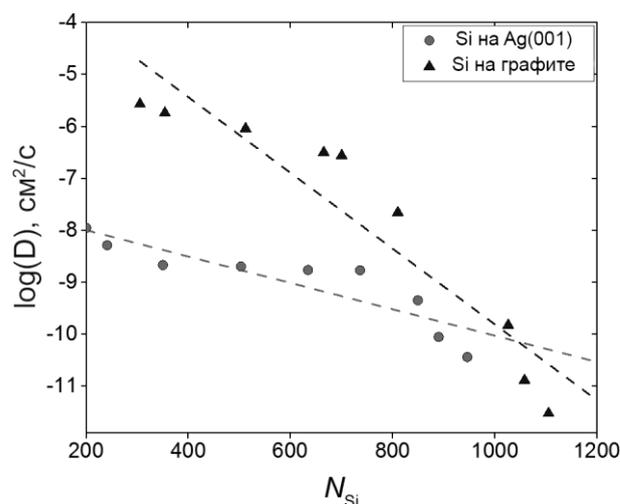
В результате было выявлено, что различие в материале подложки оказывает влияние на поверхностную диффузию кремния и, как

следствие, ведет к формированию разных двумерных структур на серебряной и графитовой подложках (рис. 2). Мы использовали упрощенную модель электроосаждения в расплавленной соли для получения пленок кремния одноатомной толщины. Моделирование показало возможность регулирования толщины получаемой пленки, т.к. процесс осаждения проходит преимущественно послойно, особенно при использовании серебряной подложки.

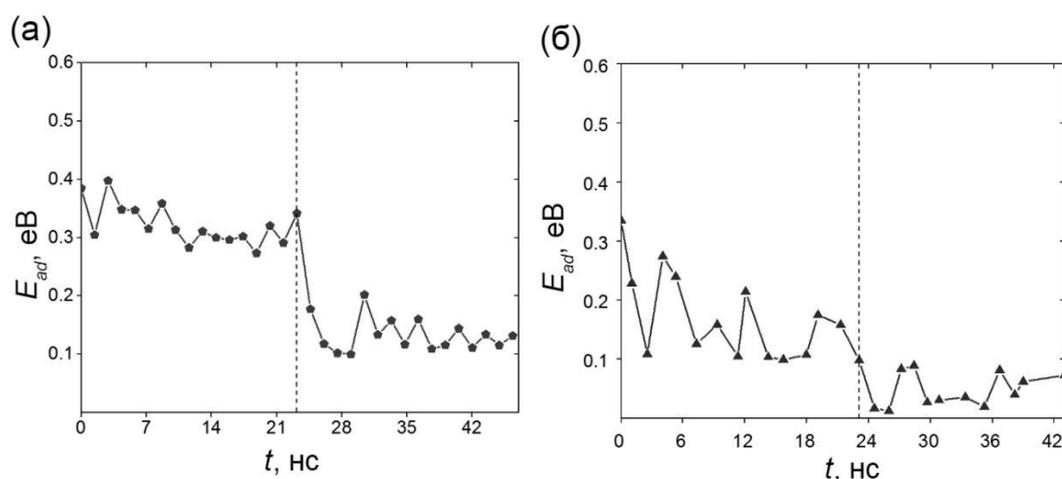


**Рисунок 1. – Общий вид исходной системы после формирования границы «расплав-подложка» в момент времени  $t = 1$  ns. Размеры системы: 7.7 x 7.7 x 11.7 нм.**

Была установлена корреляция между поверхностной диффузией кремния и величиной энергии адгезии кремниевого покрытия к материалам подложки (Рис. 3). Более низкое значение этой величины в случае графитовой подложки способствует появлению более высокой подвижности атомов кремния на графите. Различие в сцеплении пленки кремния с подложкой может оказывать влияние на процесс формирования кластеров на поверхности: на металлической подложке было обнаружено несколько центров роста кремниевой пленки, в то время как на графите наблюдался один активный центр роста. Высокая подвижность атомов Si на поверхности графита приводит к быстрому образованию пленки при осаждении кремния из расплава.



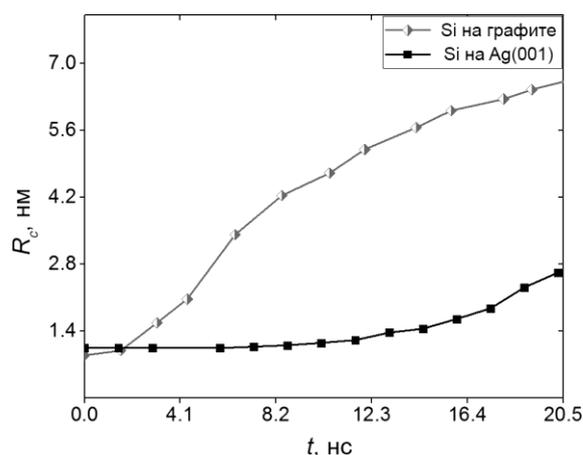
**Рисунок 2. – Поверхностная диффузия атомов кремния на серебряной и графитовой поверхностях, пунктирными линиями показана линейная аппроксимация этих зависимостей.**



**Рисунок 3. – Изменение энергии адгезии Si/Ag (а) и Si/C (б) в процессе осаждения кремния. Штрихпунктирная линия отделяет стадии роста пленки Si: левое поле – Si присутствует на подложках в форме отдельных кластеров; правое поле – подложка покрыта сплошной плёнкой; переход с левого поля на правое выражается в скачкообразном снижении энергии адгезии  $E_{ad}$ .**

Динамика роста кремниевых кластеров оценивалась на основе отслеживания среднего размера Si кластеров ( $R_c$ ), образующихся на подложке. На рисунке 4 показано изменение среднего радиуса образовавшихся кластеров во времени. Как можно видеть, характер

этой зависимости в случае использования серебряной и графитовой подложек существенно различен. В то время, как на поверхности металла наблюдается медленное, постепенное увеличение размера кластеров кремния, для графитовой подложки происходит быстрое увеличение размера, растущего Si кластера с постепенным снижением скорости роста во времени. Одной из причин различия в динамике роста кластеров кремния на различных поверхностях является неодинаковый характер поверхностной диффузии атомов кремния на подложках различных типов.



**Рисунок 4. – Средний радиус кластеров кремния, образующихся на поверхности серебра и графита, в зависимости от времени.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L.C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, L. Redorici, Silicon solar cells: toward the efficiency limits // *Advances in Physics: X*, 2019, Vol. 4. P. 1548305.
2. W. Xiao, D. Wang, The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts // *Chemical Society Reviews*, 2014, Vol. 43, P. 3215-3228.
3. K. Yasuda, K. Maeda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: optimization of electrolysis conditions at 923 K // *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, Vol. 163. P. D95–D99.
4. J. Ustarroz, X. Ke, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, New Insights into the Early Stages of Nanoparticle Electrodeposition // *The Journal of Physical C*, 2012, Vol. 116. P. 2322-2329.

УДК 543.55

О.В.Кислова, доц., канд.биол.наук  
(КНУТД, Киев, Украина)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАТОРА АКТИВНОСТИ АЛКОГОЛЬДЕГИДРОГЕНАЗЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СТАБИЛИЗАТОРА ФЕРМЕНТА ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ**

Перспективным направлением развития электрохимических методов анализа является разработка и применение ферментативных биосенсоров. Главный компонент этих электронных аналитических устройств - биологический материал, который избирательно реагирует с исследуемым веществом. В результате этого взаимодействия генерируется электрический сигнал, пропорциональный концентрации аналита [1].

Принцип действия большинства электрохимических биосенсоров основан на окислительно-восстановительных реакциях ферментативного катализа, которые сопровождаются высвобождением или поглощением электронов. В этом случае субстрат или продукт ферментативной реакции может окисляться или восстанавливаться на электроде [2].

Биосенсоры позволяют быстро получать информацию о количестве различных веществ с высокой точностью. С их помощью можно контролировать качество технологических процессов и состояние окружающей среды, повышать точность медицинских анализов, оценивать состав пищевых продуктов. Основными преимуществами электрохимических биосенсоров являются высокая чувствительность и специфичность, широкий линейный диапазон измерений, простота использования, невысокая стоимость [1,2].

Среди большого числа ферментов широкое применение в аналитических методах исследования получили НАД<sup>+</sup> - зависимые дегидрогеназы [1,2]. Электрохимический биосенсор на основе алкогольдегидрогеназы (АДГ, алкоголь : НАД<sup>+</sup> - оксидоредуктаза, КФ 1.1.1.1) используют для определения концентрации этанола. Биологическая роль АДГ состоит в катализе процесса окисления спиртов с образованием альдегидов или кетонов с использованием в качестве кофактора реакции никотинамидадениндинуклеотида (НАД<sup>+</sup>) [3].

При создании биосенсоров большое значение уделяется сохранению активности фермента в ходе его иммобилизации на поверхности электрода. Так, для успешной иммобилизации необходимо стабилизировать фермент и защитить функциональные группы его активного центра от ковалентного связывания с носителем и инактивации фермента. Для этого можно использовать обратимые ингибиторы ферментов. Основной целью данной работы было изучение влияния нового потенциального модификатора – замещенного бензамида - на активность АДГ.

Активность АДГ определяли спектрофотометрическим методом на приборе "Beckman DU-6" (США) при длине волны 340 нм при насыщающих концентрациях этанола или  $\text{НАД}^+$  и выражали в нмоль  $\text{НАДН} / (\text{мг белка} \cdot \text{мин})$  [4]. 2,4-дихлор-5-метилбензамид был синтезирован в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев. Для исследований использовали его раствор в диметилацетамиде в концентрациях 25-100 мкМ.

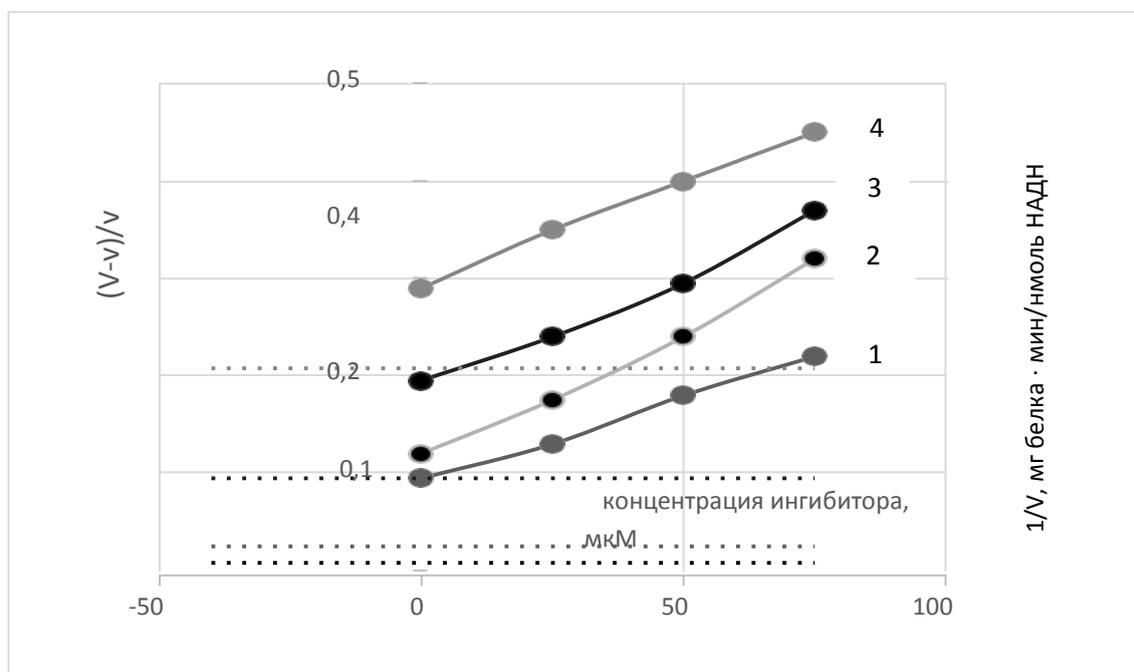
С точки зрения ферментативной кинетики реакция окисления спиртов является двухсубстратной (спирт и  $\text{НАД}^+$ ) и протекает по упорядоченному механизму [3]. Присоединение  $\text{НАД}^+$  приводит к изменению конформации фермента и способствует дальнейшему связыванию спирта. Использование обратимых ингибиторов активности АДГ дает возможность изменить кинетику ферментативной реакции и позволяет на некоторое время стабилизировать его структуру и минимизировать побочные реакции. В отличие от необратимых ингибиторов ферментов после полного удаления обратимых ингибиторов наблюдается образование эффективных фермент-субстратных комплексов и восстановление активности фермента.

Среди ряда исследованных производных амидов бензойной кислоты был обнаружен эффективный обратимый ингибитор активности АДГ - 2,4-дихлор-5-метилбензамид. Соединение уменьшало скорость реакции окисления этанола на 60%. Исследуемый амид обратимо взаимодействовал с ферментом, что подтверждалось стабилизацией активности АДГ в процессе преинкубации фермента с ингибитором после установления равновесия. В результате такого взаимодействия возникают нековалентные связи между модификатором и ферментом или фермент- субстратным комплексом. После удаления ингибитора фермент полностью восстанавливал свою активность.

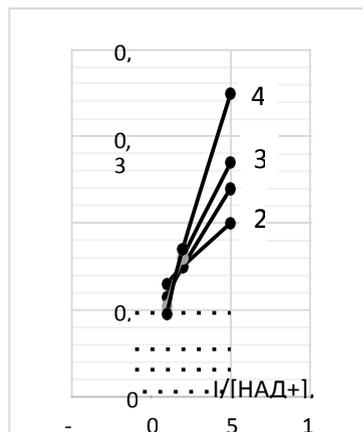
Влияние замещенного бензамида на скорость ферментативной реакции определяли при постоянной концентрации одного из субстратов и переменных концентрациях другого.

Для углубленного анализа механизма взаимодействия фермента с ингибитором при насыщающих концентрациях НАД<sup>+</sup> использовали графический метод Yoshino и Murakami [5] (рис.1). Графики зависимости относительной скорости ферментативной реакции от концентрации ингибитора при низких значениях концентрации спирта 1 мМ и 2 мМ проявляют неконкурентный характер с мнимой константой ингибирования 35 мкМ (прямые 1 и 2 на рис.1). Присоединение неконкурентного ингибитора изменяет конформацию молекулы фермента, нарушая взаимодействие субстрата с активным центром, что приводит к снижению скорости ферментативной реакции.

При повышении концентрации спирта характер ингибирования изменялся на бесконкурентный (прямые 3 и 4 на рис.1). С увеличением концентрации субстрата наблюдается рост концентрации фермент-субстратного комплекса, а также усиливается связывание ингибитора с ним.



**Рисунок 1 - Зависимость скорости АДГ реакции от концентрации 2,4- дихлор-5-метилбензамид при концентрациях этанола 1, 2, 4, 8 мМ для прямых 1-4 соответственно при насыщающих концентрациях НАД<sup>+</sup> по методу Yoshino - Murakami.**



**Рисунок 2 - Зависимость скорости АДГ реакции от концентрации НАД<sup>+</sup> в присутствии 2,4-дихлор-5-метилбензамид в концентрациях 0, 12,5, 25, 50 мкм для прямых 1-4 соответственно при насыщающих концентрациях этанола по методу Lineweaver - Burk.**

При насыщающих концентрациях этанола и изменении концентрации НАД<sup>+</sup> наблюдалось псевдоингибирование (рис.2). Такой тип ингибирования характерен для сложных многосубстратных реакций. При этом ингибитор взаимодействует с ферментом на участке, который не является активным центром. Он может связываться или с ферментом, или фермент-субстратным комплексом, образуя неактивный комплекс, и нарушает взаимодействие субстрата с активным центром фермента.

**Выводы.** Определение концентрации спиртов с помощью биосенсоров основано на биоэлектроокислении этанола НАД<sup>+</sup> - зависимой алкогольдегидрогеназой. Одной из проблем при разработке данного типа биосенсоров является потеря каталитической активности фермента в процессе иммобилизации и нестабильность активного комплекса АДГ- НАД<sup>+</sup> на поверхности электрода.

Исследованный замещенный бензамид является обратимым ингибитором активности АДГ и уменьшает скорость реакции окисления этанола на 60%. Удаление ингибитора приводит к восстановлению активности фермента. Проведенные кинетические исследования показали, что ингибитор связывается преимущественно с фермент - субстратным комплексом и в условиях *in vitro* стабилизирует его. Дальнейшие исследования будут связаны с изучением влияния 2,4-дихлор-5-метилбензамида на активность АДГ в процессе

иммобилизации в качестве компонента электродной массы для электрохимического биосенсора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuswandi B, Ahmad M. Recent progress in alcohol biosensors // Alcohol. – 2014. – 18;2(1). – P. 1-8.
2. Salimi F., Negahdary M., Mazaheri G., Akbari-Dastjerdi H., Ghanbari-kakavandi Y., Javadi S. A novel alcohol biosensor based on alcohol dehydrogenase and modified electrode with ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – V. 7, 3. – P. 7225 – 7234.
3. Plapp B. V. Conformational changes and catalysis by alcohol dehydrogenase. // Arch. Biochem. Biophys. – 2010. – V. 493. – P. 3–12.
4. Walker JRL. Spectrophotometric determination of enzyme activity: alcohol dehydrogenase (ADH) // Biochemical Education. – 1992. – V. 20, Issue 1. – P. 42-43.
5. Yoshino M., Murakami K. A graphical method for determining inhibition constants // J. of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, – 2009. – V.24. 6. – P. 1288–1290.

УДК 666.189.242+661.872.22-13-12

М. Ю. Конон<sup>1</sup>, Т. В. Антропова<sup>1</sup>, Т. Г. Костырева<sup>1</sup>, Н. А. Золотов<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>-ИХС РАН, <sup>2</sup> ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург, Россия)

## **ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКЛОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**

Выщелачивание двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол с двухкаркасной ликвационной структурой лежит в основе получения так называемых пористых стекол (ПС) [1]. ПС находят широкое применение в качестве полупроницаемых мембран для разделения жидких смесей методом обратного осмоса, сорбентов для хроматографии, носителей катализаторов, противовирусных фильтров, матриц для иммобилизации ферментов и т.д. Также ПС являются перспективными базовыми матрицами для изготовления композиционных материалов (КМ) с заданными свойствами путем заполнения порового пространства различными допантами [1]. В настоящее время ведутся исследования по модификации уже существующих ПС различными способами с целью придания им новых функциональных свойств. Одним из таких способов является введение различных оксидов в шихту на стадии варки исходных НБС стекол. В частности, было установлено, что добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  придает получаемым отожженным стеклам магнитные свойства ввиду формирования кристаллической фазы магнетита на стадии отжига и термообработки [2]. Последующее выщелачивание таких двухфазных стекол позволяет получить ПС с магнитными свойствами [2]. Данные ПС пригодны для создания КМ со свойствами мультиферроиков, которые являются перспективными материалами для микроэлектроники [2]. Также было установлено, что введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в состав НБС стекла приводит к изменению электроповерхностных характеристик ПС, что открывает новые перспективы использования высококремнеземных железосодержащих ПС в различных современных мембранных и сорбционных технологиях [3].

Для успешного синтеза и последующего применения новых ПС необходимо иметь сведения о закономерностях выщелачивания двухфазных стекол в растворах минеральных кислот. Настоящая работа посвящена изучению особенностей химической проработки стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в водном 3М растворе  $\text{HCl}$  при кипячении.

Стекла были синтезированы методом варки из шихты при температуре  $1500^\circ\text{C}$  с последующим отжигом для снятия внутренних

остаточных напряжений согласно процедуре, подробно изложенной в [2]. Далее стекла были термообработаны при 550°C в течение 96-144 ч для инициации процесса фазового разделения. С учетом очерченной нами ранее области ликвации для разреза 70 мол. % SiO<sub>2</sub> [4], для изучения химической устойчивости были выбраны составы стекол, содержащие 5, 6 и 8 мол. % Na<sub>2</sub>O и от 2 до 10 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающие двухкаркасной ликвационной структурой, необходимой для синтеза сквозных ПС. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами 10×10×1 мм<sup>3</sup> в водном 3М растворе HCl при кипячении. В ходе кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов (с использованием химико-аналитических методик, приведенных в [2]). О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов ( $Q_{\text{exp}}$ ), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла ( $S_0$ ) за определенное время. Значения ( $Q_{\text{exp}}/S_0$ ) сопоставляли с теоретически возможным выходом ( $Q_{\text{calc}}/S_0$ ), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % (мольной доли) и его плотности [2]. Параметры порового пространства: пористость стекол ( $W$ , %), объем пор ( $V$ , см<sup>3</sup>/г), площадь удельной поверхности ( $S_{\text{уд.}}$ , м<sup>2</sup>/г) и средний диаметр пор ( $D_{\text{ср}}$ , нм) определяли по методикам, описанным в [2].

Исследование химической устойчивости стекол выбранных составов показало, что все стекла, содержание 5 и 6 мол. % Na<sub>2</sub>O пригодны для получения из них ПС со сквозной пористостью ~40%. Переход железа в выщелачивающий раствор для всех стекол замедляется при достижении концентрации введенного в стекла Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6 мол. %. Для стекол, лежащих в разрезе 8 мол. % Na<sub>2</sub>O при достижении концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 мол. % характерно прекращение экстракции компонентов нестойкой натриевообратной фазы, такие стекла непригодны для сквозной проработки. Лишь выщелачивание стекол составов этого разреза по оксиду натрия, содержащих менее 6 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к получению ПС. При этом, синтезированные ПС содержат Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лишь в виде примесей (сотые доли процента). В стеклах с меньшим содержанием Na<sub>2</sub>O оксид железа содержится в ПС в значительном количестве (в том числе, в виде кристаллической фазы магнетита) при наличии его в двухфазном стекле более 6 мол. %. Таким образом, все стекла выбранных составов можно разделить на 3 категории: непригодные к сквозному выщелачиванию, пригодные к травлению с получением железосодержащих ПС, и пригодные к получению ПС без железа.

Все выбранные стекла имеют ликвационную структуру с взаимопроникающими фазами, что является необходимым условием для получения ПС. Следовательно, различия в закономерностях извлечения компонентов Na, B, и Fe в выщелачивающий раствор при близкой морфологии сосуществующих фаз обусловлены химическим строением стекла. На основании большого количества экспериментальных данных по исследованию НБС стекол методом ЯМР Юном, Бреем и Деллом (Yun, Bray, Dell) была предложена модель химического строения таких стекол в зависимости от состава [5]. Эта модель опирается на молярные соотношения  $R=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  и  $K=[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ . Применимость модели ограничена значением  $K \leq 8$ . Согласно этой модели химическое строение стекла определяется четырьмя областями, включающими следующие химические группы:

(1)  $R < 1/2$ :  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ , где тройная система ведет себя так же, как бинарная щелочно-боратная система; (2)  $1/2 \leq R \leq (1/2 + K/16)$ :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (диборат натрия) +  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  («ридмерджнерит») +  $\text{SiO}_2$ ; (3)  $(1/2 + K/16) \leq R \leq (1/2 + K/4)$ :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ; (4)  $(1/2 + K/4) \leq R \leq (2 + K)$ :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (пироборат натрия) +  $2.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (метасиликат натрия). Данная модель подвергалась критике и уточнению разными авторами, в частности, в силу того, что она учитывает только боратную подсетку, а образование тетракоординированных атомов бора в данбуритоподобных звеньях  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  не учитывается. Тем не менее, имея в виду отсутствие диаграммы состояния пятикомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$  и невозможности проведения исследования железосодержащих стекол

методом ЯМР, модель Юна-Брея-Делла может быть использована в качестве предварительной стартовой оценки особенностей химического строения наших стекол.

Для выбранных составов стекол были оценены соотношения  $R$  и  $K$ , на основании которых были определены области существования различных химических группировок. Было установлено, что резкое замедление и дальнейшая остановка извлечения компонентов нестойкой фазы в выщелачивающий раствор в составах, содержащих 8 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и больше 6 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , происходит при переходе из области (1) в область (2). Согласно [5] в области (2) происходит формирование группировок ридмерджнерита и данбурита, имеющих, по-видимому, большую химическую устойчивость.

Также следует отметить, что в двухфазных стеклах группы (2) по данным Мессбауэровской спектроскопии трехвалентное железо

присутствует в тетраэдрической координации по кислороду, а, следовательно, формирует тетраэдрические комплексы, которые могут связываться с кремнекислородными тетраэдрами. В стеклах, лежащих в разрезе 6 мол. % оксида натрия и принадлежащих к структурной группе (1), катионы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют октаэдрическую координацию, и, по всей вероятности, связываются с ортоборатными анионами  $\text{BO}_3^{3-}$  в химических группах  $\text{FeBO}_3$ , которые гораздо легче выщелачиваются, чем более прочные тетраэдры. Это, в свою очередь, обуславливает возможность получения ПС из двухфазных стекол таких составов. Интересно отметить, что составы стекол, пригодных для получения ПС, не содержащих железа, лежат в группе (1), а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  в них находятся в тетраэдрической координации, по всей видимости, встраиваясь в кремнекислородные группы, содержащиеся в нестойкой фазе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087- 1). Часть работы, касающаяся исследования химической устойчивости стекла состава  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$  выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Антропова, Т. В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. Шевченко В. Я. И др. СПб.: Химиздат, 2015. 368 с. – с. 285–313.
- 2 Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : дис. ... канд. хим. наук:02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
- 3 Volkova, A.V., Ermakova, L.E., Kashpurina, E.A., Pshenko, O.A., Antropova, T.V. Electrokinetic properties of iron-containing microporous glasses // *Glass Phys Chem.* 2016. V. 42. N 3. 322-324.
- 4 Konon M., Polyakova I., Stolyar S., Simonenko N., Simonenko T., Zolotov N., Semenova E., Antropova T. Mössbauer spectroscopy, XRPD and SEM study of iron-containing  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses // *Journal of the American Ceramic Society.* 2021; 00:1–9. <https://doi.org/10.1111/jace.17744>

Д.С. Кудашова, аспирант  
И.В. Фалина, доц., канд. хим. наук  
(Кубанский государственный университет, г. Краснодар)

## **ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАНЫ МФ-4СК ДО И ПОСЛЕ ЕЕ РАБОТЫ В СОСТАВЕ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**

Актуальным направлением современной электрохимии являются работы в области водородной энергетики. Известно, что в процессе эксплуатации водородного топливного элемента происходят процессы, приводящие к деградации как катализатора [1], так и полимерного электролита [2], что негативно сказывается на его производительности. Целью данной работы является изучение деградации протонообменной мембраны МФ-4СК на основании исследования ряда ее физико-химических характеристик на разных этапах работы мембранно-электродного блока (МЭБ) водородного топливного элемента.

Объектами исследования являлись образцы перфторированной мембраны МФ-4СК, которые выступали в качестве полимерного электролита мембранно-электродных блоков. В качестве катализатора использовали коммерческий катализатор E-ТЕК-С1-40 (Pt 40%), загрузка электродов Pt составляла  $0,3 \text{ мг/см}^2$ , площадь электродов  $5 \text{ см}^2$ . Мембранно-электродные блоки получали путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическими чернилами, и протонообменной мембраны МФ-4СК. Прессование проводили при температуре  $117\text{-}120^\circ\text{C}$  при усилии поджатия  $80 \text{ кгс/см}^2$  в течение 3 минут. Тестирование водородно-воздушного топливного элемента проводили при  $25^\circ\text{C}$  в следующих режимах: ресурсные испытания не менее 100 ч при нагрузочном напряжении 0,5 В и ускоренное стресс-тестирование треугольными импульсами в интервале напряжений 0,6-1,2 В со скоростью развертки потенциала 0,1 В/с в течение 10 000 циклов [3]. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку составляла 20 л/ч и 180 л/ч, соответственно. Транспортные и структурные характеристики мембран исследовались на каждом этапе получения и эксплуатации МЭБ: после прессования и ресурсных испытаний в составе МЭБ.

Исследовано влияние термического и механического воздействий при формировании МЭБ на толщину мембраны в набувшем состоянии, значения которой подставлены в Таблице (где  $l_0$

и  $l_1$  – начальная толщина мембран и после разбора МЭБ). Как видно, уменьшение толщины образцов мембран примерно на 10 % наблюдается уже на стадии прессования МЭБ и свидетельствует об изменении ее структуры.

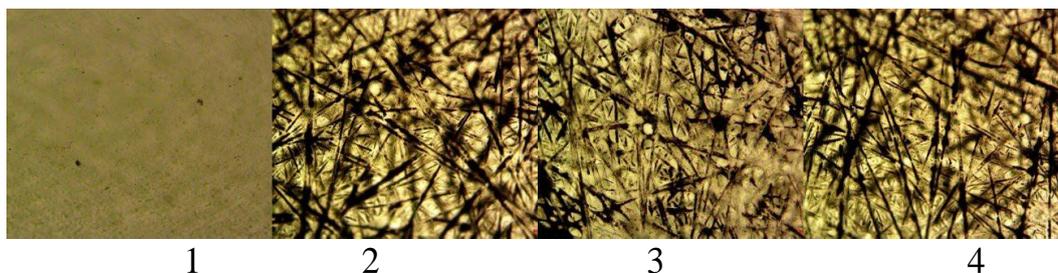
Измерены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Сопротивление мембран определяли ртутно-контактным методом по активной части импеданса в диапазоне частот 0,1 Гц – 500 кГц [4]. Анализ полученных концентрационных зависимостей показал, что электропроводность всех образцов снижается примерно в 2 – 2,5 раза по сравнению с электропроводностью исходной мембраны. На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели ионообменной мембраны [4]: объемные доли фаз геля ( $f_1$ ) и межгелевого раствора ( $f_2$ ), а также электропроводность геля ( $\kappa_{iso}$ , См/м), значения которых представлены в таблице.

**Таблица – Толщина и транспортно-структурные параметры исследованных образцов мембраны МФ-4СК**

	Образец мембраны МФ-4СК	$l_0$ , мм	$l_1$ , мм	$f_1$	$f_2$	$\kappa_{iso}$ , См/м
1	Исходная	0,23	0,23	0,90	0,10	4,04
2	После формирования МЭБ	0,20	0,18	0,86	0,14	2,00
3	После 100 часов эксплуатации	0,21	0,20	0,88	0,12	2,29
4	После стресс-тестирования	0,21	0,18	0,78	0,22	1,73

Так, параметр  $f_1$ , характеризующий объемную долю гелевой фазы, снижается для всех образцов мембран по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК, и его наименьшее значение наблюдается для образца после стресс-тестирования. Необходимо отметить, что изменение толщины для мембраны после стресс-тестирования также согласуется со снижением параметра  $f_1$ , рассчитанным в рамках микрогетерогенной модели. Анализ значений электропроводности гелевой фазы показал, что она снижается примерно в 2 раза уже после прессования. Вероятной причиной наблюдаемого эффекта может быть снижение обменной емкости мембраны.

На рисунке представлены оптические фотографии поверхностей мембран, полученные с помощью микроскопа Альтами БИО 2 с 10-кратным увеличением и цифровой окулярной USB камеры. Видно, что на поверхности мембран наблюдаются неоднородности, рисунок которых идентичен волокнистой структуре поверхности газодиффузионного слоя.



**Рисунок – Оптические изображения поверхности исследованных мембран  
(подписи к изображениям соответствуют номерам образцов в таблице)**

Детальное исследование транспортных, структурных и эксплуатационных параметров дает возможность оценить степень деградации полимерного электролита на каждом этапе формирования и эксплуатации мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента. Как видно, ухудшение свойств мембраны наблюдается уже на стадии прессования МЭБ, однако наибольшим оно является в случае стресс-тестирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-38-90099.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro // *Catalysis Today*. 2017. Vol.285.P. 3–12.
2. A. El-kharouf, A. Chandan, M. Hattenberger, B. G. Pollet // *Journal of the Energy Institute*. 2012. Vol. 85, № 4. P. 188–200.
3. В.Б. Аваков и соавт. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 8. С. 858–874.
4. N.P. Berezina, N.A Kononenko, N.P Gnusin, O.A Dyomina // *Adv. Colloid and Interface Sci*. 2008. Vol.139. P.3–28.

Марков М.А., Быкова А.Д.  
(НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия)

## **КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ И МОРСКОЙ ТЕХНИКИ**

### **Введение**

Существующие технологические подходы изготовления алюмооксидных керамических материалов основаны на прессовании и спекании смеси керамических порошков в монолитное изделие, однако такой процесс, с учетом стоимости исходных материалов, является дорогостоящим. [1,2]. Более рациональным и экономичным подходом выглядит использование защитных керамических покрытий на металлических изделиях.

Цель работы – исследование формирования износостойких и коррозионностойких керамических покрытий на алюминиевых сплавах за счет комплексного использования методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования, магнетронного распыления, оценка трибологических и антикоррозионных свойств полученных покрытий.

### **Объект и методика исследований**

Для получения покрытий в качестве основы использовали образцы размером 50x20x3 мм, изготовленные из алюминиевых сплавов АМг2, АК7ч, А5 (технически «чистый» алюминий).

Для проведения «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) был использован алюминиевый порошок марки А-80-13 с добавлением 40 % масс. порошка корунда (технологическая добавка) марки 25А зернистостью F360.

Порошок измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции 10-60 мкм.

Холодное газодинамическое напыление осуществляли на установке «Димет- 403» [3-6].

После нанесения покрытия ХГДН и соответствующей механической обработки, проводили микродуговое оксидирование (МДО). При пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды с высокими

локальными температурами. Результатом действия разрядов в условиях интенсивного теплоотвода в электролит является формирование тонкослойного оксидно-керамического покрытия [7]. МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

В качестве рабочего раствора при МДО использовали электролит силикатно-щелочной, состав: гидроксид калия – 2 г/л; жидкое стекло – 8 г/л, остальное – вода. Продолжительность МДО составляла 1,5 час в анодно-катодном режиме при плотности переменного тока 13-15 А/дм<sup>2</sup>;

Магнетронное распыление осуществляли на установке «Магна ТМ5».

Дисперсность порошковых материалов измерялась методом лазерного дифракционного анализа с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000.

Морфологию и элементный состав частиц порошков и покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе «TESCAN Vega».

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» фирмы Bruker (Германия).

Для оценки износостойкости покрытий использовали машину трения «МТУ-1» по схеме «вращающиеся пальчики из стали 18ХГТ – неподвижный диск с покрытием».

Площадь контакта составляла 1,5 см<sup>2</sup>, продолжительность испытаний – 20 часов, нагрузка – 1,5 МПа при частоте вращения 580 мин<sup>-1</sup>.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями на алюминиевых сплавах проводили в водном 5%-ном растворе гидроксида натрия.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями на стали проводили в соответствии с ГОСТ 9.308-85 в 5%-ном растворе хлорида натрия (соляной туман).

### **Результаты исследований**

На поверхности алюминиевых образцов порошковым материалом А-80-13 были сформированы алюминиевые покрытия толщиной  $h = 200$  мкм. Упрочнение поверхности микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном электролите привело к формированию внешнего композиционного керамического слоя, при этом толщина переходного алюминиевого слоя к основе составила  $h \approx 70$  мкм. Фазовый состав оксидно-керамического слоя представлен

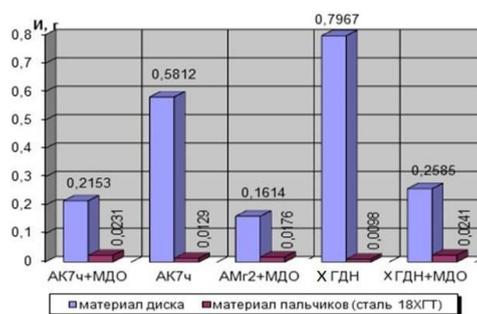
основной тугоплавкой и термически стойкой фазой муллита сложного стехиометрического состава, обладающего некоторой пластичностью, по сравнению с оксидом алюминия, а так же незначительным содержанием  $\alpha$ -,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и аморфной фазы SiO<sub>2</sub>. Вероятно, поэтому на поверхности образцов образовался рыхлый технологический слой [8].

На рис. 1 показаны результаты износа покрытий и образцов-свидетелей в ходе трибологических испытаний. В табл.1 приведены данные по скорости изнашивания сравниваемых пар трения.

Установлено, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3,1...3,3 раза выше износостойкости не упрочненных покрытий и в 2,2...2,5 раза выше износостойкости алюминиевого сплава АК7ч, принятого за эталон сравнения [9, 10]. Следует отметить, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий несколько ниже износостойкости оксидно-керамических покрытий, полученных на алюминиевых сплавах.

**Таблица 1 – Оценка скорости изнашивания пар трения**

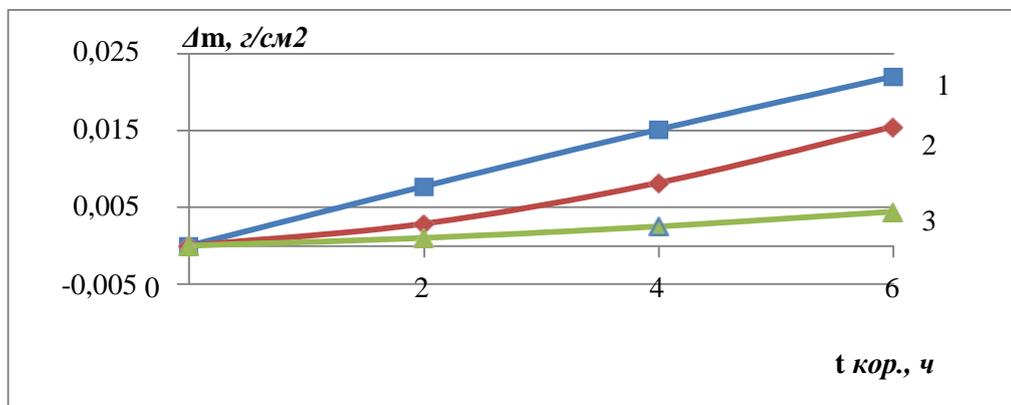
Испытываемый материал	Скорость изнашивания пары трения, г/ч
АК7ч+МДО	0,0119
АК7ч	0,0297
АМг2+МДО	0,0089
Покрытие ХГДН	0,0403
Покрытие ХГДН+МДО	0,0141



**Рисунок 1. – Результаты испытаний пар трения «диск - пальчики»**

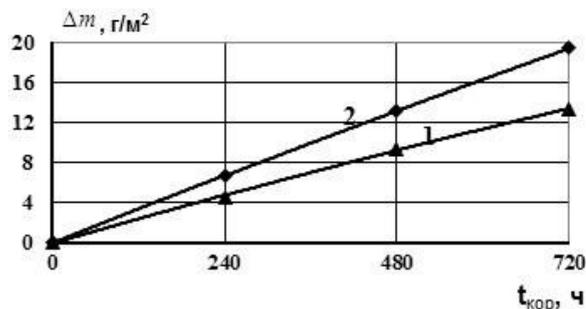
Далее, на основе анализа работ [11, 12] были рассмотрены технологические аспекты возможности получения тонких фторопластовых пленок на МДО-покрытиях методом магнетронного распыления. В ходе предварительных экспериментов пленки формировали на плоских полированных кремниевых пластинах, с последующим напылением титанового покрытия.

На рисунке 2 приведены результаты коррозионных испытаний «технически чистого» алюминия А5 без покрытия, а так же с композиционными защитными покрытиями. В щелочной среде наблюдается интенсивное растворение алюминия. Наличие МДО-покрытия существенно тормозит развитие коррозии. Можно предположить, что взаимодействие щелочи с алюминием осуществляется через поровые каналы оксидного слоя. Результатом становится медленное вытравливание алюминия и нарушение адгезионной границы ХГДН-МДО, вследствие чего через 3 часа коррозионных испытаний происходит расслоение и разрушение оксидно-керамического покрытия. Наилучшие результаты демонстрирует МДО-покрытие с пленкой фторопласта, который заполняет открытые поры оксидных слоев и уменьшает зону взаимодействия алюминия со щелочью.



**Рисунок 2. – Зависимость потери массы образцов алюминиевого сплава А5 от продолжительности коррозионных испытаний в щелочной среде: 1 – без покрытия; 2 –ХГДН и МДО; 3 – ХГДН, МДО и фторопластовая пленка**

Сравнительные коррозионные испытания коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т с МДО-покрытием и без него, рисунок 3, показали, что скорость коррозии образцов с МДО-покрытиями составляет около  $170 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$ , а коррозионностойкой стали около  $250 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$ .



**Рисунок 3 – Зависимость потери массы образцов коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т от продолжительности коррозионных испытаний в «соляном тумане»: 1 – ХГДН+МДО; 2 – без покрытия**

### Выводы

1. Износостойкость упрочненных микродуговым оксидированием алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3,1...3,3 раза выше износостойкости не упрочненных покрытий и в 2,2...2,5 раз выше износостойкости алюминиевых сплавов.

2. Микродуговая обработка алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением приводит к повышению антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в щелочной среде. Дополнительная коррозионная защита обеспечивается формированием пленки фторопласта толщиной  $h=1$  мкм методом магнетронного распыления на поверхности оксидно-керамического покрытия. Использование подобных покрытий также увеличивает антикоррозионные свойства коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по направлению «Проведение инициативных исследований молодыми учеными Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными» (проект № 18-73-00025).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю.П. Материаловедение / Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. / М. Изд. МИСИС. 1999, 600 с.
2. Гаршин А.П. Керамика для машиностроения / Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. // М.: Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.

3. Алхимов А. П. Холодное газодинамическое напыление / Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Фомин В. М. // Новосибирск: Физматлит, 2010. 536 с.

4. Аввакумов М. Е. Надежность и качество покрытия при использовании метода

«холодного» газодинамического напыления / Аввакумов М. Е., Руфицкий М. В. // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». 2013. Т. 2.

5. Алхимов А.П. Метод «холодного» газодинамического напыления / Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Папырин А.Н. // ДАН СССР, т. 315,1990. - С. 1062-1065.

6. Геращенко Д. А. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Геращенко Д. А., Васильев А. Ф., Фармаковский Б. В., Машек А. Ч. // Вопросы материаловедения. – 2014. – №1(77) . – С. 87–97

7. Новиков А.Н. Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием / Новиков А.Н., Батищев А.Н., Кузнецов Ю.А., Коломейченко А.В. // Орел: Изд-во Орел ГАУ, 2001. 99 с.

8. Кузнецов Ю.А. Особенности механической обработки оксидно-керамических покрытий, полученных плазменно-электролитическим оксидированием / Кузнецов Ю.А., Кравченко И.Н., Гончаренко В.В. Глинский М.А. // Технология металлов. 2017.

№ 10. С. 18-24.

9. Кузнецов Ю.А. Моделирование изнашивания МДО-покрытий / Кузнецов Ю.А., Гончаренко В.В., Ферябков А.В. // Техника и оборудование для села. 2015. №9. С. 40-44.

10. Кузнецов Ю. А. Исследование адгезионной прочности покрытий, полученных комбинированным способом / Кузнецов Ю. А. // Механизация и электрификация сельского хозяйства. № 7.– 2005.– С. 32-33.

11. Dhananjay S. Bodas Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on silicon substrates / Dhananjay S. Bodas, A.B. Mandale, S.A. Gangal // Applied Surface Science Volume 245, Issues 1–4, 30 May 2005, P. 202-207.

12. Grytsenko K.P., Protective applications of vacuum-deposited perfluoropolymer films / Grytsenko K.P., Kolomzarov Y.V., Belyaev O.E., S. Schrader // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2016. V. 19, N 2. P. 139-148.

УДК 544.654.2

О.Б. Павленко, Ю.А. Устинова,  
С.И. Жук, А.В. Суздальцев,  
канд. хим. наук, Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук,  
(УрФУ, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ СИСТЕМЫ LiCl-KCl-CsCl ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Поскольку спрос на чистый кремний и материалы на его основе постоянно растет, то оптимизация имеющихся и разработка новых эффективных способов получения кремния является актуальной задачей. Перспективным для электролитического синтеза кремния являются расплавы на основе галогенидов щелочных металлов, содержащие соединения кремния [1–6]. Осадки кремния различной структуры и морфологии могут быть получены во фторидных, хлоридных, фторидно-хлоридных расплавах.

Одной из перспективных для получения наноматериалов (нановолокон и пленок) и сплошных покрытий кремния является водорастворимая система KF-KCl, при электролизе которой в качестве источника кремния могут быть использованы  $K_2SiF_6$ ,  $SiO_2$ , а также  $SiCl_4$ . Однако присутствие в составе расплава KF приводит к повышенной химической активности расплава по отношению к материалам реактора и необходимости тщательной очистки соли от примесей типа  $H_2O$  и HF. Помимо этого низкая термическая устойчивость  $K_2SiF_6$  при относительно высокой температуре электролиза (690-750°C) не позволяет вести электролиз при стабильном содержании электроактивных ионов кремния в расплаве.

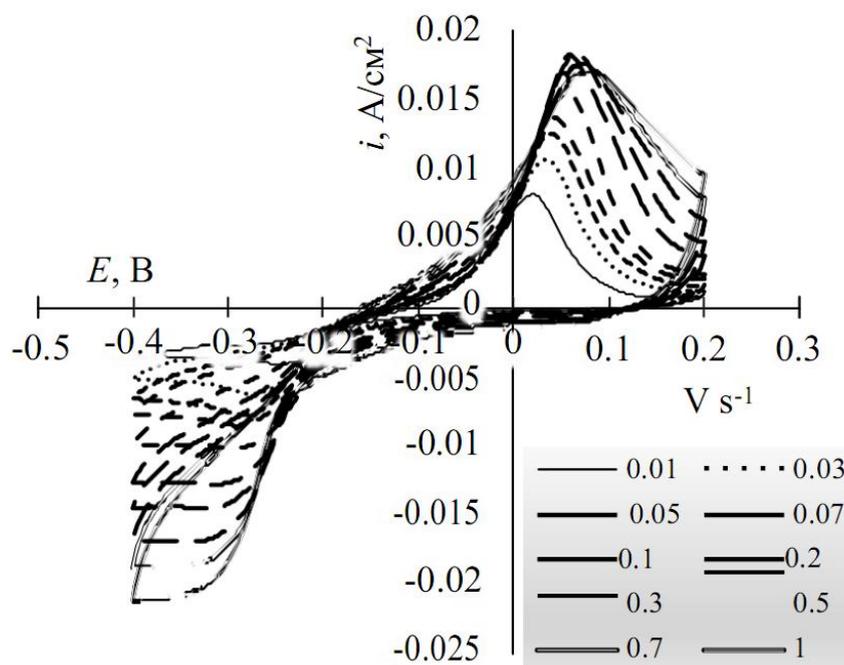
Для снижения агрессивности расплава и температуры процесса получения кремния могут быть использованы электролиты на основе легкоплавких расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов. Такими электролитами могут выступать хлоридно-фторидные и бромидно-фторидные кремнийсодержащие расплавы с температурой плавления ниже 500 °C.

В настоящей работе для электролитического осаждения кремния применена легкоплавкая система LiCl-KCl-CsCl (температура плавления 260°C [6]) с добавкой 0,1 мас.%  $K_2SiF_6$  по данным химического анализа. Для стабилизации кремнийсодержащих ионов в расплавах был добавлено 1 мас.% LiF. Эвтектическую смесь LiCl-KCl-CsCl готовили из индивидуальных хлоридов, предварительно очищенных от примесей зонной перекристаллизацией. Сплавление

компонентов и эксперименты проводили в стеклоуглеродном тигле в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Эксперименты проводили в стеклоуглеродном тигле с исследуемым расплавом  $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$ , который размещали на дне кварцевой реторты с фторопластовой крышкой. В крышке крепили экранированные кварцевыми трубками стеклоуглеродный рабочий электрод, кремниевый противоэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Для изучения кинетики электросаждения кремния из исследуемого расплава методом циклической хроновольтамперометрии использовали PGSTAT AutoLAB 302N с ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). С целью определения и компенсации омического падения напряжения в измерительной ячейке использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

Ни рисунке 1 приведены типичные вольтамперограммы, полученные в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $480^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1.0 В/с.



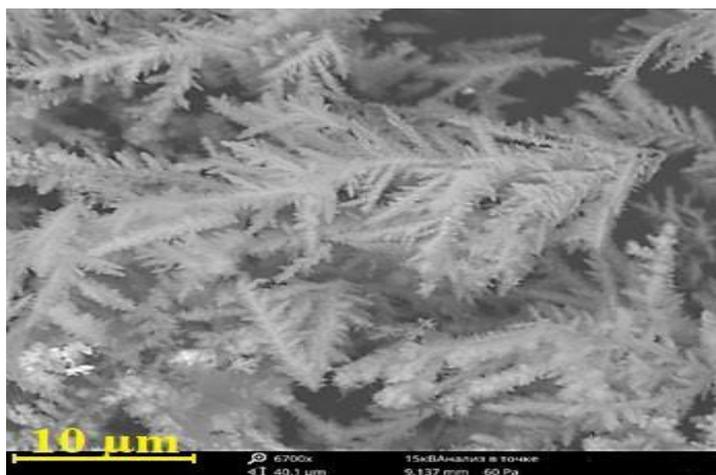
**Рисунок 1 – Вольтамперограммы, зафиксированные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$  при  $480^\circ\text{C}$  в интервале скоростей развертки от 0.01 до 1.0 В/с**

На приведенных зависимостях видны катодный и анодный пики, связанные с восстановлением и окислением кремния

предположительно в одну стадию. Видно, что волна электровосстановления кремния начинается при потенциалах отрицательнее  $-0.2$  В относительно потенциала кремниевого электрода. При увеличении скорости развертки потенциала от  $0.01$  до  $1$  В/с потенциал пика электровосстановления кремния смещается от  $-0.25$  до  $-0.34$  В. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым.

На основании электрохимических измерений для электроосаждения кремния были выбраны следующие параметры: потенциостатический электролиз при потенциале  $-0.40$  В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения.

На рисунке 2 представлена микрофотография полученного осадка кремния на стеклоуглероде. Видно, что полученный кремний представлен дендритами. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность электроосаждения кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ .



**Рисунок 2 – Микрофотография осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при электролизе расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$  при  $480^\circ\text{C}$**

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев Электроосаждение кремния из расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  // Расплавы – 2016. – №5. – С. 441–454.

2 Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы – 1993. – № 5. – С. 42– 49.

3 Исаков А.В., Чанг К., Джанг С., Зайков Ю.П. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Цветные металлы – 2017. – №11 – С. 49–54.

4 Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Расплавы–2021, №2, с. 187-198.

5 Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. – 2015. – 162(9). – P. D444-D448.

6 Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы–1977– С. 133–134.

Пикулев В.Б., Логинова С.В.,  
Мокеев Д.А., Маккоева О.А.

(Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия)

## **СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ, СОРБИРОВАННЫХ НА ШУНГИТЕ**

В работе представлены результаты ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии композитных структур, состоящих из оптически активных наночастиц кремния (Si-dots) либо наноуглерода (C-dots), адсорбированных в порах термохимически модифицированного обогащённого шунгита Зажогинского месторождения (Республика Карелия). Показано, что введение наночастиц внутрь мезапористой матрицы шунгитового углерода путём её погружения в суспензию наночастиц в изопропанол с последующим высушиванием, приводит к закупориванию пор и инкапсуляции жидкости внутри объёма адсорбента. Спектры фотолюминесценции свидетельствуют об отсутствии изменений в распределении ансамбля наночастиц по размерам в образованном композитном материале и об отсутствии существенного влияния адсорбции на люминесцентные свойства соответствующих наночастиц.

Сорбция шунгита изучается на протяжении многих лет в связи с большой практической значимостью. Шунгит традиционно используют для очистки сточных вод; активно изучаются особенности адсорбции шунгитом различных паров и жидкостей для реализации способов сепарации примесей из их состава. Исследования пористых материалов разного химического состава являются актуальными, поскольку данные материалы можно использовать в качестве носителей катализаторов, селективных мембран, для продолжительного хранения веществ с сохранением их физико-химических свойств, для создания новых композиционных материалов различного назначения, в том числе матриц для получения наноструктур.

Исходные образцы шунгитового углерода представляли собой обогащённый шунгит Зажогинского месторождения высокоуглеродистых пород.

Порошковые образцы термически модифицированного шунгитового углерода (ТМ ШУ) были получены из исходного

шунгитового углерода обработкой в 37% водном растворе перекиси водорода с серной кислотой (5 : 1). На первом этапе смесь нагревали до 80 °С в течение 10 мин., что стимулировало реакцию интеркаляции [1], которая шла при комнатной температуре в течение суток. Затем порошок промывался в дистиллированной воде, остатки воды выпаривались при температуре 60°С. Последним этапом являлся отжиг в открытом пламени при температуре ~900 °С в течение 5 мин.

Методами рентгенографии проведено исследование структуры исходного и модифицированного шунгитового углерода. Методом Финбака-Уоррена определены количественные характеристики ближнего порядка образцов. Области ближнего упорядочения шунгитового углерода можно представить как турбостратные модели, состоящие из пяти искаженных разориентированных друг относительно друга графеновых листов размером  $26\text{Å} \times 27\text{Å}$ . Толщина кластера 15 Å. Порядка 3% атомных позиций в кластере является вакантной. В результате термохимической модификации стопки графеновых слоев расщепляются, толщина кластеров уменьшается до 7 Å. Также происходит искажение графеновых слоев и увеличение числа атомов углерода в межслоевом пространстве [2].

Способ приготовления C-dots [3] состоял в электролизе смеси этилового спирта (80 мл), воды (5,7 мл) и NaOH (0.72 г) при фиксированном значении напряжения 13 В в течение 4 часов с использованием платиновых электродов. Полученная в результате электролиза суспензия, предварительно разбавленная этанолом, подвергалась фильтрации через полимерную мембрану с порами диаметром ~90 нм с последующим высушиванием растворителя при температуре ~ 35 °С. Полученное вещество образует коллоидные растворы в воде и изопропиловом спирте, что и было использовано при получении композитов с шунгитовым углеродом.

Si-dots получены путём ультразвукового диспергирования порошка пористого кремния в растворе изопропилового спирта с последующей фильтрацией суспензии через полимерную мембрану с порами диаметром ~90 нм. Исходный слой пористого кремния был получен методом электрохимического травления монокристаллического кремния в 1:1 растворе плавиковой кислоты в изопропанолу при постоянной плотности тока с последующим механическим отделением слоя por-Si от кремниевой пластины [4].

Наночастицы C-dots и Si-dots в растворах и в виде осаждённого на кремниевую подложку слоя обладают характерной фотолюминесцентной (ФЛ) активностью. C-dots дают широкий пик

гауссовой формы с максимумом в диапазоне от 460 (для дисперсий) до 500 нм (для плёнок) и полушириной  $\sim 200$  нм при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 325 нм. Спектр Si-dots также имеет вид гауссова пика с максимумом при 630-670 нм и полушириной  $\sim 180$  нм. Интенсивность ФЛ C-dots в  $\sim 40$  раз слабее интенсивности ФЛ Si-dots для одинаковой массы осаждённых на кремниевую поверхность частиц при одинаковых условиях возбуждения. ФЛ образцов шунгитового углерода (в том числе подвергнутого интеркаляции) в наших экспериментах не обнаружена.

Суспензии C-dots и Si-dots в изопропанолу были использованы для получения композитов на основе исходного и модифицированного шунгитового углерода. Частицы шунгитового углерода размером порядка 0.5-2 мм погружались в суспензию на 0.5-3 часа, 1 – 30 суток. Далее образцы высушивались при комнатной температуре от одного часа до 90 суток.

Исследования методом ИК-спектроскопии были выполнены на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801. Анализ ИК-спектров исследуемых образцов показал, что сушка после насыщения изопропанолом исходного и модифицированного шунгитового углерода приводит к потере некоторой части адсорбированной жидкости, при этом сорбционная емкость ТМ ШУ выше. При адсорбции суспензий C-dots и Si-dots в изопропанолу с последующей длительной сушкой образцов до 90 суток при комнатной температуре не происходит потери адсорбата. Форма и положение линий поглощения в образцах «шунгит-Si-dots» и «шунгит-C-dots» сходны со спектром химически чистого изопропанола.

Спектры ФЛ образцов снимались на отдельных частицах ТМ ШУ с диаметром  $\sim 1.5$  мм при их облучении лазерным пучком с длиной волны 325 нм. Все образцы проявили люминесцентные свойства, сходные по полуширине и местоположению пиков с исходными спектрами C-dots и Si-dots. Усреднённая по совокупности частиц интенсивность ФЛ также характерна для C-dots и Si-dots.

Таким образом, импрегнирование наночастиц в поры ТМ ШУ не изменило состояние поверхности наночастиц и не повлияло на их люминесцентные свойства. Это позволило оценить количество внедрённых в ТМ ШУ наночастиц по интенсивности спектров ФЛ. Было показано, что происходит инкапсуляция и длительное удержание изопропанола в поровом пространстве матрицы ТМ ШУ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V. Thermally Expanded Graphite: Synthesis, Properties, and Prospects for Use / Russian Journal of Applied Chemistry, 2006 - Vol. 79, No. 11 - p. 1741- 1751.
2. Д. В. Логинов, В. Б. Пикулев, С. В. Логинова. Структура наноуглеродных форм на основе шунгита./ Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. - 2021, № 4, - с. 31-35.
3. Deng J., Lu Q., Mi N., Li H., Liu M., Xu M., Tan L., Xie Q., Zhang Y., Yao S. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols / Chem. Eur. J. – 2014, 20, - p. 4993 –4999.
4. Sailor M. J. Porous Silicon Nanoparticles / Handbook of Porous Silicon, 2 ed., by ed. of L. Canham - Springer, 2018 - p. 215-225.

УДК 621.35

Е.С. Рутковская, асп.; Г.Г. Тульский,  
д-р. техн. наук, проф.;  
В.Б. Байрачный, кан. техн. наук, доц.;  
А.Г. Тульская кан. техн. наук, доц.  
(НТУ “ХПИ”, г. Харьков)

## ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОДИФФУЗИОННОГО КАТОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

**Введение.** Современные тенденции развития науки и техники обуславливают потребность в получении и исследовании материалов с новыми характеристиками для усовершенствования существующих электрохимических производств и создание новых технологий. При электрохимическом производстве гипохлорита натрия важным направлениям усовершенствования процесса и снижения себестоимости продукции является снижение удельных расходов электроэнергии, повышение селективности электродных процессов, повышения стабильности и срока эксплуатации электродов. Наиболее перспективным путем усовершенствования производства гипохлорита натрия путем электролиза водного раствора хлорида натрия является применение кислородной (воздушной) деполяризации катодного процесса. Такой электролиз дает возможность получать более высокие концентрации водных растворов гипохлорита натрия при значительно более низких потенциалах катода, что должно привести к резкому снижению напряжения на электролизере в целом [1–2].

**Методика.** Для исследования кинетики электродных процессов использовали графитовый газодиффузионный электрод. В качестве пористого токоподвода для проведения исследований использовали пористый графит ПГ–50 с закрепленной с фронтальной стороны сеткой полотняного плетения из 08X18H10T. Графит ПГ–50 обладает высокой химической стойкостью в широком диапазоне концентраций, пористость составляет 50 %, что позволяет использовать его в качестве основы газодиффузионного электрода. Катодный процесс протекал в гетерофазной среде на поверхности сетки полотняного плетения из 08X18H10T. Поверхность сетки активировалась каталитическими в кислородной реакции материалами: оксиды

марганца, оксиды кобальта, оксиды рутения, кобальт, кобальт-молибден, кобальт-молибден-оксид титана.

Получение каталитически активного слоя оксиднометаллических покрытий осуществлялось методом термического разложения покровных растворов. Такой метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к малоизнашиваемым оксиднометаллическим электродам для электролиза водных растворов хлорида натрия: возможность регулирования состава композиционного покрытия в широком диапазоне концентраций компонентов.

Подача кислорода была организована от воздушного компрессора с тыльной стороны графитового электрода с возможностью управления подаваемого объемом воздуха.

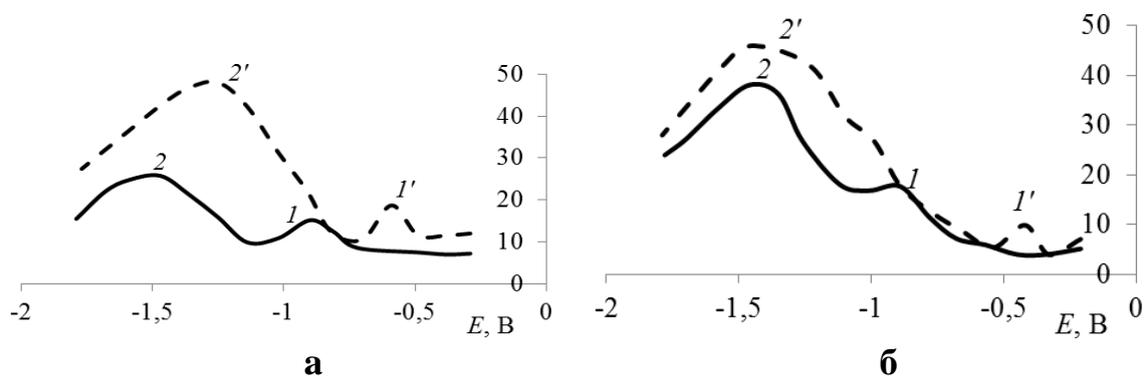
Влияние материала электрода на катодные поляризационные зависимости исследовано в водном растворе 3 моль/дм<sup>3</sup> NaCl. Вольтамперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата МТех РGP-550М. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Катод – газодиффузионный, анод – платиновый. Электрод сравнения – хлорид-серебряный. Все значения потенциалов пересчитаны относительно водородного электрода.

**Результаты исследования.** Для исследования кинетики совмещенных катодных процессов в водном растворе 3 моль/дм<sup>3</sup> NaCl были получены вольтамперные зависимости. Для анализа этих зависимостей и оценки влияния исследуемых электродных материалов на протекающие катодные процессы полученные вольтамперные зависимости были перестроены в дифференциальные (табл). Пики потенциалов дифференциальных зависимостей позволяют оценить каталитическую активность исследовательских материалов в реакции катодного восстановления кислорода (рис.).

Таблица – Потенциалы пиков восстановления кислорода в 3 моль/дм<sup>3</sup> NaCl в зависимости от материала газодиффузионного электрода

Покрытие	Пик 1, E, В		Пик 2, E, В	
	Без возд.	Возд.	Без возд.	Возд.
08X18H10T	-0,7	-0,5	-1,3	-1,45
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,5	-0,54	-0,7	-0,89
MnO <sub>2</sub>	-0,77	-0,67	-1,4	-1,15
RuO <sub>2</sub>	-0,22	-0,22	-0,61	-0,6
Co	-0,9	-0,59	-1,47	-1,25
Co-Mo	Пик отсут.	Пик отсут.	–	–
Co-Mo-TiO <sub>2</sub>	-0,9	-0,42	-1,47	-1,46

По значению деполяризации катодного процесса кислородом воздуха рассчитанной как разница между потенциалами пика первой и второй волны, исследуемые материалы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Co-Mo-TiO}_2 > \text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3$  (табл.). По значению  $dj/dE$  при потенциалах пиков восстановления кислорода исследуемые материалы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Co-Mo-TiO}_2$  (табл.). На других исследуемых материалах ( $\text{Co-Mo}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $08\text{X18H10T}$ ) восстановление кислорода тормозилось преимущественным процессом выделения водорода.



**Рисунок – Дифференциальные кривые в  $3 \text{ моль/дм}^3$   $\text{NaCl}$  без воздуха (1) и с воздухом (2): а –  $\text{Co}$ , б –  $\text{Co-Mo-TiO}_2$ .**

В исследуемом растворе кислород восстанавливается в две стадии [2]:



Каждая из стадий соответствует пикам на дифференциальных кривых в координатах  $(E-dj/dE)$ . Первый пик (Рис. а, б, 1, 1') соответствует реакции образования пероксида водорода. Второй пик (Рис. а, б, 2, 2') соответствует второй стадии процесса.

Применение анализа вольт-амперных и дифференциальных зависимостей протекания совмещенных процессов позволили обосновать выбор катодного материала для газодиффузионного электрода.

**Выводы.** По каталитической активности при катодном восстановлении кислорода воздуха при использовании газодиффузионного катода исследуемые материалы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Co-Mo-TiO}_2 > \text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3$ . Для разработанного газодиффузионного катода рекомендованная

плотностью тока составляет  $15 \text{ mA/cm}^2$  при температуре  $291 \dots 293 \text{ K}$ . Катодное восстановление гипохлорит-ионов, при этих условиях, снижается на  $55 \dots 60 \%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тульская А.Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / А.Г. Тульская, Б.И. Байрачный, В.Б. Байрачный // ЖПХ. – С-Пб. – 2013. – Т. 86 (11). – С. 1780–1785.
2. Тарасевич М.Р. Оптимизация газодиффузионного катода для щелочного электролита / М.Р. Тарасевич, Б.В. Клейменов, П.В. Мазин, Л.Н. Кузнецова // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8, № 3. – С.174–179.
3. Штефан В.В. Вольтамперометрия осаждения сплаву Со–Мо / В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, О.В. Кобзєв, М.М. Метеньканич // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ». –2018. – № 39 (1315). – С. 80–83. doi: 10.20998/2079-0821.2018.39.16.
4. Nefedov V.G. Analysis of the conditions of the formation of gas bubble nuclei in the course of water electrolysis / V.G. Nefedov, A.G. Atapin // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – No. 4. – pp. 120– 126.

УДК 66.046.516, 691.771

А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук  
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## СИНТЕЗ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В последнее время спрос на чистый алюминий снижается, в то время как существенно растет спрос на его лигатуры, используемые для получения сплавов и композиционных материалов на основе алюминия [1]. Существующие технологии получения лигатур алюминия основаны на механическом смешении алюминия с легирующим элементом или алюминотермическом восстановлении соединений легирующих элементов [1-3]. Оба варианта обладают такими недостатками, как использование относительно дорогих реагентов и большие объемы не востребуемых отходов. Вследствие этого стоимость получаемых лигатур является очень высокой для массового потребителя.

В данной работе приводятся результаты экспериментальной апробации нового способа непрерывного синтеза лигатур алюминия со скандием, цирконием и бором при электролизе расплавов  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Сущность способа заключается в том, что вышеперечисленные оксиды в расплаве  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  при контакте с жидким алюминием восстанавливаются до соответствующих металлов (Рис. 1). Для повышения извлечения легирующего элемента в алюминий продукт алюминотермической реакции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , растворенный в исследуемом расплаве, подвергают электролитическому разложению.

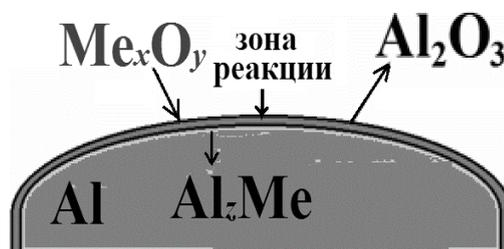
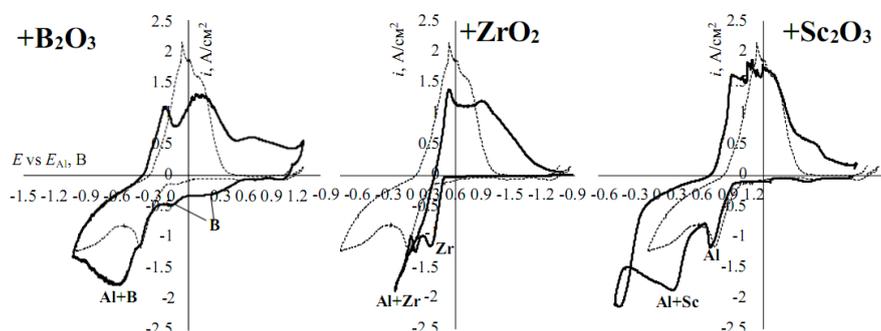


Рисунок 1. – Схема алюминотермического восстановления оксидов

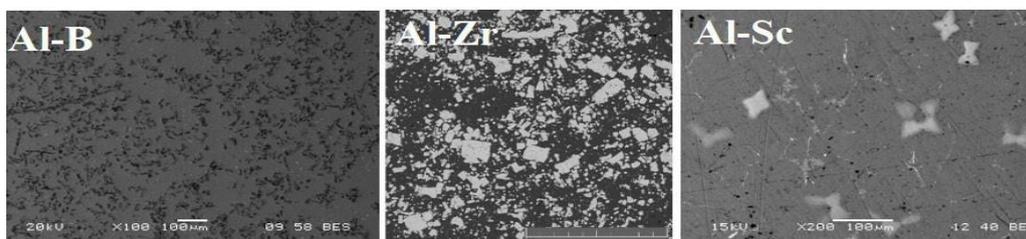
Для выбора параметров электролиза расплавов  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  при получении лигатур предварительно были изучены:

- закономерности алюминотермического восстановления оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры, условий перемешивания алюминия, содержания оксида и длительности синтеза;
- кинетика электровосстановления алюминия и легирующего элемента в расплавах на основе системы  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На основании вольтамперных измерений показано, что бор и цирконий начинают восстанавливаться при потенциалах на 0.5 и 0.08 В положительнее потенциала восстановления алюминия, в то время как скандий восстанавливается совместно с алюминием при более отрицательных потенциалах (Рис. 2). На основании стационарных измерений для электролиза расплавов  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  при  $750\text{-}800^\circ\text{C}$  выбрана катодная плотность тока в диапазоне  $0.4\text{-}0.7\text{ A/cm}^2$ . В Таблице приведены результаты синтеза лигатур алюминия, а на Рис. 3 – типичные микрофотографии лигатур алюминия, полученных при электролизе.



**Рисунок 2 – Вольтамперограммы, полученные на вольфрам в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $0.1\text{ V/c}$**



**Рисунок 3 – Микрофотографии лигатур алюминия с бором, цирконием и скандием, полученных при электролизе расплавов  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  при  $800^\circ\text{C}$**

**Таблица – Результаты сравнительного анализа  
алюминотермического и электролитического получения лигатур  
алюминия**

Расплав	CR	Алюминотермический синтез			Электролиз		
		T, °C	Me в Al, %	Извлечение, %	T, °C	Me в Al, %	Извлечение, %
KF-AlF <sub>3</sub> -Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	750	0.9	50-95	750	> 5	90-95
KF-NaF-AlF <sub>3</sub> -Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	800	до 1.2	90-96	820	> 2.5	95-98
KF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1.3	750	до 0.62	70-80	750	14.1	95-98
KF-NaF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1.5	800	до 1.1	95-98	800	15.8	93-99
KF-AlF <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	800	0.13	26	-	-	-
KF-NaF-AlF <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	-	-	-	820	8-10	> 75

Исходя из приведенных результатов следует, что электролитическое разложение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет повысить содержание легирующего элемента в алюминии, а также его извлечение из оксида. При этом разработанный способ позволяет непрерывно получать лигатуры с содержанием (мас.%): скандия – 5 и выше, циркония – 15 и выше, бора – 10 и выше.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Напалков, В.И. Легирование и модифицирование магния и алюминия/ В.И. Напалков, С.В. Махов // М.: МИСИС. – 2002.
- 2 Козловский, Г.А. Оценка технологий производства лигатур алюминия с Ti, Zr и B из различного сырья / Г.А. Козловский, С.В. Махов, В.И. Москвитин, Д.А. Попов // Цветные металлы. – 2017. – №3.– С. 53.
- 3 Suzdaltsev, A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide- fluoride melts: A review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.

УДК 544.653.2, 544.653.3

А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук  
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Расплавы на основе системы KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются перспективными легкоплавкими электролитами для получения алюминия с использованием кислородвыделяющих анодов и смачиваемых алюминием катодов при температуре 750-800 °С [1-3]. В настоящее время показана принципиальная возможность получения алюминия из данных расплавов в электролизерах с горизонтальным и вертикальным расположением электродов на силу тока до 1 кА. Меньшее внимание было уделено изучению закономерностей электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов на основе системы KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

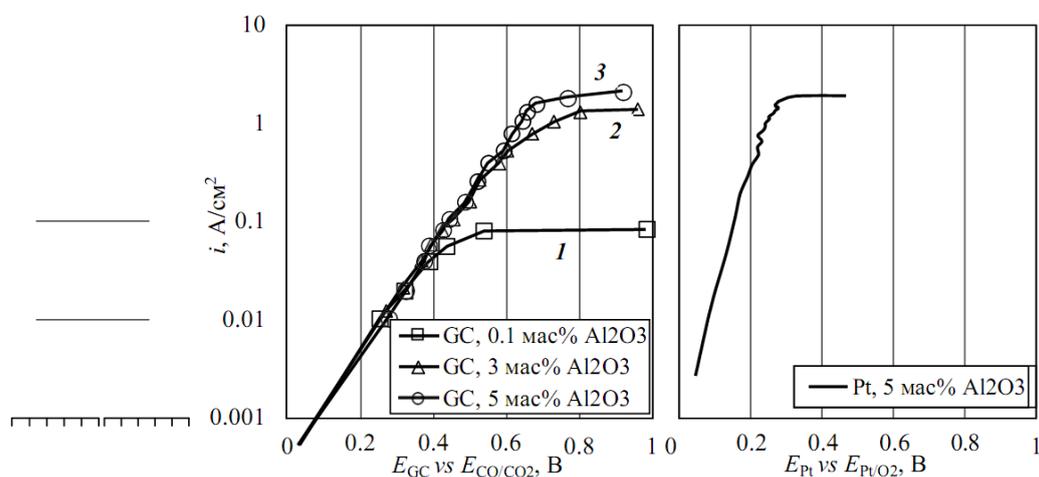
В настоящей работе изложены представления о процессах, протекающих на электродах и в межэлектродном пространстве при электролизе легкоплавких расплавов на основе системы KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Методика измерений.** Измерения методами стационарной поляризации и вольтамперометрии выполняли в тигле из плотного графита, который служил противозлектродом. При изучении катодного процесса в качестве рабочих электродов использовали стержни из стеклоуглерода (**GC**) и вольфрама (**W**), а электродом сравнения – алюминиевый электрод [4].

Анодный процесс изучали на стеклоуглероде (**GC**) и платине (**Pt**), при этом потенциал анодов измеряли относительно капсулированных газовых электродов (C)CO/CO<sub>2</sub> и (Pt)O<sup>2-</sup>/O<sub>2</sub>, соответственно [3]. Измерения проводили при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (±2 °С) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

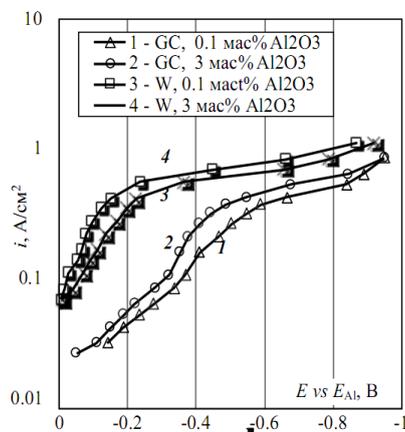
**Результаты и обсуждение.** Стационарные поляризационные кривые на **Pt** и **GC** анодах характеризуются четкой площадкой предельного тока (0.08-2.1 А/см<sup>2</sup> в зависимости от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве), а перенапряжение при плотностях тока от 0.5 до 1.0 А/см<sup>2</sup>

составляет 0.2-0.3 и 0.4-0.5 и В на **Pt** и **GC**, соответственно (Рис. 1). Такое различие может быть вызвано разной устойчивостью промежуточных продуктов анодного процесса ( $C_xO$ ,  $Pt_xO$ ).

Стационарный катодный процесс на **W** и **GC** характеризуется началом электровосстановления алюминия при потенциале отрицательнее 0 В и тенденцией выхода на предельный ток (Рис. 2). В зависимости от содержания  $Al_2O_3$  токи электровосстановления алюминия до сдвига потенциала катода в область отрицательных значений составили 0.45-0.65 и 0.35-0.45  $A/cm^2$  на **W** и **GC**, соответственно. Из приведенных зависимостей можно отметить непропорциональный рост токов с повышением содержания  $Al_2O_3$  в расплаве, что указывает на протекание катодного процесса в условиях смешанной кинетики.



**Рисунок 1. – Стационарные поляризационные зависимости на GC и Pt анодах в расплаве (1.3KF-AlF<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 750°C**



**Рисунок 2. – Стационарные поляризационные зависимости на GC и W катодах в расплаве (1.3 KF-AlF<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 750°C**

Вольтамперные зависимости, полученные на **Pt** аноде, приведены на Рис. 3. На них есть четко выраженный пик окисления платины **Pt $\rightarrow$ O** при потенциале 0.2 В; при более положительных потенциалах наблюдается волна выделения кислорода **O**.

Вольтамперные зависимости, полученные на **W** и **GS** приведены на Рис. 4. На них в катодной области при потенциалах от -0.3 до -0.45 В наблюдается пик электровосстановления алюминия, а при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную область значений катодный ток сохраняется. На анодных ветвях вольтамперограмм имеются пики окисления катодных продуктов.

На основании электрохимических измерений и имеющихся представлениях об ионном составе исследуемого расплава можно сделать предположение, что при электролизе расплава **KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** на катоде протекает разряд фторидных и оксидно-фторидных ионов, например, по реакциям:

Анодный процесс на кислородвыделяющем аноде сопровождается разрядом оксидно-фторидных ионов, например, по реакциям:

В результате электролиза в прикатодном слое содержание восстановленных форм алюминия и кислорода повышается, а содержание ионов **AlF<sup>4-</sup>** понижается. В отсутствие принудительной конвекции это приводит к повышению доли **KF** в прикатодном слое и выпадению твердой соли на поверхности катода. В прианодном слое этого не происходит по причине активного газовыделения.

Приведенные выше результаты электрохимических измерений и реакции (1)-(5) подтверждаются тем, что в ряде электролизных испытаний в исследуемых расплавах при повышенных плотностях тока (0.5-1.0 А/см<sup>2</sup>) наблюдалось резкое снижение катодного выхода по току и осаждение на катоде твердого осадка серого цвета. По-видимому, данный осадок представлен смесью тугоплавких соединений **K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>** и **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, а также восстановленным алюминием.

Следовательно, для обеспечения электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе систем **KF-AlF<sub>3</sub>** при стабильных параметрах следует уделять особое внимание выбору катодной плотности тока и межэлектродного расстояния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hryn, J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite- based electrolyte / J. Hryn, O. Tkacheva, J. Spangenberg // TMS Light metals. – 2013. – P. 1289.

2. Zaikov, Yu. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite / Yu. Zaikov, A. Khramov, V. Kovrov, V. Kryukovsky, A. Apisarov, O. Chemesov, N. Shurov, O. Tkacheva // TMS Light metals. – 2008. – P. 505.

3. Першин, П.С. Изучение растворения  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-AlF_3$  / П.С. Першин, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – №6. – С. 589.

4. Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1251.

УДК 620.197.3

Я.В. Толмачёв, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян,  
МавасМелад, Т.А. Ваграмян  
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

## ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на поверхности металлов сплошных супергидрофобных (СГФ) самоочищающихся пленок [1-3].

Придание поверхности супергидрофобности находит практическое применение для получения антикоррозионных, противообрастающих или антиобледенительных покрытий, а также для производства текстильных материалов, устойчивых к загрязнению.

В настоящей работе разработан раствор для гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава Д16. Этот раствор содержит диметилсульфоксид и воду в соотношении 6:1, а также стеариновую или олеиновую кислоту в количестве 2-3 г/л.

Установлено, что покрытие, сформированное в данном растворе, характеризуется углом смачивания  $\Theta_c = 151^\circ$  а в растворе, содержащем олеиновую кислоту  $\Theta_c = 141^\circ$ . Защитная способность покрытий, определяемая методом капли составляет 100 и 72 с соответственно.

Как правило, получение СГФ-поверхностей включает две стадии: первая стадия состоит в формировании поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем в модифицировании этой поверхности с использованием соединений с низкой поверхностной энергией, содержащих длинные алкильные цепи.

Подготовку образцов к гидрофобизации производили следующим образом. Образцы алюминиевого сплава обезжиривались в щелочном растворе, затем подвергались травлению и осветлению. После этого алюминиевые образцы промывали и погружали в гидрофобизирующую композицию.

С целью создания супергидрофобной поверхности на сплаве Д16 исследованы влияние концентрации травителя и продолжительности травления на краевой угол смачивания и шероховатость поверхности, а также защитную способность формирующихся покрытий.

Установлено, что супергидрофобной поверхности удастся добиться при предварительном травлении сплава Д16 в следующих растворах:

80 г/л NaOH; 1,5 мин;

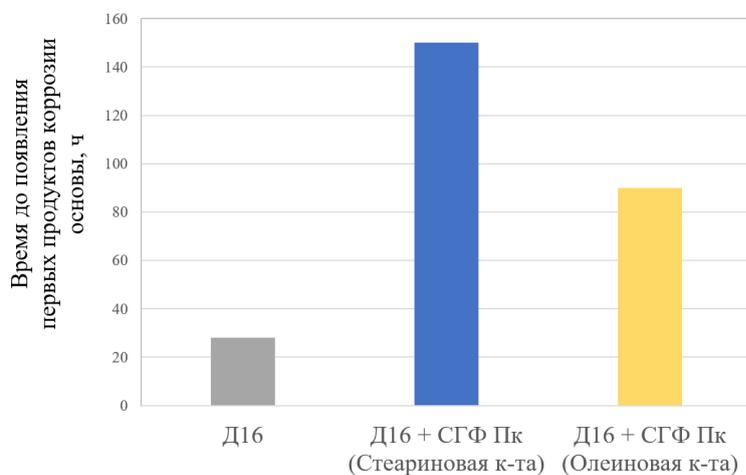
100 г/л NaOH; 1-1,5 мин;

120 г/л NaOH; 0,5-1,5 мин.

Параметром гидрофобного покрытия, определяющим его способность к самоочищению, является угол соскальзывания капли воды с его поверхности. При высоком значении угла скатывания капли будет затруднена самоочистка поверхности и снизится коррозионная стойкость покрытия.

Установлено, что угол скатывания для формирующегося супергидрофобного покрытия составил  $7^\circ$  после гидрофобизации стеариновой кислотой и  $20^\circ$  после гидрофобизации олеиновой кислотой. Для сравнения угол скатывания для негидрофобизированного сплава превышает  $100^\circ$ .

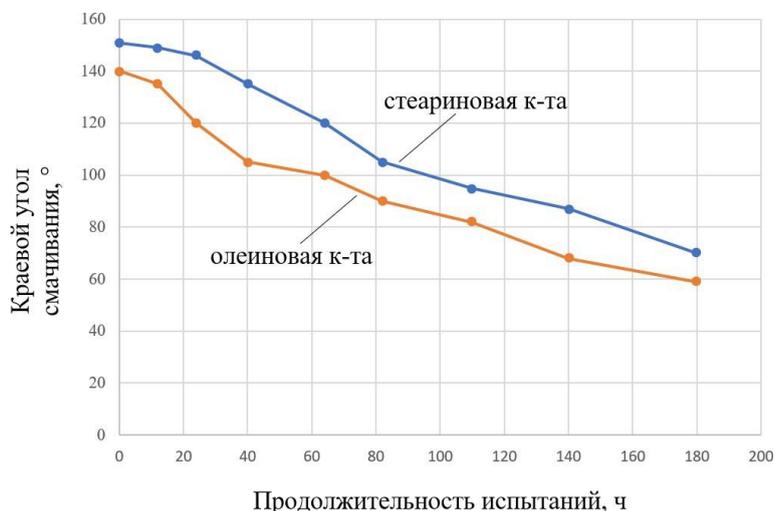
Коррозионные испытания в камере соляного тумана образцов сплава Д16 с гидрофобным покрытием показали, что разработанное покрытие выдерживает 150 ч в условиях соляного тумана до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный сплав начинает корродировать через 24 ч (рис. 1).



**Рисунок 1. – Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана (ASTM B117)**

Установлено, что после экспозиции образцов с покрытием в камере соляного тумана в течение 130 ч поверхность еще сохраняет

гидрофобные свойства, а после 180 ч происходит уменьшение краевого угла смачивания с  $151^\circ$  до  $70^\circ$ , что указывает на деградацию защитного покрытия. Следует обратить внимание, что поверхность сплава Д16 обработанная раствором на основе олеиновой кислоты теряет гидрофобность уже после 80 ч испытаний.



**Рисунок 2. – Зависимость угла смачивания от продолжительности коррозионных испытаний**

Наряду с этим, результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что даже, если покрытие на основе стearиновой кислоты теряет СГФ-свойства, оно продолжает обеспечивать высокую защиту сплава от коррозии: появление первого очага коррозии основы на образце наблюдалось лишь через 150 ч испытаний.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Х-2020-028»

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко, гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение, Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С.619-638.

2. Ю.И.Кузнецов, А.М.Семилетов, А.А.Чиркунов, И.А.Архипушкин, Л.П.Казанский, Н.П.Андреева, Гидрофобизация поверхности алюминия стearиновой кислотой и триалкоксисиланами для защиты от атмосферной коррозии, Журнал физической химии. 2018. Т 92. № 4. С. 512-521.

3. А.М.Семилетов, Ю.И.Кузнецов, А.А.Чиркунов, Гидрофобизация поверхности алюминия стearиновой кислотой и триалкоксисиланами для защиты от атмосферной коррозии, Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 512-521.

УДК 621.357.7

И.А. Адудин, К.А. Орлова, М.А. Шелухин,  
Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян  
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК- НИКЕЛЬ**

Кадмиевые покрытия широко используются для защиты от коррозии стальных изделий особенно в морских условиях, однако в силу своей токсичности они запрещены законодательством ряда государств [1]. Возможной заменой кадмиевых покрытий являются сплавы Zn-Ni с содержанием никеля 12-14 %. Такое содержание никеля обуславливает электрохимический характер защиты стальной основы [2-3]. Кроме того, цинк-никелевые покрытия могут использоваться в ряде случаев для повышения коррозионной стойкости взамен цинковых покрытий там, где нужна их высокая коррозионная стойкость, и процессов хроматной или другой конверсионной пассивации недостаточно. Востребованность покрытий сплавом цинк-никель возросла после принятия в 2011 году европейской директивы, полностью запрещающей присутствие токсичного кадмия в элементах и структурах электротехнического и электронного оборудования [4].

Отечественные разработки в области электроосаждения сплава цинк-никель не нашли практического применения из-за нестабильности состава сплава, нестабильности электролита, плохой воспроизводимости результатов, поэтому российские производители вынуждены использовать импортные технологии и композиции для электроосаждения сплава цинк-никель [5]. Применение импортных технологий и композиций имеет следующие недостатки: высокая стоимость, обусловленная в том числе длинным логистическим плечом и необходимостью складских резервов, риски прекращения поставок в связи с санкционной политикой. В связи с этим актуальна разработка процесса электроосаждения сплава Zn-Ni, содержащего 12-14% никеля.

Настоящее исследование посвящено разработке технологии нанесения на поверхность стали защитно-декоративных гальванических цинк-никелевых покрытий из щелочного аминосодержащего электролита.

Был исследован аминоксодержащий щелочной электролит для электроосаждения сплава цинк-никель следующего состава моль/л:  $Zn^{2+}$  (в виде ZnO) 0,1-0,2; NaOH 2-4;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,03; L10 (алифатический аминоксодержащий лиганд) 0,15-0,9.

Исследовано влияние мольного отношения  $Ni^{2+}/L10$  и  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  в растворе на содержание никеля в покрытии. Можно заметить, что с ростом мольного отношения  $Ni^{2+}/L10$  в электролите, содержание никеля в покрытии изменяется несущественно. При этом с ростом мольного отношения  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  содержание никеля в сплаве снижается (табл.1). Кроме того, установлено, что при увеличении содержания цинка в покрытии, внешний вид покрытия ухудшается.

**Таблица 1** Зависимость содержания никеля в покрытии от мольного отношения  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}/L-10$  при температуре 22°C

Мольное отношение $Ni^{2+}/Zn^{2+}$	Мольное отношение $Ni^{2+}/L10$			
	0,2 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,15 L10)	0,1 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,3 L10)	0,05 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,6 L10)	0,033 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,9 L10)
0,15 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,2 $Zn^{2+}$ )	12,1	12,8	12,3	12,7
0,2 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,14 $Zn^{2+}$ )	11,8	11,8	11,9	11,9
0,3 (0,03 $Ni^{2+}$ ; 0,1 $Zn^{2+}$ )	10,4	10,2	10,9	11,1

Из таблицы 1 видно, что покрытия сплавом цинк-никель с оптимальным содержанием никеля (12-14%) формируются в диапазоне мольных отношений  $Ni^{2+}/L10$  от 0,033 до 0,2 при мольном отношении  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  в электролите 0,15 и рабочей температуре 22 °C. При мольном отношении  $Ni^{2+}/L10$  0,2 и  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  0,15 достигается наилучшее качество покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поправка к химическому регламенту Европейского союза REACH (EC) No 1907/2006 «О производстве и обороте химических

веществ, испытаниях продукции» (утв. Еврокомиссией с декабря 2011 года).

2. K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith, The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings // Corros. Sci. 1993.Vol. 35. P. 1267-1272.

3. S. Fashu, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu, Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent // Surf. Coat.Technol. 2014.Vol. 242. P. 34-41

4. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании» (утв. Европейским парламентом и Советом 08.06.2011)

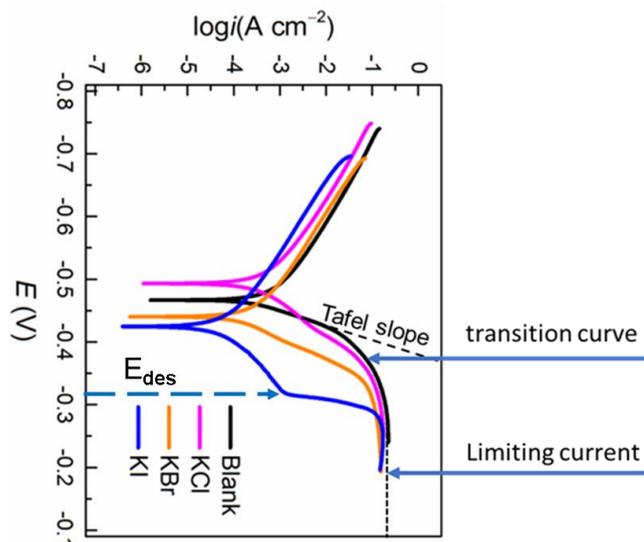
5. Alkaline zinc-nickel alloy plating baths: pat. US 5417840. United States. заявл. 21.10.93; опубл. 23.05.95. 8 p.

М.А. Плетнев, проф., д-р хим. Наук  
(ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, г. Ижевск)

## ДЕСОРБЦИЯ ИНГИБИТОРОВ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных ингибированию анодного растворения (АР) железа, нет оснований полагать, что имеющиеся в литературе экспериментальные факты получили исчерпывающую теоретическую трактовку.

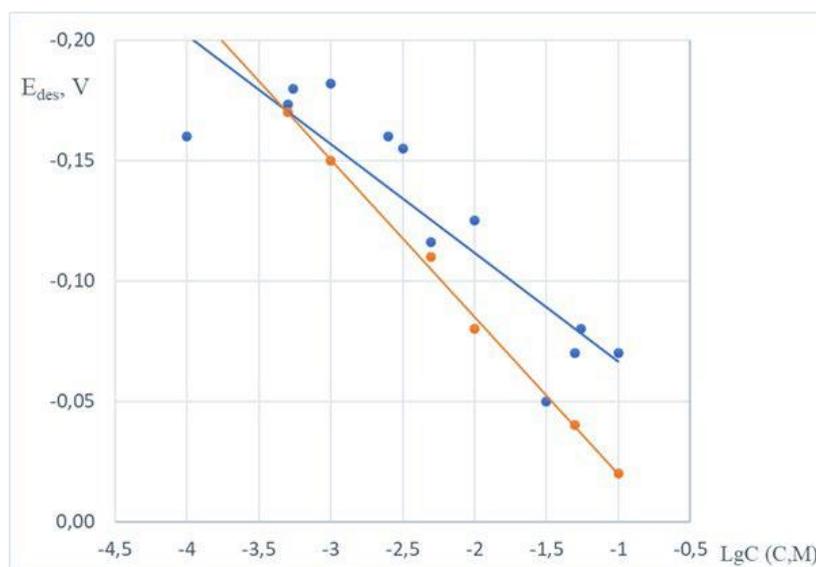
В данной работе рассмотрены некоторые особенности действия ингибиторов различной природы на анодное растворение железа и низкоуглеродистой стали в кислых средах. З.А. Иофа и сотр. было впервые показано, что в присутствии иодид-ионов на железе в серной кислоте при малых поляризациях в анодной области потенциалов анодная реакция тормозится, сменяясь резким увеличением плотности анодного тока на несколько порядков [1]. Аналогичные результаты были получены не только для ионов  $I^-$ , но и для других галогенид-ионов. Хойслер назвал потенциал, при котором происходит резкое увеличение плотности анодного тока, «потенциалом неполяризуемости» [2]. Кеше назвал величину потенциала, при котором происходит резкое увеличение плотности анодного тока, «пороговым потенциалом» [3].



**Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые мягкой стали в 0.5 М  $H_2SO_4$  в отсутствие и присутствии  $5 \times 10^{-3}$  М KX (X=Cl, Br, I). Приведено с согласия L. Guo and other [4].**

На примере влияния галогенид-ионов на анодное растворение железа в серной кислоте [4] видно, что десорбция начинается в области потенциалов, в которой происходит переход анодного процесса из тафельской области в область предельных токов.

Причиной наблюдаемого явления является десорбция галогенид-ионов, которая происходит в узком диапазоне потенциалов, что было подтверждено методом рентгеновской электронной спектроскопии. Следовательно, значение потенциала, при котором происходит резкое увеличение анодного тока, лучше назвать десорбционным потенциалом ( $E_{des}$ ). В работе проанализированы экспериментальные результаты исследований, в которых аналогичные явления происходят не только в присутствии галогенид-ионов, но и других ингибиторов кислотной коррозии железа и низкоуглеродистой стали различной природы.

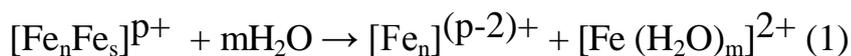


**Рисунок 2 – Зависимость потенциала десорбции иодид-ионов от концентрации в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [5].**

С увеличением концентрации иодид-ионов потенциал десорбции 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> смещается в сторону положительных значений. Интервал потенциалов десорбции галогенид-ионов составляет  $-0,22 \div -0,04$  В [5]. Из анализа данных следует, что ингибиторы кислотной коррозии различной природы - галогенид-ионы, катионные ингибиторы в присутствии галогенид-ионов, азотсодержащие и серосодержащие соединения, а также «зеленые» ингибиторы различного состава - десорбируются в одинаковом интервале потенциалов. Следовательно, потенциалы десорбции не

зависят от природы ингибиторов. Можно предположить, что они определяются свойствами анодно поляризованного металла. Все перечисленные в обзоре ингибиторы способны адсорбироваться на поверхности металла за счет химических сил, как и указанные выше иодид-ионы, СО и фенилтиомочевина. Катионные ингибиторы, не обладающие электронодонорными свойствами, в отсутствие галогенид-ионов не адсорбируются в анодной области потенциалов. Известно, что галогенид-ионы увеличивают адсорбцию катионных ингибиторов. Из результатов этого обзора следует, что в присутствии органических катионов, таких как тетрабутиламмоний, галогенид-ионы десорбируются при более положительных потенциалах, чем в их отсутствие. Причина заключается в том, что катионы, расположенные поверх слоя хемосорбированных анионов, блокируют процесс десорбции продуктов анодного растворения - катионов металлов, что увеличивает область потенциалов, в которой анионы способны оказывать деполяризующее действие на анодный процесс.

Поэтому подход к интерпретации результатов, представленных в работе, связан с анализом механизма анодного растворения железа. В металлах все валентные электроны коллективизированы, образуя единую подсистему квазисвободных электронов на уровне Ферми. Изменение энергии уровня Ферми электронов за счет изменения потенциала электрода является основной причиной влияния потенциала электрода на скорость переноса заряда электронов в электрохимических реакциях. При анодной поляризации металла происходит понижение уровня Ферми. Исследования электронной подсистемы кристаллического железа показали, что каждый атом металла в кристаллической решетке переносит на уровень Ферми три электрона. По этой причине активационный барьер, связанный с переносом первого и второго электронов от поверхностного атома  $Fe_s$  в зону проводимости металла при анодном растворении, отсутствует. Акт деполяризации анода  $[Fe_n]^{p+}$  как кооперативной системы с более низким уровнем Ферми из-за поляризации ( $p^+$  - условный заряд поляризованного анода) заключается в переносе иона, покидающего металл, в поверхностный слой электролита:



Другим методом частичной деполяризации анода является адсорбция и переход электронов атомов кислорода молекул воды, галогенид-ионов и других электронодонорных ингибиторов,

описанных в этой работе, которые из-за электронодонорных свойств гетероатомов или кратных связей снижают анодную поляризацию.

Ранее было показано, что уменьшение плотности поверхностных электронных состояний с увеличением анодной поляризации может приводить при достаточно больших анодных перенапряжениях к полной делокализации атомов первых поверхностных слоев кристаллов, контактирующих с жидкой фазой. Возникает особое структурно неупорядоченное квазижидкое состояние этого слоя с ближним порядком, характерным для двумерного адсорбционного слоя в электролите. При электровосстановлении металлов на одной из стадий была обнаружена жидкая быстро кристаллизующаяся фаза металла. В условиях образования двумерной квазижидкой фазы с поверхности металла десорбция любых ингибиторов происходит независимо от их химической природы.

В настоящей работе проанализированы процессы десорбции ингибиторов кислотной коррозии железа в области анодных потенциалов. Основной вывод из результатов, полученных разными авторами, заключается в том, что диапазон потенциалов десорбции не зависит от химической природы ингибиторов. Следовательно, десорбция определяется свойствами анодно поляризованного металла. Анализ данных, полученных в обзоре, проведен с позиций кооперативного характера электронной подсистемы металла. Для более глубокого понимания выявленных закономерностей целесообразно продолжить накопление экспериментального материала, а также провести теоретический анализ результатов с использованием квантово-химических и статистических методов исследования систем металл-коррозионная среда-ингибитор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Z. A. Jofa, G. B. Rozhdestvenskaja, Russ. J. Phys. Chem., 1953. 91, 1159.
2. K. E. Heusler, G. H. Cartledge., J. Electrochem. Soc., 1961. 108, 732. DOI: 10.1149/1.2428207.
3. H. Kaesche., Adsorption Inhibitors of Acid Iron Corrosion/Springer- Verlag Berlin Heidelberg 2003 P.144-158 DOI: 10.1007/978-3-642-96038-3\_7.
4. L. Guo, Y. Ou, X. Shen, S. Kaya, W. Shi, R. Zhang, X. Zheng. J. Int. J. Electrochem. Sci., 2017, 12, 7064. doi: 10.20964/2017.08.04/.
5. M.A. Pletnev, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, 9, no. 3, 842–866. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-4.

УДК 544.653.3

А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук  
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## **МОДИФИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОЙ ЛИГАТУРЫ Al-Zr**

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием промышленности, возрастает спрос на алюминий и многокомпонентные сплавы на его основе. Одними из наиболее востребованных в аэрокосмической отрасли и электротехнике являются алюминиевые сплавы с добавками циркония, поскольку его содержание в алюминии в пределах 0.2 мас. % существенно измельчает зерно, повышает прочность и термоустойчивость свойств при нагреве до 300°C. Легирование алюминия тугоплавкими металлами осуществляют путем растворения в чистом алюминии соответствующих лигатур, состав и структура которых может существенно влиять на свойства производимых сплавов.

В настоящее время существует ряд промышленных и разрабатываемых способов производства лигатур Al-Zr [1]. Одним из перспективных является способ получения лигатуры Al-Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> при температуре 750-800°C [2]. Ранее нами была показана возможность получения таким способом лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас.% при извлечении циркония из оксида до 100 %. Благодаря высокой растворимости оксидов и постоянной регенерации электролита получение лигатуры может осуществляться непрерывно без потерь циркония. Однако наряду с преимуществами возникает вопрос о возможности дальнейшего практического использования такой лигатуры, в частности, для модификации свойств алюминиевых сплавов.

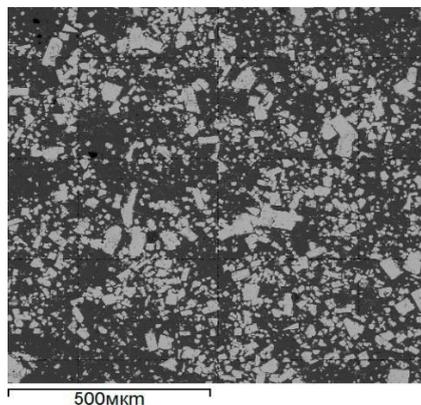
В данной работе изучена возможность модификации структуры и свойств алюминиевого сплава лигатурой Al-Zr, полученной при электролизе расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> из оксидного сырья.

Исходную лигатуру Al-Zr получали электролизом расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с периодической подгрузкой ZrO<sub>2</sub> при температуре 800°C в электролизере на силу тока до 100 А, по ранее описанному способу [2]. Синтез лигатуры проводили в графитовом контейнере на воздухе при постоянном перемешивании алюминия со скоростью 100 об/мин. Перемешивание алюминия осуществляли при помощи графитовой

мешалки, которая дополнительно являлась токоподводом к алюминиевому катоду, расположенному на дне контейнера. Анодом служил цилиндрический графитовый анод. Катодную плотность тока в процессе электролиза поддерживали равной  $0.5 \text{ A/cm}^2$  на основании результатов поляризационных измерений в используемом расплаве [3]. Электролиз периодически приостанавливали для извлечения лигатуры Al-Zr из электролизера. Для изучения модифицирующей способности полученной лигатуры использовали сплав АК6 (мас.%): 1.8Cu; 0.7Fe; 0.7Si; 0.4Mn; 0.4Mg; 0.3Zn; 0.1Ni; 0.1Ti; остальное - алюминий.

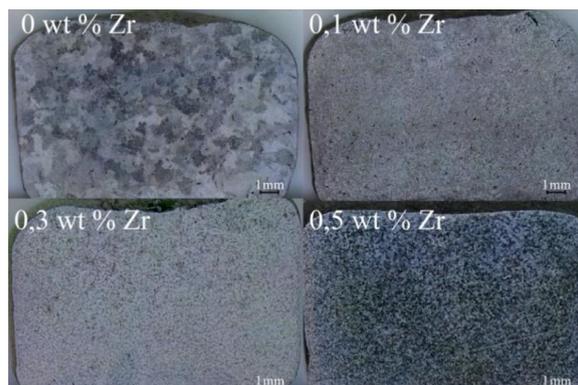
Модификацию сплава лигатурой Al-Zr осуществляли в высокотемпературной камерной электропечи ПВК-1.4 25. Слиток сплава АК6 загружали в печь в графитовом тигле. Печь нагревали до  $900^\circ\text{C}$ , после чего убирали шлак с поверхности сплава, и добавляли расчётное количество лигатуры Al-Zr. Тигель со сплавом выдерживали в печи 10 минут при температуре  $900^\circ\text{C}$ , после чего сплав перемешивали графитовой мешалкой, извлекали тигель из печи, и выливали часть расплава в установку быстрой заковки в медный щелевой кокиль с зазором 2 мм, а избыточную часть лигатуры в чугунный кокиль. После охлаждения полученные образцы извлекали и анализировали на предмет состава и микроструктуры.

Всего было получено более 8 кг лигатуры Al-Zr с содержанием циркония от 10 до 11 мас.%, типичная микрофотография которой представлена на Рис. 1. Цирконий в лигатуре преимущественно представлен интерметаллидными соединениями размером от 5 до 50 мкм, преимущественно состава  $\text{Al}_3\text{Zr}$  по данным рентгенофазового анализа.



**Рисунок 1 – Микрофотография лигатуры Al-Zr с 10 мас. % циркония**

Для изучения модифицирующей способности добавок циркония, были получены слитки сплавов АК6 с добавками циркония 0,1; 0,3; 0,5 мас. % при стандартной скорости охлаждения в графитовой изложнице при комнатной температуре. При изучении макроструктуры полученных сплавов было установлено, что добавка циркония уже в количестве 0,1 мас % измельчает зерно в 4-5 раз (Рис. 2), что согласуется с известными представлениями о влиянии циркония на макроструктуру алюминиевых сплавов [4].



**Рисунок 2 – Фотографии сплава АК6 без добавки циркония и с содержанием циркония 0.1, 0.3 и 0.5 мас. % циркония**

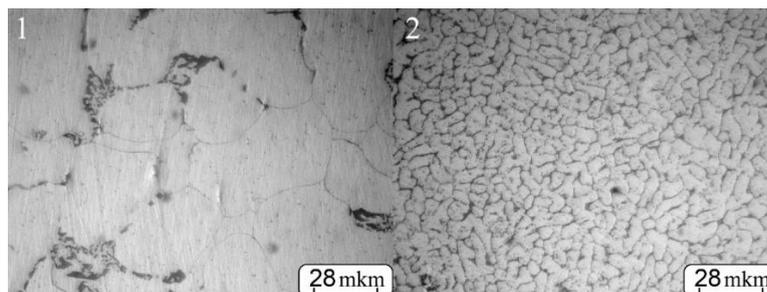
При изучении микроструктуры было установлено, что добавка циркония снижает средний размер зерен, но не влияет на микроструктуру сплава. Это указывает на преимущественное влияние циркония на состав и свойства межзеренных границ. При изучении свойств полученных сплавов было установлено, что микротвердость полученных образцов меняется незначительно при увеличении содержания циркония, что предположительно связано с более выраженным влиянием прочих легирующих компонентов сплава. На основании полученных данных можно сделать вывод, что цирконий проявляет эффект измельчения зерна независимо от наличия других легирующих элементов, но не проявляет аддитивного увеличения твердости с другими компонентами сплава.

Для изучения влияния скорости кристаллизации на структуру сплавов, методом центробежного литья были получены диски сплава АК6 (Ø 80 мм. толщина 2 мм) при максимальной скорости охлаждения  $10^3$  К/с на краях диска.

Сравнение микроструктуры сплавов (Рис. 3), также показывает многократное уменьшение размеров зерна без изменения формы или структуры при увеличении скорости охлаждения. Изучение совместного влияния скорости охлаждения и добавок циркония,

показывает многократное уменьшение средних размеров зерна (более чем в 25 раз), при том, что наиболее мелкие зерна не превышают 5 мкм. Более выраженные эффекты увеличения твердости и снижения размеров зерна при одновременном легировании цирконием и закалке сплавов, указывает на аддитивный эффект этих воздействий.

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность практического применения лигатуры Al-Zr, полученной при электролизе оксидно-фторидных расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.



**Рисунок 3 – Микрофотографии сплава АК6 без добавок циркония, полученного при разных скоростях охлаждения:  
1 – стандартной; 2 –  $10^3$  К/с.**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90144

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Suzdaltsev, A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide- fluoride melts: A review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.
- 2 Filatov, A.A. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF- NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> melts / A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165(2). – P. E28-E34.
- 3 Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – №2. – С. 110-116.
- 4 Brodova, I.G. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al-Zr alloy by severe plastic deformation / I.G. Brodova, D.V. Bashlykov, A.B. Manukhin, V.V. Stolyarov, E.P. Soshnikova // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 44. – P. 1761-1764.

УДК 544.653.3

А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук  
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

### **КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ БОРА В РАСПЛАВЕ KF- AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Электроосаждение бора из оксидно-фторидных расплавов с добавками B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет интерес с точки зрения разработки как новых способов получения лигатур алюминия с бором [1], так и способов электрохимического формирования защитного, смачиваемого алюминием, покрытия на катодные графитовые подины электролизера для производства алюминия [2]. Обе задачи представляются актуальными, поскольку лигатуры Al-B в настоящее время производят алюминотермическим восстановлением относительно дорогих солей с образованием не востребуемых отходов, в то время как реализованные способы нанесения смачиваемых покрытий на катодные подины электролизеров для получения алюминия отсутствуют.

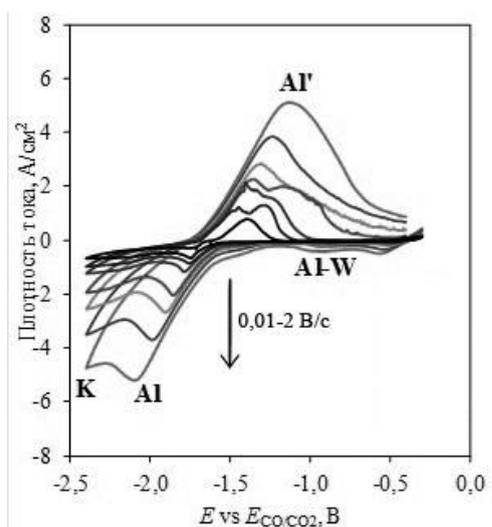
В данной работе изучена кинетика электроосаждения бора из расплава KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 750°C.

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродной ячейке. Электролит и электроды размещали в графитовом тигле в защитном корундовом контейнере. Графитовый тигель с расплавленным электролитом также выполнял функцию противоиэлектрода. При измерениях в качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама экранированные корундом. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO<sub>2</sub> электрода [3]. Измерения проводили методом вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах ±2°C при помощи термопары S-типа и терморегулятора “Варта ТП-703”.

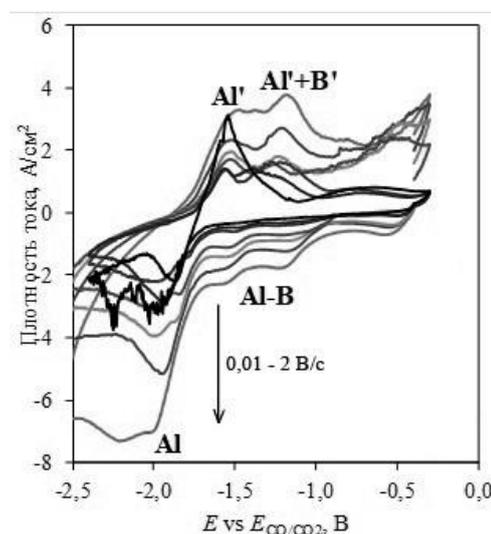
Для установления влияния добавки B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кинетику катодного процесса были получены вольтамперограммы в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при прочих равных условиях. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с 1.0 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 750°C и разных скоростях развертки потенциала, приведены на Рисунке 1.

Электровосстановление алюминия протекает при потенциале отрицательнее  $-1.3$  В относительно потенциала электрода сравнения, при этом в зависимости от скорости развертки в области потенциалов от  $-1.7$  до  $-2.1$  формируется пик электровосстановления алюминия **Al**. В анодной области вольтамперограмм наблюдается пик окисления алюминия **Al'**. При повышении скорости развертки потенциала выше  $0.5$  В/с на вольтамперограммах в области потенциалов от  $-0.5$  до  $-1.0$  В начинает проявляться катодный пик **Al-W**, связанный с разрядом примесных ионов или разрядом ионов алюминия с образованием интерметаллидных соединений Al-W.

При добавлении в расплав  $0.5$  мас.%  $B_2O_3$  на хроновольтамперограммах в области положительных потенциалов выделения алюминия появляются дополнительные пики, связанные с электровыделением бора (рисунок 2).



**Рисунок 1 –**  
**Вольтамперограммы,**  
**полученные на вольфраме в**  
**расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с 1.0 мас.%**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 750°C и**  
**скоростях развертки**  
**потенциала 0.01-2 В/с**

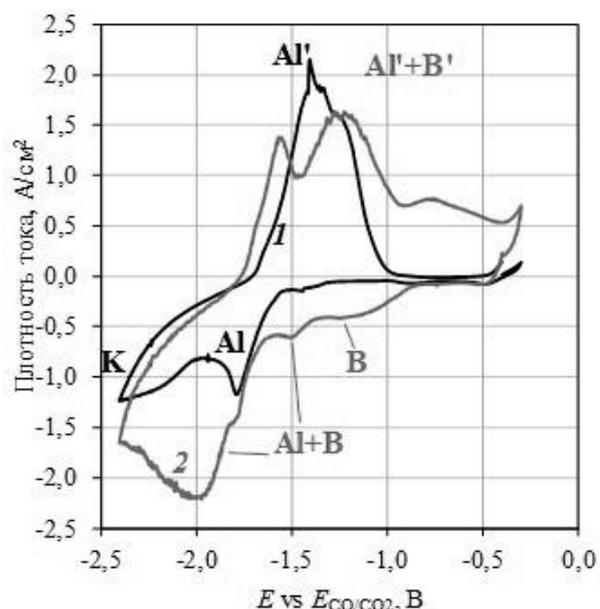


**Рисунок 2 –**  
**Вольтамперограммы,**  
**полученные на вольфраме в**  
**расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с 1.0 мас.%**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.5 мас.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при**  
**температуре 750°C и скоростях**  
**развертки потенциала 0.01-2**  
**В/с**

Влияние добавки  $B_2O_3$  можно детальнее проследить из вольтамперограмм, полученных при скорости развертки потенциала  $0,1$  В/с (рисунок 3). Электровосстановление бора фиксируется при потенциале отрицательнее  $-0.8$  В относительно потенциала электрода сравнения, при этом в области потенциалов около  $-1.1$  В формируется пик индивидуального осаждения бора, а

при  $-1.5$  В – пик совместного осаждения бора с алюминием. При повышении скорости развертки потенциала токи данных пиков увеличиваются, при этом потенциалы практически не меняются (рисунок 2), что характерно для электрохимически обратимого процесса, протекающего в условиях диффузионных затруднений.

Полученные результаты необходимы для разработки способов получения лигатур алюминия с бором и нанесения смачиваемого алюминием покрытия на катоды электролизера для получения алюминия.



**Рисунок 3 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$ -1 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), и в этом же расплаве с добавкой 0.5 мас.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  (2). Температура  $750^\circ\text{C}$ , скорость развертки потенциала  $0.1$  В/с**

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Suzdaltsev, A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide- fluoride melts: A review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.

2 Pawlek, R.P. Wettable cathodes: An update / R.P. Pawlek // Light Metals. – 2010. – P. 377.

3 Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при  $700 - 960^\circ\text{C}$  / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1251.

Леонова А. М. (1), Леонова Н. М. (1),  
Трофимов А. А. (1,2), Зайков Ю. П. (1,2)

(1) Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург,  
620002 Россия

(2) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академи-  
ческая, 20, Екатеринбург, 620137, Россия

## **ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

В настоящее время разработка фотоэлектрических элементов вызывает особый интерес из-за возможности модифицировать энергию фотона в электрическую, а также из-за экологичности, модульности и надежности. Кремний – как материал для изготовления солнечных элементов – с момента своего появления привлекает внимание, так как он обладает высокой эффективностью преобразования солнечной энергии, стабильностью и безопасностью.[1]. На текущий момент известны множество способов получения кремниевых материалов, используемых в фотоэлектрической промышленности: карбо и магнетермическое восстановление, химическое осаждение из паровой фазы, вытягивание из расплава, кристаллизация тонких пленок аморфного кремния с помощью отжига или электронно-лучевого плавления. В таких методах необходимо использование сложного оборудования и больших энергозатрат, что приводит к низкой производительности и высокой стоимости [2,3]. Электроосаждение в расплавленных солях – это один из альтернативных методов получения кремниевых материалов, из-за низкой стоимости и простоты эксплуатации.

В работе исследуются фотоэлектрохимические свойства кремния, полученные или модифицированные в расплавленных солях. Для электроосаждения кремниевых материалов использовали потенциостат PGSTAT Autolab 302 с программным обеспечением Nova 1.12 (Metrohm, Нидерланды).

Для модифицирования, а также получения кремния методом электролиза использовали трехэлектродную схему, все опыты проводились в кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа. Текстурирование кремния осуществляли в расплаве  $K_2WO_3 - Na_2WO_4 - WO_3$  при температуре  $700^\circ C$  с различным соотношением компонентов. Рабочим электродом служила кремниевая пластина с размерами:  $16 \times 4 \times 0,4$  мм. В качестве противоиэлектрода использовалась платиновая фольга, пла-

тиновая проволока применялась как электрод сравнения. Перед катодной обработкой электрод выдерживали в расплаве разное время. Образец выдерживали под катодным перенапряжением 200 мВ в течение 15 с.

Электроосаждение кремния проводили в расплаве  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  (99% : 1% масс. соответственно). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродную пластину с размерами:  $10 \times 4,1 \times 2,6$  мм, электрод сравнения и противозлектрод – кремний. Электролиз проводили в течение 8 часов при температуре  $792^\circ\text{C}$  при катодной плотности тока  $85 \text{ mA/cm}^2$ .

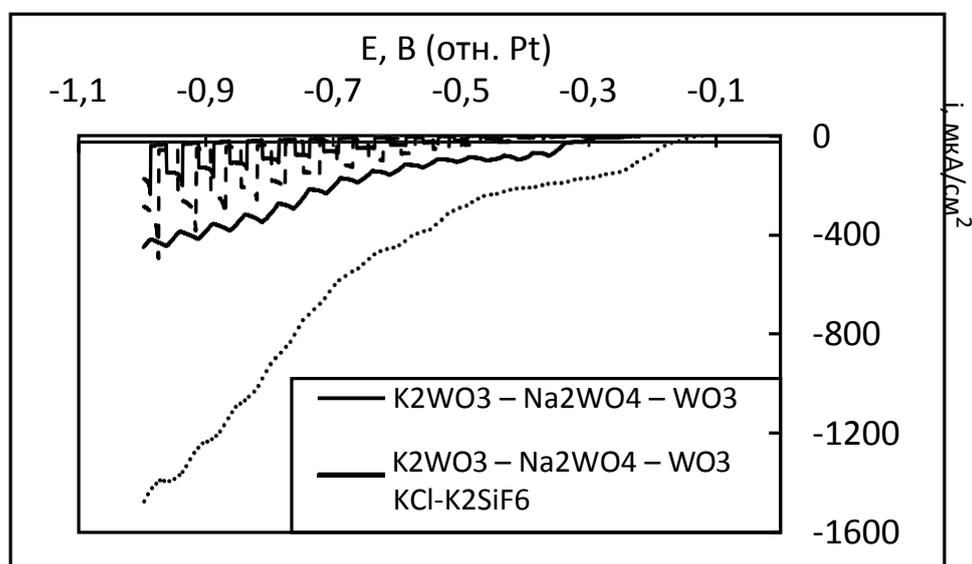
Кремниевые пленки также были получены из расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-4\% масс. K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $560^\circ\text{C}$  и потенциале осаждения  $-0,15 \text{ В}$  относительно кремния. Рабочим электродом служила стеклоуглеродная подложка ( $10 \times 4,1 \times 2,6$  мм), в качестве противозлектрода и электрода сравнения – кремниевая пластина.

Для измерения значений фототока использовали электрохимическую станцию ZiveLAB SP5. Измерения проводили в режиме линейной развертки потенциала. Источником света служил солнечный симулятор Oriel LCS-100 со стандартным фильтром AM1.5G и интенсивностью света  $100 \text{ мВт/см}^2$ . Все фотоэлектрохимические измерения проводили по трехэлектродной схеме в кювете из кварцевого стекла толщиной 2 мм. В качестве электрода сравнения использовалась платиновая проволока, погруженная в капилляр Луггина, противозлектрод – платиновая фольга ( $15 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$ ). Электролит представлял собой ацетонитрил (99,9%), содержащий 0,1 М тетрабутиламмонийхлорид (Sigma Aldrich), который действует как фоновый электролит, и 0,05 М этилвиологен дииодид как окислительно-восстановительный агент.

На рисунке 1 представлены данные фотоэлектрохимических испытаний образцов кремниевых материалов, текстурированных в расплаве:  $\text{K}_2\text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ ; волокон, полученных в расплаве  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  (99% : 1% масс.) и пленок из  $\text{LiCl-KCl-CsCl-4\% масс. K}_2\text{SiF}_6$ .

Отклонения плотности тока показывают моменты включения и выключения света на образцах. При смещении потенциала в катодную область прослеживается рост фототока у образцов, текстурированных из расплавов  $\text{K}_2\text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ . Текстурирование образцов прямыми и обратными пирамидами приводит к увеличению фототока до 50% по сравнению с исходной подложкой, также возможно имеет место эффект от осаждения фотоактивного  $\text{WO}_3$  на поверхности. У образцов, полученных из расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-4\% масс. K}_2\text{SiF}_6$  наблюдается слабый отклик на свет, несмотря на высокую чистоту

покрытия. Большой фоновый ток свидетельствует о наличии большого количества не покрытых кремнием участков подложки. Для образцов, полученных из расплава  $KCl-K_2SiF_6$  наблюдается одинаковая разница между темновым и световым током (примерно  $50 \text{ мкА/см}^2$ ) при потенциалах от  $-0,7 \text{ В}$  до  $-1 \text{ В}$ . Также ввиду преимущественно пористообразной структуры полученного осадка и большого количества вызванных этим поверхностных дефектов можно предположить крайне высокую скорость поверхностной рекомбинации заряда, а также необходимость прохождения большого расстояния носителю заряда до точки токоотбора. Возможно, при получении сплошных компактных осадков удастся достичь гораздо более высокой плотности фототока.



**Рисунок 1. – Зависимость плотности тока от потенциала для образцов, полученных из различных расплавленных солей**

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037)

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Process for Solar Grade Silicon Production by Molten Salt Electrolysis Using Aluminum-Silicon Liquid Alloy / T. Oishi, M. Watanabe, K. Koyama [et al.]. Journal of The Electrochemical Society, 2014.
- 2 Liquid-Tin- Assisted Molten Salt Electrodeposition of Photoresponsive n-Type Silicon Films / Junjun Peng, Huayi Yin, Ji Zhao, Xiao Yang [et al.]. Advanced Functional Materials, 2017.

Леонова Н. М. (1), Леонова А. М. (1),  
Трофимов А. А. (1,2), Зайков Ю. П. (1,2)

(1) Уральский федеральный университет,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

(2) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул.  
Академическая, 20, Екатеринбург, 620137, Россия

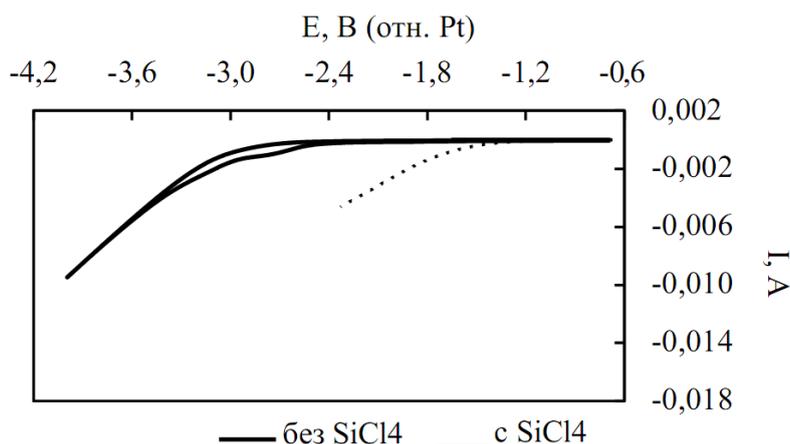
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЯ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящее время кремний является незаменимым полупроводником для устройств электронной промышленности и фотоэлектрических преобразователей. Также данный материал является потенциально лучшей заменой графитового анода литий-ионных источников тока, поскольку он обладает высокой теоретической емкостью 4200 мАч/г. Его существенно проблемой является объемное расширение (400%) и низкая практическая емкость. Решением этой проблемы является использование тонких пленок. Их удельные начальные емкости составляют 2500-3500 мАч/г [1]. Однако недостатком тонкопленочных анодов является толщина пленки кремния. Достоинствами кремниевых тонкопленочных анодов является стабильность, сохранение емкости, а также они работают быстрее из-за более коротких путей введения / удаления Li-ионов.

В настоящее время разработано и внедрено множество способов («Сименс»-процесс, метод Чохральского, карботермический метод и др.) получения высокочистого кремния, однако все они требуют высоких температур. Разрабатываются как химические (электроосаждение кремния из органического электролита, химическое осаждение из газовой фазы и другие), так и физические методы (магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение и другие) получения тонких пленок кремния. Электроосаждение кремниевых тонких пленок считается простым и недорогим способом. Недостатком такого метода является нестабильность источника кремния ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  и другие) на воздухе и в водных средах, а также электрохимическое разложение электролита и внедрение его в осадок. К достоинствам стоит отнести низкие энергетические затраты, а также возможность осаждения на большое количество материалов, что затруднено при использовании высокотемпературных методов, ввиду образования силицидов. Целью данной работы являлось исследование процессов протекающих при осаждении кремния в органических электролитах.

Все эксперименты были проведены с помощью элеткрохимической станции ZiveLab SP2. Электроосаждение кремния проводилось в перчаточном боксе в атмосфере аргона, при комнатной температуре. Состав электролита: 0,5М  $\text{SiCl}_4$ , 0,1М тетрабутиламмоний хлорид (ТВАСl), в качестве растворителей использовали пропиленкарбонат (РС), ацетонитрил (АСN), диметилсульфооксид (DMSO). В качестве рабочего электрода использовалась медная и никелевая фольга. Электродом сравнения служила платиновая проволока, противoeлектродом – платиновая пластина. Содержание воды в приготовленном электролите определялось с использованием титратора Карл-Фишера и составляет 30-80 ppm. Также проводили эксперимент по стабильности раствора ввиду большого давления паров (200 мм.рт.ст при 25°C)  $\text{SiCl}_4$ .

На рисунке 1 показаны циклические вольтамперограммы без и с добавлением  $\text{SiCl}_4$ , растворитель РС при скорости развертки 0 мВ/с.

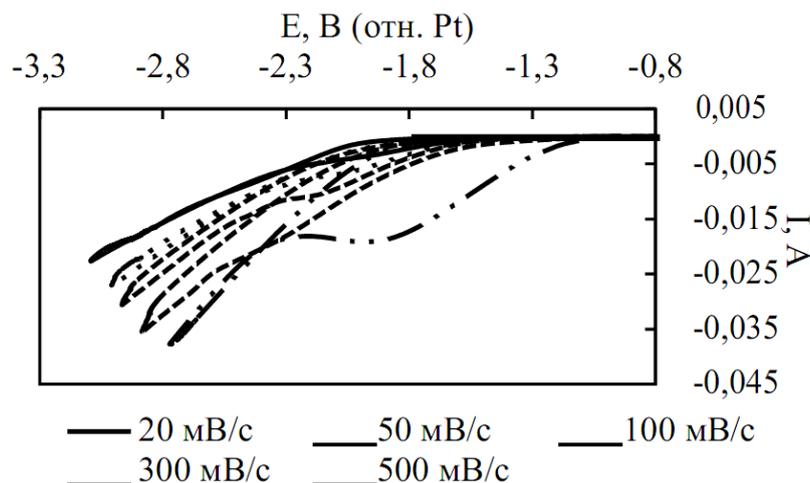


**Рисунок 1. – Циклические вольтамперограммы (без / с добавлением  $\text{SiCl}_4$ , медная подложка) при скорости развертки 100 мВ/с**

Из графика на рисунке 1 видно, что при добавлении  $\text{SiCl}_4$  происходит значительный рост тока во всех используемых растворителях. Были получены циклические зависимости при различных скорости развертки потенциала, на рисунке 2 представлена зависимость в электролите на основе ацетонитрила.

Потенциал для осаждения кремния был выбран в области пика на циклической вольтамперограмме. Осаждение кремния при потенциалах -3,1 В; -2,0 В; -3,4 В в растворе 0,5М  $\text{SiCl}_4$ , 0,1М ТВАСl и растворителями РС, АСN и DMSO подтверждается картами распределения элементов полученных на электронном микроскопе Phenom ProX при анализе образцов полученных методом

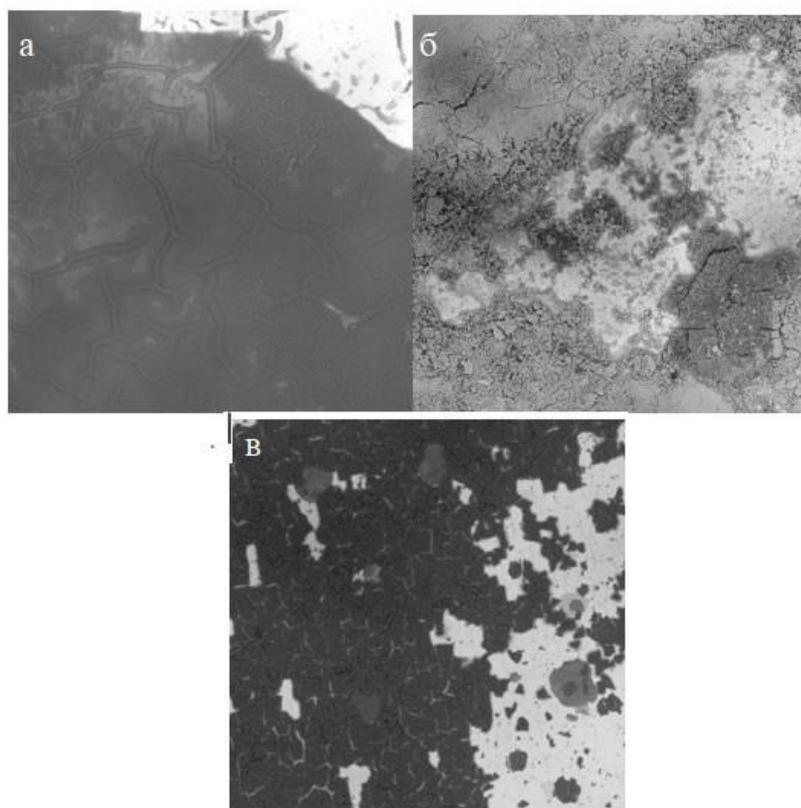
потенциостатического электролиза при потенциалах отрицательнее 3 В (рисунок 3). В некоторых работах имеются данные об осаждении кремния при потенциалах менее 2В [2], однако наши исследования свидетельствуют об отсутствии восстановления кремния на поверхности медной и никелевой подложки при данном потенциале. В литературе имеется информация о восстановлении в данной области воды [3].



**Рисунок 2. – Циклическая вольтамперограмма при разных скоростях на медной подложке в электролите на основе ацетонитрила**

Наименьшее количество трещин и однородность покрытия наблюдается на медных и никелевых подложках в электролитах на основе пропиленкарбоната. Увеличение времени осаждения приводит к зарастиванию трещин и образованию сплошных пленок, однако после прохождения заряда в  $\square 15 \text{ Кл/см}^2$  и увеличения толщины пленки до 3 мкм происходит отслаивание пленки от подложки. В электролитах на основе ацетонитрила покрытие напоминает многослойное с множественными трещинами, доходящими до подложки. Осаждение кремния в DMSO не происходит, на поверхности наблюдаются только разрозненные участки с очень малым содержанием кремния.

Исследование элементного состав пленок указывает на большое содержание примесей в осадке, преимущественно кислород (до 40% мас.), углерод, хлор. Данные примеси делают невозможным использование полученного таким образом кремния в устройствах преобразования энергии, однако не ограничивает возможное использование в литий-ионных источниках тока.



**Рисунок 3. – Внешний вид осадков на медной подложке после потенциостатического электролиза в растворах: а – РС, б – АСN, в 2013 DMSO.**

Темный цвет соответствует кремнию, светлый - медная подложка.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037)

#### ЛИТЕРАТУРА

1 A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries / A. Mukanova, A. Jetybayeva, Seung-Taek Myung [et. al.]

// Materialstoday energy. – 2018. – Vol. 9. – С. 49-66.

2 Amorphous nanosizedsilicon silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries / W. Li, X. Guo, Y. Lu [et. al.] // Energy Storage Materials. – 2017. – С. 203-208.

4. Electrodeposition of amorphous silicon anode for lithium ion batteries / R. Epur, M. Ramanathan, F. R. Beck [et. al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2012. – Vol. 177. – С. 1157-1162.

УДК 621.357.7

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,  
Д.Ю. Гульпа, магистрант,  
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,  
(БГУИР, Минск)

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-СЕРЕБРО

Электрохимические покрытия на основе олова применяют в качестве финишных покрытий для печатных плат. Исследованы особенности механизма формирования двухкомпонентного сплава  $Sn-Ag$ . Выбран состав электролита эффективный для формирования покрытий под пайку для замены покрытий олово-свинец. Изучено влияние условий электролиза на соотношение металлов в сплавах и микроструктуру.

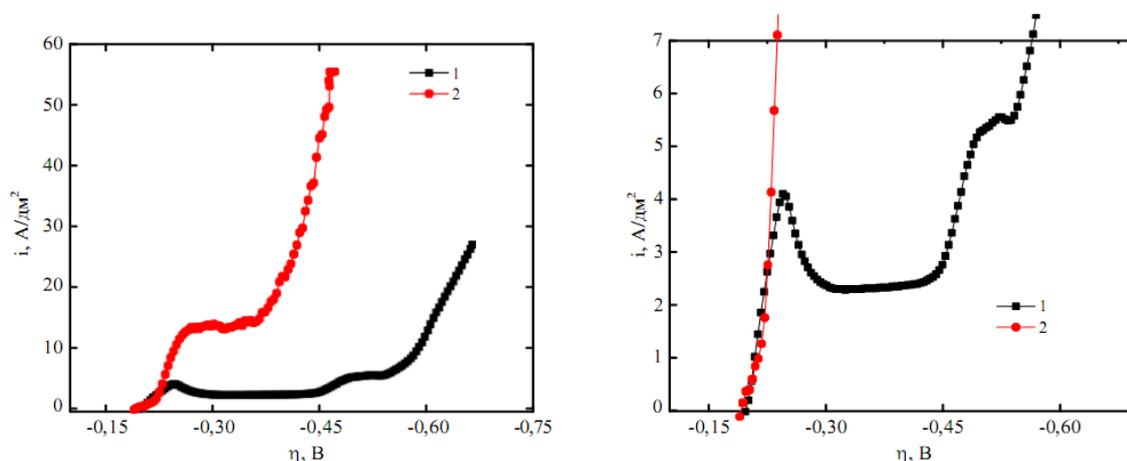
Покрытия сплавами на основе олова обладают хорошими паяемостью и механическими свойствами. Присутствие в сплаве серебра улучшает показатели надежности. Эвтектический сплав ( $Sn-3,5\text{масс.}\%Ag$ ) имеет температуру плавления  $221\text{ }^{\circ}C$ , что ниже чем у сплава  $Sn-0,7\text{масс.}\%Cu$  ( $227\text{ }^{\circ}C$ ) и чистого олова ( $232\text{ }^{\circ}C$ ). Сплав  $Sn3,5Ag$  относительно дешев, но проявляет склонность к образованию «усов». Сплав  $Sn5,0Ag$  лишен подобного недостатка, но он дороже и имеет высокую температуру плавления [1].

Для электроосаждения используют электролиты метансульфоновые, фторборатные, сульфатные, пирофосфатно-йодидные. Для исследований выбран сульфатно-тиомочевинный электролит, содержащий  $1,998M\ H_2SO_4$ ,  $0,2M\ SnSO_4$ ,  $0,1997M\ CS(NH_2)_2$ ,  $0,01M\ AgNO_3$ , с введением  $0,0045M$  гидрохинона и  $0,0259\ M$  неионогенного ПАВ неонала АФ9-10 [2].

Электрохимические покрытия получены с использованием высокочастотного источника питания гальванической ванны импульсно-реверсированным током ИП15-5, который позволяет формировать импульсы различной длительности тока положительной и отрицательной полярности, задаваемые с ПЭВМ. Для ультразвукового стимулирования использована, разработанная в БГУИР, экспериментальная установка, включающая генератор УЗГ53-22 с пьезокерамическим излучателем, работающим на частоте  $36,7-38\text{ кГц}$  с мощностью акустической  $15\text{ Вт}$ , потребляемой мощностью  $40\text{ Вт}$  и возможностью варьирования интенсивности ультразвуковых колебаний в пределах  $0,058-1,7\text{ Вт/см}^2$ . Электрохимические процессы, происходящие на гра-

нице электрод-электролит, изучены с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X». Потенциал рабочего электрода измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитан относительно стандартной водородной шкалы. Скорость развертки потенциала - 5 мВ/с. Состав покрытий изучен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Elva X; микрорельеф покрытий – с помощью растрового электронного микроскопа S-4800.

Результаты поляризационных измерений приведены на рисунке 1. Соноэлектрохимическое осаждение приводит к деполаризации катодного процесса и увеличению предельного тока. Для предложенного электролита значение предельного тока  $4,1 \text{ А/дм}^2$  и оно увеличивается в 3 раза при электроосаждении с ультразвуковыми колебаниями при неизменной амплитуде катодной поляризации (рис. 1).



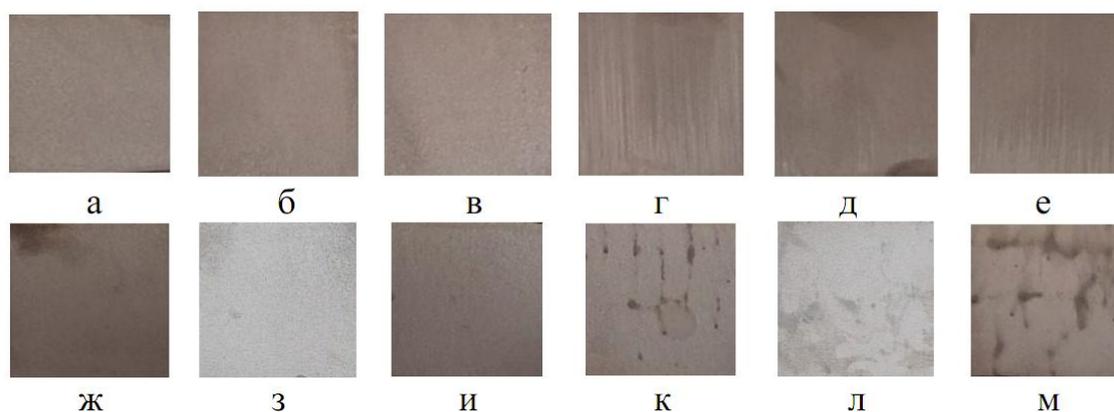
**Рисунок 1 – Поляризационная характеристика процесса формирования сплава *Sn-Ag* при электроосаждения без (1) и с ультразвуком (2)**

Поверхность сплава *Sn-Ag* в зависимости от условий формирования изменяет цвет от светло-серого до насыщенно-темно-серого матового (рисунок 2).

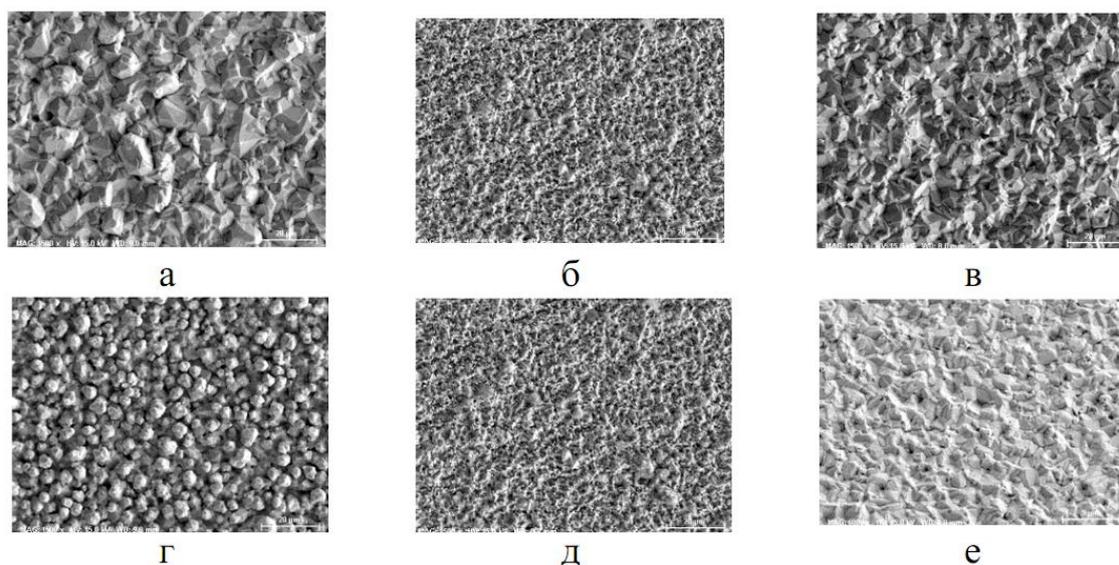
На постоянном токе осадки крупнокристаллические, неоднородные. На рисунках 3-5 приведены результаты исследования поверхности сплава методом РЭМ и сопутствующего EDX анализа.

С увеличением плотности тока количество серебра как более электроположительного компонента в сплаве *Sn-Ag* уменьшается. Применение нестационарных токов и ультразвуковых колебаний, варьирование их параметрами (длительностью и амплитудой прямого и обратного импульсов, интенсивностью ультразвука) изменяет механизм разряда ионов и формирования осадков, и способствует изменению состава сплава, структуры и свойств покрытий олово-серебро.

Мелкокристаллические равномерные плотноупакованные покрытия гальваническим сплавом получены с использованием реверсированного тока с параметрами – частота следования импульсов 9,09 Гц, коэффициент заполнения импульсов 1,33. Соноэлектро-химическое осаждение реверсированным током увеличивает содержание серебра, повышает однородность сплава по толщине.



**Рисунок 2 – Покрытия сплавом  $Sn-Ag$ , полученные при электроосаждении без (а-е) и с ультразвуком (ж-м) при различном значении плотности тока,  $A/dm^2$ : а, ж – 1; б, з – 2; в, и – 2,5; г, к – 4; д, л – 5; е, м – 5,8**



**Рисунок 3 –РЭМ-изображения сплава  $Sn-Ag$ , полученного в различных условиях электроосаждения: при воздействии постоянного (а, г), импульсного (б, д), реверсированного (в, е) токов и ультразвука (г-е)**

Проведенные исследования позволили получить сплав  $Sn-Ag$ , состав которого близок к эвтектическому (содержание серебра меньше 9 мас.%), который эффективно использовать при производстве радиоэлектронной аппаратуры.

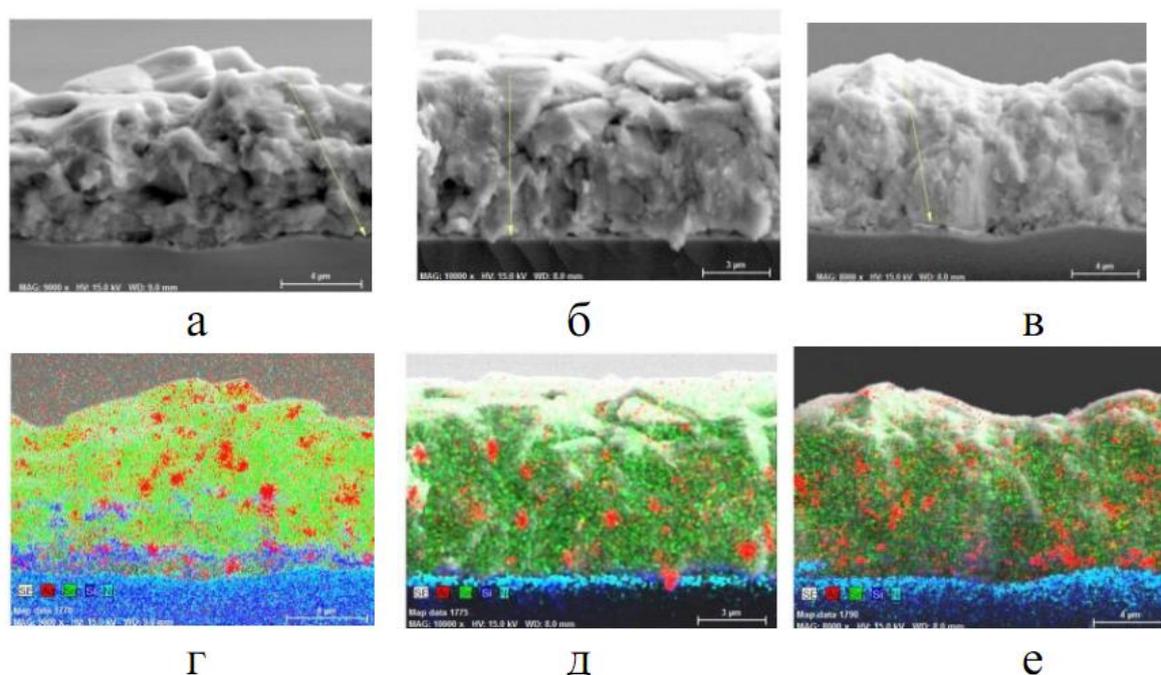


Рисунок 4 – РЭМ-изображения сплава  $Sn-Ag$ , полученного при различных условиях электроосаждения: при воздействии постоянного (а, г) и реверсированного токов (б, в, д, е) без (а-в) и с ультразвуком (г-е)

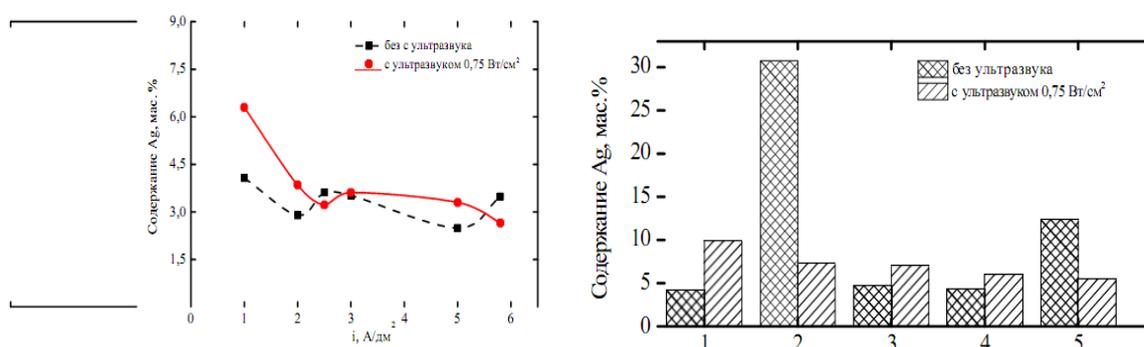


Рисунок 5. – Влияние условий электроосаждения на количество серебра в покрытиях сплавом  $Sn-Ag$  (б: 1 – постоянный ток, 2 – импульсный ток с частотой 10 Гц скважностью 3,33, 3-5 – реверсированный ток с частотой 90,91 (3), 9,09 (4), 0,91 (5) Гц и коэффициентом заполнения импульсов 1,33)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмар, И.И. Электрохимическое формирование покрытий сплавом олово-медь-серебро / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, Т.Н. Воробьева, Д.Ю. Гульпа // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2019. – С. 365-369.

2. Электроосаждение покрытий сплавом олово-серебро из сульфатного электролита и их свойства / В.К. Василец, А.А. Хмыль // // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 95-98.

И.В. Мацукевич<sup>1</sup>, А.И. Кулак<sup>1</sup>, С.Г. Мохаммед<sup>2</sup>

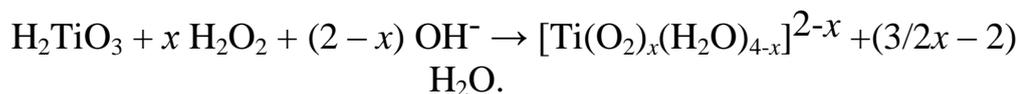
<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии  
Национальной академии наук Беларуси

<sup>2</sup>Таббинский институт металлургических исследований

## ГЛИЦИН-ЦИТРАТ-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$

Титанаты лития  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $M$  – двухвалентный металл) со структурой шпинели являются перспективными в качестве материала для создания анодов литий-ионных батарей. Наличие сформированной в тетраэдрических позициях ионами лития и двухвалентного металла (Co, Cu, Zn, Mg) трехмерной сети каналов обеспечивает эффективную интеркаляцию лития при весьма незначительных (менее 1%) изменениях параметров элементарной ячейки и позволяет достичь высокой устойчивости к многократным зарядно-разрядным циклам. Кроме того, титанаты лития перспективны для приготовления высокотемпературной микроволновой керамики, обладающей весьма низкими значениями диэлектрических потерь при относительно высоких значениях диэлектрической проницаемости.

Порошки титанатов  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  получали золь-гель методом и методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-метод) из глицин-цитрат-нитратных механических и водных смесей. Первые два метода синтеза и основные методики исследования материалов описаны в работе [1]. При получении титаната лития-кобальта СВС-методом из водных растворов в первую очередь перевели метатитановую кислоту  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  в растворимую форму в результате ее реакции с некоторым избытком перекиси водорода в щелочной среде:



В качестве подщелачивающего агента использовали концентрированный раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ос. ч.). После образования прозрачного раствора добавляли к нему нитраты лития и кобальта в стехиометрическом соотношении, глицин и лимонную кислоту в мольном соотношении 1/1. После длительного перемешивания и получения прозрачных однородных растворов

проводили их выпаривание при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7, после образования геля процесс СВС проводили на электроплитке до самовозгорания. Образовавшийся ксерогель выдерживали при температуре 350°C в течение 4 ч, перетирали до однородного порошка и прокаливали в течение 3 ч при 600°C и 1100°C с последующим измельчением настольной вибрационной мельницей DDR-GM 9458.

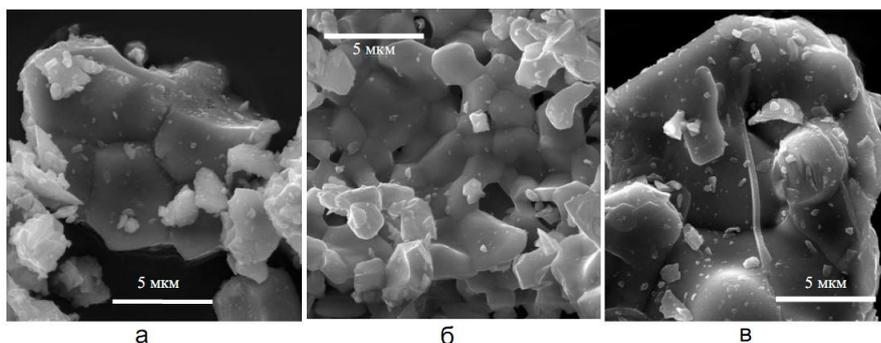
Для изготовления катода титанат лития  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , синтезированные СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, смешивали с проводящим материалом Super-P и и поливинилиденфторидом, растворенным в N-метилл-2-пирролидоне, в массовом соотношении 7 : 2 : 1 до образования гомогенной смеси, которую равномерно наносили на медную фольгу и сушили в течение 12 часов при температуре 80°C. Далее был изготовлен электрод диаметром 16 мм.

Для измерения электрохимических характеристик в качестве катода были использованы монетные ячейки R2032 с металлическим литием, в качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате и диметилкарбонате, взятые в объемном соотношении 1/1. Электрохимическая ячейка была собрана в перчаточном боксе в атмосфере аргона и выдержана сутки при комнатной температуре. Циклические вольтамперограммы были получены при постоянной скорости развертки потенциала 5 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0,01 до 3,0 В. Гальваностатические зарядно-разрядные характеристики исследовались на установке для тестирования химических источников тока NEWARE BTS-4000 при разной плотности тока (100, 200, 500, 1000 мА/г).

По результатам РФА после завершения синтеза при температуре 1100°C все кобальт- титанаты лития, полученные золь-гель и СВС-методами, были однофазными в пределах точности РФА и имели структуру  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  с кристаллической решеткой типа шпинели (пространственная группа  $P4_332$ ). Параметр элементарной ячейки синтезированных сложных оксидов составил 0,8365–0,8375 нм. По результатам исследования порошков титанатов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота установлено, что они являются мезопористыми со средним диаметром пор 2,4–3,8 нм. Значения удельной поверхности изученных материалов составили 6–13 м<sup>2</sup>/г, причем в случае  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , полученного СВС-методом были в два раза большими, чем для порошка, полученного золь-гель методом.

Для порошков  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  спеченные агломераты сложных оксидов, полученные СВС-методом из водных смесей, характеризовались намного большими размерами по сравнению со спеченными агломератами титаната лития-кобальта, полученного золь-гель методом, и значительно превышали размеры зерен порошков  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , полученных СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (рис. 1).

Полученные результаты свидетельствуют, что СВС-метод синтеза более технологичным, поскольку он характеризуется явным преимуществом – отсутствием растворителя и позволяет получать порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Поэтому для изготовления анода был выбран титанат лития-кобальта, полученный СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей.

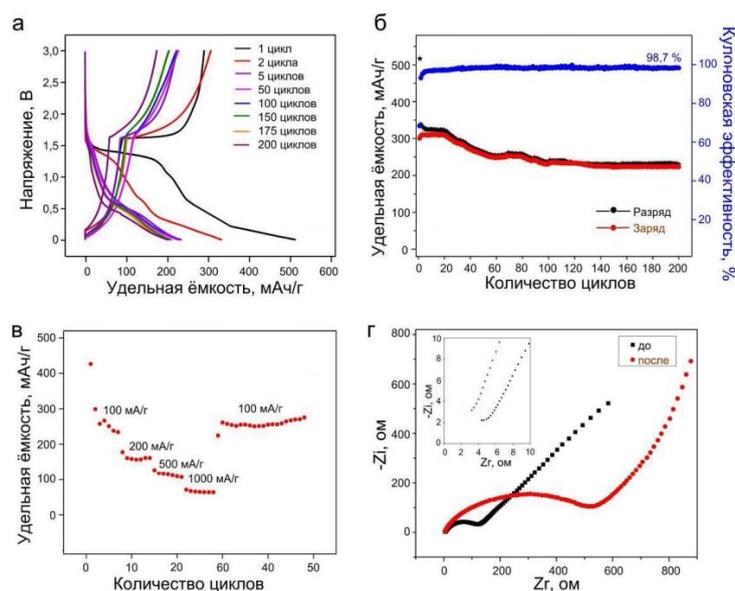


**Рисунок 1. – Электронные микрофотографии титанатов  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , полученных золь-гель методом (а), СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (б), СВС-методом из водных смесей (в)**

Рисунок 2 а демонстрирует кривые разряда-заряда электрода, полученного на основе  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , при этом его поведение при первом разряде значительно отличается от поведения в последующих циклах и показывает емкость, превышающую  $500 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , а после многократного циклирования удельная емкость составляет около  $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , что связано с процессами формирования твердоэлектролитной пленки на границе электрод-электролит и восстановлением электролита на первом цикле. Электрод, изготовленный на основе титанатов  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  показали хорошую стабильность, при этом зарядная и разрядная емкости были примерно одинаковыми – около  $250 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , а кулоновская эффективность сохраняет высокое значение на уровне  $98,7 \%$  (рис. 2 б). При различных плотностях тока стабильность удельной емкости электрода сохраняется (рис. 2 в). В соответствии с

результатами спектроскопии электрохимического импеданса (рис. 2 г) после многократного циклирования значительно увеличилось сопротивление переносу заряда по сравнению с исходным анодным материалом на основе  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

По результатам исследования установлено, что более технологичным методом получения шпинелей  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  является СВС-метод из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, так как он характеризуется явным преимуществом – отсутствие растворителя, а также позволяет получить более активные порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Результаты исследований электрохимических свойств для титаната лития-кобальта, полученного СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, показали, что приготовленный электрод на основе кобальтсодержащего титаната лития имеет высокую зарядную емкость – более  $250 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при плотности тока  $100 \text{ мА/г}$  и высокую циклическую стабильность.



**Рисунок 2. – Зарядно-разрядные циклы, зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от количества циклов (б), удельная емкость при различной плотности тока (в), спектры электрохимического импеданса системы «анод на основе  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  / электролит» (г) до и после 200 циклов**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мацукевич И.В. Получение титанатов лития методами золь-гель и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И.В. Мацукевич [и др.] // Доклады НАН Беларуси. □ 2020. – Т. 64, № 1. – С.

Г.М. Мухаметова<sup>1</sup>, Е.Г. Винокуров<sup>1</sup>, проф., д.х.н., Т.Ф. Бурухина<sup>1</sup>,  
доц., к.п.н., В.В. Васильев<sup>1</sup>, доц., В.Д. Скопинцев<sup>2</sup>, проф., д.т.н.  
<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва  
<sup>2</sup>МГМСУ им. А.И. Евдокимова, г. Москва

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГЛИЦИНАТ- СУКЦИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Покрытия Ni–P, полученные методом химического восстановления, благодаря отличной коррозионной стойкости, износостойкости, высокой твердости могут быть применены в качестве возможной замены для хромовых покрытий. Свойства покрытий сильно зависят от их состава, т.е. от содержания фосфора, концентрация которого в свою очередь зависит от многих факторов [1]. Различные виды моделирования являются методами, позволяющими получать покрытия с заданным комплексом свойств [2, 3].

Целью данной работы является совершенствование состава раствора на основе аминокислотной и янтарной кислот, направленной на получение покрытий сплава никель-фосфор при химическом никелировании, отличающихся микротвердостью, аналогичной образцам с хромовым покрытием.

Осаждение покрытий на стальные пластины проводили при температуре 70 °С из раствора следующего состава: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 0,12 моль/л; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0,36 моль/л; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 0,20 – 0,40

моль/л; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> 0 – 0,40 моль/л; Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 10<sup>-5</sup> моль/л. После нанесения покрытия образцы подвергались термообработке в муфельной печи при 400 °С в течение 0,5 ч. Состав покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Измерение микротвердости покрытий производили на приборе Shimadzu HNV-G21 (Япония) с помощью индентора Виккерса при нагрузке 0,05 Н. Математическое описание объекта исследования проводили с помощью метода математического планирования эксперимента с использованием центрального ротатбельного композиционного планирования второго порядка. Для оптимизации состава раствора использовали обобщенную функцию желательности Харрингтона.

По результатам эксперимента выявлено, что наибольшие скорости осаждения покрытий оказались в растворах имеющих высокую концентрацию янтарной кислоты и высокие значения рН.

При увеличении концентрации аминокислотной кислоты наблюдалось небольшое понижение скорости осаждения. Варирование всех исследуемых факторов приводило к значительному изменению рН и составляло 0,5 – 1,5 (ед. рН  $\square$  г<sup>-1</sup>). При повышении уровня таких факторов как концентрация янтарной кислоты и рН содержание фосфора в покрытии уменьшалось. Микротвердость покрытий до термообработки составила 4,6 – 6,8 ГПа, после термообработки при 400<sup>0</sup>С в течение 0,5 часа микротвердость 9,7 – 11,6 ГПа.

Уравнения регрессии, описывающие связь между параметрами оптимизации (Y1 – скорость осаждения; Y2 –  $\Delta$ рН/ $\Delta$ t; Y3 – содержание фосфора в сплаве; Y4 – микротвердость до термообработки; Y5 – микротвердость после термообработки) и независимыми переменными (X1, X2 и X3 – концентрации аминокислотной, янтарной кислоты и рН раствора) имеют вид:

$$Y1 = 3,56 + 0,46X3 - 0,25X1X3 - 0,18(X2)^2 - 0,27(X3)^2 \quad (1)$$

$$Y2 = 6,54 + 0,73X2 + 2,68X3 \quad (2)$$

$$Y3 = 0,54 - 0,11X2 + 0,09X3 - 0,11X1X3 + 0,11X2X3 + 0,14(X2)^2 + 0,16(X3)^2 \quad (3)$$

$$Y4 = 6,31 \quad (4)$$

$$Y5 = 10,74 \quad (5)$$

$$D = 0,702 + 0,060X1 + 0,083X1X3 - 0,069X2X3 - 0,120(X2)^2 - 0,094(X3)^2 \quad (6)$$

Показано, что на скорость осаждения (Y1) наибольшее влияние оказывает рН раствора (X3). На удельное изменение рН раствора (Y2) помимо концентрации янтарной кислоты оказывает влияние рН раствора. Концентрация фосфора (Y3) в покрытии определяется концентрацией янтарной кислоты и рН. Микротвердость покрытий (Y4, Y5) при этом не зависит от исследованных факторов.

Наиболее благоприятная для химического никелирования концентрация глицина составляет 0,3 моль/л, которая соответствует нулевому значению кодированного фактора. Тогда после подстановки X1=0 уравнение (6) принимает вид:

$$D = 0,702 - 0,069X2X3 - 0,120(X2)^2 - 0,094(X3)^2 \quad (7)$$

Согласно уравнению (7) наибольшее влияние на величину обобщенной функции желательности оказывают такие факторы, как

концентрация янтарной кислоты (X2) и pH раствора (X3). Поскольку максимум функции соответствует значениям факторов X2 и X3 равным 0, принимают концентрацию янтарной кислоты 0,2 моль/л и pH 5,8.

Таким образом, на основе результатов моделирования и сравнительного анализа, предлагается оптимальный состав раствора (моль/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,12,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,36,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  –

0,30,  $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$  – 0,20,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 10^{-5}$ ; pH – 5,8.

Данный

состав характеризуется скоростью осаждения 8 мг/(см<sup>2</sup>·ч), получаемые покрытия содержат 5-6 мас.% фосфора и обладают микротвердостью после термообработки 10-10,7 ГПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sudagar, J.; Lian, J.; Sha, W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review // *J. Alloy. Compd.* 2013. V. 571. P. 183– 204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>.

2. Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В. Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III) // *Координационная химия.* 2005. Т. 31. № 1. С. 17-21.

3. Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д., Мешалкин В.П. Физико-химическая модель выбора комплексных соединений при химическом осаждении металлических покрытий // *Теоретические основы химической технологии.* 2020. Т. 54. № 3. С. 354–361. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030136>.

Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Ермакова Е.А.  
(ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова  
РАН, Москва, Россия)

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОРОШКОВ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ИТТРИЯ

Высокодисперсные активные к спеканию порошки получают различными химическими методами, в том числе с помощью золь-гель синтеза. Разработанный вариант золь-гель технологии позволил совместить синтез порошков муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия и кремнеземсодержащего компонента («белой сажи» - БС) и введение добавки в виде кристаллогидрата хлорида иттрия  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ . Золь водорастворимого полимера (в нашем случае это поливиниловый спирт) является средой, в которой распределяются водные растворы неорганических солей и коллоидный раствор кремнеземсодержащего компонента [1,2].

В настоящей работе муллит синтезировали из высушенных ксерогелей на основе кристаллогидрата сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и БС, прокаленных при температуре  $900^{\circ}C$  и  $1200^{\circ}C$  с выдержкой 2 ч. Порошки синтезировали с учетом того, что нижняя граница температуры прокаливания соответствует активному образованию муллита, а верхняя началу активного роста кристаллов муллита и заметному снижению удельной поверхности порошков со 109 до  $3.5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Соединение иттрия вводили в количестве 3% в пересчете на оксид. Спекали золь-гель порошки при температурах 1500 и  $1600^{\circ}C$  с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Свойства полученной муллитовой керамики представлены в таблице.

Температура обжига керамики, $^{\circ}C$	Температура синтеза порошков, $^{\circ}C$	Огневая усадка, %	Средняя плотность $\text{г}/\text{см}^3$	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа
1500	900	25,3	2,93	0,5	170
	1200	17,8	2,58	5,2	98
1600	900	27,5	3,06	0,1	222
	1200	19,0	2,92	0,8	133

В ходе работы установлено, что показатели основных свойств выше у керамики на основе порошков, синтезированных при  $900^{\circ}\text{C}$  независимо от температуры обжига керамики, что связано, главным образом, со снижением активности порошка муллита и крайней неоднородностью фазового состава керамики из порошков, полученных при  $1200^{\circ}\text{C}$ . В свою очередь повышение температуры обжига с  $1500$  до  $1600^{\circ}\text{C}$  приводит к повышению значений всех основных свойств, но наиболее существенно это изменение для керамики на основе порошков, синтезированных при  $900^{\circ}\text{C}$ . Вероятнее всего это можно объяснить изменением фазового состава керамики, поскольку размер кристаллов муллита практически не меняется:  $0\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 2-4 мкм,  $3\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 2-6 мкм для керамики из порошков, полученных при  $900^{\circ}\text{C}$ , и  $0\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 4-10 мкм,  $3\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 4-12 мкм для керамики из порошков полученных при  $1200^{\circ}\text{C}$ . Введение  $3\%$  добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  способствует образованию алюмоиттриевого граната, уменьшению содержания фазы корунда и количества пор практически до  $0\%$ . При этом количество новой фазы алюмоиттриевого граната увеличивается до  $5\%$ .

Показано, что порошки муллита, синтезированные золь-гель методом при  $900^{\circ}\text{C}$ , являются более активными к спеканию, и на их основе при температуре обжига  $1600^{\circ}\text{C}$  может быть получена плотная ( $3.06 \text{ г/см}^3$ ) и прочная ( $222 \text{ МПа}$ ) муллитовая керамика с добавкой  $3\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Исследование выполнено в рамках государственного задания №075-00328-21-00 (ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Стрельникова. Перспективные материалы. Специальный выпуск, 2011, 11, 336-341.
2. Belyakov A.V., Andrianov N.T., Strelnikova S.S. Evaluation of the magnesium and silicon diffusion rates in forsterite synthesis using various magnesium compounds *Inorganic // Materials*. 2012. Т. 48. № 2. P. 176- 180.

УДК 66.022.1

В.С. Шендюков, науч. сотр.,  
С.С. Перевозников, науч. сотр.,  
Л.С. Цыбульская, к-н. хим. наук  
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

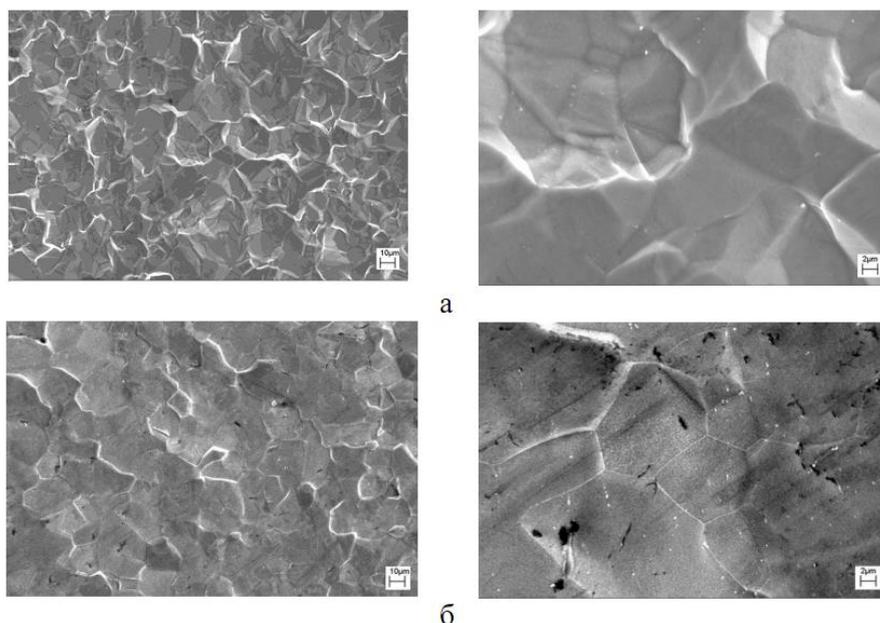
## **ФОРМИРОВАНИЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ОБРАБОТКИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ**

Титан обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая прочность, наряду с низкой плотностью ( $4,53 \text{ г/см}^3$ ), высокая твердость (790-800 МПа по Виккерсу), температура плавления ( $1670 \text{ }^\circ\text{C}$ ), высокая коррозионная стойкость. Все это позволило титану стать одним из основных конструкционных металлов, используемых в таких отраслях науки и техники, как авиа- и ракетостроение [1]. Перечисленные выше свойства титана не только способствуют его широкому применению, но и являются основными причинами, вызывающими трудности при работе с ним. Способность покрываться тонкой непроводящей оксидной пленкой, и одно из самых больших отрицательных значений стандартного электродного потенциала ( $-1,63 \text{ В}$ ) препятствует образованию защитно-декоративных и функциональных покрытий с хорошей адгезией. Проблема формирования светопоглощающих поверхностей является актуальной, поскольку ее решение позволит повысить чувствительность оптических устройств за счет снижения в них уровня побочного рассеянного светового фона [2].

Для синтеза светопоглощающих материалов используются различные физико-химические методы. Широко известные химические и электрохимические светопоглощающие покрытия не всегда позволяют получать ультрачерные поверхности с высокой адгезией и механической прочностью [3]. Наиболее перспективным и менее затратным способом получения ультрачерных поверхностей на титане является процесс обработки его в неводном растворе с предварительной операцией полирования [4]. Данный способ включает в себя обработку в растворе следующего состава: этиленгликоль, плавиковая кислота и хлорид цинка, а также ряд предварительных операций полирования, необходимых для формирования на титане уникальной морфологии, которая в сочетании с продуктами химической реакции позволяет добиться

высокой поглощательной способности электромагнитного излучения в видимой области спектра.

На рисунке 1 представлены снимки поверхности титана до (а) и после (б) обработки в полирующем растворе. Из рисунка 1б видно, что травление поверхности титана происходит преимущественно по выступающим граням кристаллов, что приводит к сглаживанию микрорельефа поверхности.



**Рисунок 1. – СЭМ морфологии поверхности титана до (а) и после (б) обработки в полирующем растворе.**

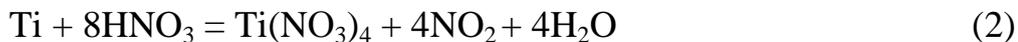
Плавиковая кислота в составе полирующего травителя интенсивно растворяет титан с образованием комплексного соединения  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  согласно уравнению реакции:



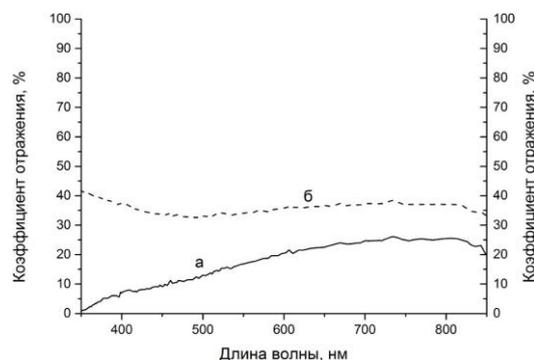
В результате протекания реакции (1) наблюдается окрашивание раствора в зеленый цвет, что, по-видимому, связано с образованием неустойчивых аквакомплексов  $\text{Ti}^{2+}$ .

Наличие в полирующем травителе азотной кислоты, также приводит к травлению титана, однако это происходит значительно медленнее чем в плавиковой. Причиной тому служит образование на поверхности слоя  $\beta$ -титановой кислоты ( $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Помимо этого, азотная кислота, являясь сильным окислителем, и способствует формированию оксидной пленки, которая защищает внутренний слой титана от дальнейшего растравливания [5]. Защитное действие

оксидной пленки нарушается, в результате взаимодействия с плавиковой кислотой, и азотная кислота начинает интенсивно растворять титан при комнатной температуре с выделением диоксида азота:



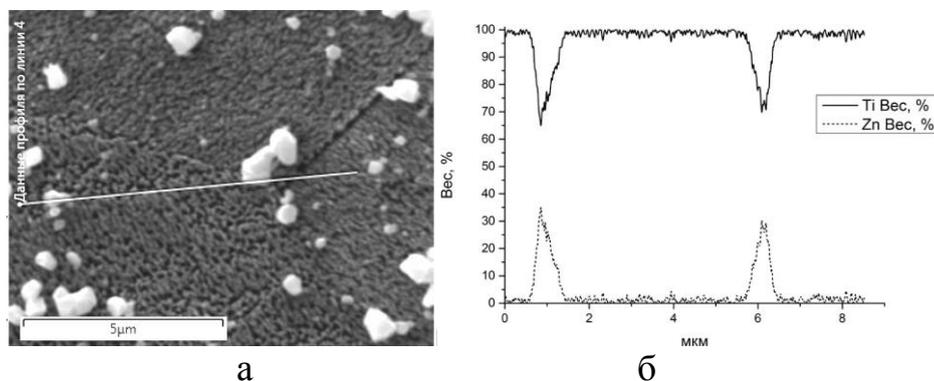
Таким образом, на поверхности титана в процессе травления могут протекать несколько параллельных реакций, в результате которых формируется равномерная блестящая поверхность. Значение коэффициента отражения в видимой области спектра для полированной поверхности существенно выше, чем для исходной, причем кривые спектров отражения наиболее сильно различаются в диапазоне длин волн 350-500 нм (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Спектры отражения поверхностей титана в видимой области спектра, до (а) и после (б) обработки в растворе полирования**

После полирования титановая поверхность подвергается обработке в растворе содержащем: этиленгликоль, хлорид цинка, плавиковую кислоту. Имеющаяся в составе плавиковая кислота активирует поверхность титанового сплава посредством снятия тонких оксидных слоев с поверхности. Этиленгликоль, обеспечивает требуемую вязкость раствора, регулируя тем самым скорость травливания. Хлорид цинка, необходим для контактного осаждения тонкого слоя цинка на травящиеся участки титана и предотвращения повторного образования оксида титана. В результате на поверхности титана образуется развитая морфология покрытая пленкой содержащей гидрид титана переменного состава  $\text{TiH}_{1+x}$ , где  $x=1,0-1,98$  (серое аморфное вещество) и остатки не стравившегося оксида титана  $\text{TiO}_2$ . На отдельных участках наблюдаются светло-серые области из-за наличия на поверхности металлического цинка

(рисунок 3). Цинк легко удаляется в результате обработки в растворе разбавленной азотной кислоты.



**Рисунок 3 – Микроснимок морфологии поверхности титана после обработки в неводном растворе (а) и спектр распределения элементов по выбранной линии поверхности (б)**

Полученная таким образом поверхность титана приобретает иглообразный вид, ширина игл находится в нанометровом диапазоне, что в сочетании с образовавшимися продуктами реакции и позволяет обеспечить наименьшую отражательную способность титановой поверхности и добиться значения коэффициента отражения в видимой области спектра в пределах 1-1,5 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Titanium: science and technology. Proc. 5th Int. Conf., Munich, sept 10-14, 1984.– V.1-5.– P.1985.
2. Гриднева Г., Самсонов К.. Эксплуатационные свойства светопоглощающих покрытий // Фотоника. – 2009. Вып. 1. – С.28-30.
3. Perevoznikov S.S., Shendyukov V.S., Tsybul'skaya L.S., Poznyak S.K., Mal'tanova A.N. Novel Methods of Titanium Blackening // Physics and technology of thin films and nanosystems. XVII international conference. 15-20 may, 2019. Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P.164.
4. Шендюков, В.С., Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. Способ чернения поверхностей титана в этиленгликолевом растворе // II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.- корр. Ю.М. Полукарова. 15-16 октября, 2020. Москва, Россия. – С.127.
5. Kölle U., Kölle P., // Angewandte Chemie International Edition. – 2003.– V.42.– P.4540

УДК 621.35

В.В. Штефан, доц., д.т.н.;  
Н.С. Баламут, аспирант;  
Н.А. Канунникова, аспирант  
(Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Нержавеющая сталь является наиболее распространенным материалом, применяемым в химической и нефтехимической промышленности, автомобилестроении, пищевой и фармацевтической промышленности, авиастроении, судостроении и атомной энергетике. Основная причина использования нержавеющей сталей - их высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных средах. Главный недостаток нержавеющей сталей - их подверженность местным видам коррозии в определенных условиях. Одним из методов повышения коррозионной стойкости стали 08X18H10 является нанесение оксидных покрытий на её поверхность [1,2].

Оксидирование с использованием нестационарных режимов тока является перспективным методом повышения эксплуатационных свойств. Управление параметрами электрохимического процесса позволяет влиять на структуру создаваемых покрытий, дает возможность расширить спектр их физико-химических свойств по сравнению с пленками, полученными при постоянном токе. Использование таких режимов дает возможность регулировать количество центров кристаллообразования оксидов, размер и кристаллическую структуру, обеспечивает ускорение процесса роста покрытий [3,4]. На нестационарных токовых режимах можно в 2-3 раза интенсифицировать процесс по сравнению с их осаждением на постоянном токе за счет увеличения скорости осаждения и одновременного улучшения физико-механических свойств покрытия [5].

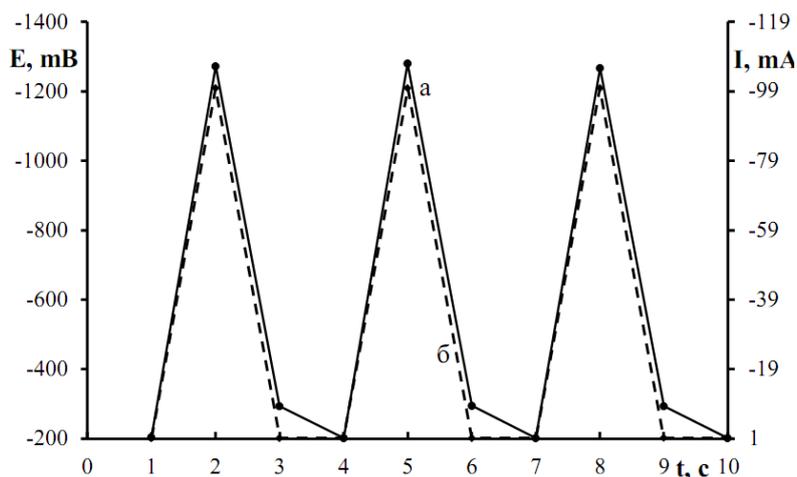
### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Оксидные покрытия наносили на сталь марки 08X18H10 из следующего электролита: 250 г/л  $\text{CrO}_3$ , 20 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 2 г/л  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 5 г/л  $\text{NaNO}_3$  с помощью потенциостата IPC-Pro при плотности тока 20  $\text{A}/\text{dm}^2$  – для стационарного и 80  $\text{A}/\text{dm}^2$  для нестационарного режима, при температуре 25°C, в качестве анода использовали платину. Режим

поляризации представлял собой последовательность импульсов тока, чередующихся с паузами. Длительность импульса составляла 1 с, паузы — 0,25-1 с.

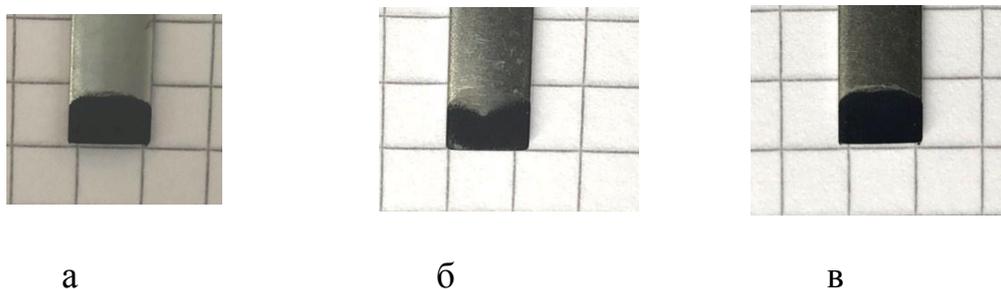
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения оксидных покрытий на стали 08X18H10 использовали импульсный ток, длительность импульса во всех случаях составляла 1 с, длительность паузы варьировали от 0,25 с до 1 с.



**Рисунок 1. – Зависимость потенциала (а) и тока (б) от времени нестационарного электролиза**

В результате электролиза в хромсодержащем растворе на поверхности образцов образовались оксидные пленки черного цвета, сплошные и хорошо сцеплены с основой (рис. 2). Для сравнения проводили электролиз при постоянном токе. Полученные покрытия визуально не сплошные и имеют много дефектов.



**Рисунок 2. – Внешний вид полученных покрытий на пластинах из стали 08X18H10 при длительности импульса 1 с и длительности паузы: а – 1 с, б – 0,5 с, в – 0,25 с**

Как видно из рис. 2 изменение длительности паузы при импульсной поляризации не влияет на внешний вид полученных покрытий.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов была установлена возможность получения оксидных покрытий из хромсодержащего электролита на стали 08X18H10. По внешнему виду образцов можно сделать заключение, что более качественные пленки образуются при нестационарном электролизе.

Для более точной характеристики полученных покрытий в дальнейшем необходимо провести испытания коррозионных свойств, измерения поляризационного сопротивления, исследование структуры методом импедансной спектроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions / V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova, S.A. Leshchenko, N.S. Balamut // Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки. – 2019. – Т. 30(69). – №2. Ч.2. – С.136-141.
- 2 Anodic oxidation of AISI 304 steel in acidic solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut // Proceedings of Odessa Polytechnic University. – 2018. – 56, № 3. – С. 89-94.
3. Influence of chloride on the anode dissolution of AISI 304 steel / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut, M. Bofanova // Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna, 29.11 - 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. – N.11. – P. 62-64.
4. Анодное поведение стали 08X18H10 в хлоридных растворах / Н.С. Баламут, В.В. Штефан, Н.А. Канунникова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук.-практ. конф., 16-18 травня 2018р.: тези доп. – Харків: НТУ"ХПІ", 2018. – Ч. II. – 186с.
5. Патент № 119022 Україна №а2018 07699, МПК С25D 11/34. Спосіб електрохімічного оксидування нержавіючої сталі / В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова, Н. С. Баламут, О.В. Кобзев – Опубл. 10.04.2019; Бюл. № 7.

Бороздин А.В.<sup>1,2</sup>, Шевелин П.Ю.<sup>1</sup>, Эльтерман В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения  
Российской академии наук

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЙ / ХЛОРАЛЮМИНАТНАЯ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ НА ОСНОВЕ 1-ЭТИЛ-3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА

Алюминий-ионный аккумулятор (АИА) открывает большие перспективы в аккумуляторной промышленности. Теоретическая объемная емкость АИА составляет 8046 мАч/см<sup>3</sup>, что в 3–4 раза превышает емкость литий-ионного аккумулятора (2062 мАч/см<sup>3</sup>) [1]. АИА обладает сверхвысокой скоростью заряда и разряда, низкой стоимостью, высокой пожаробезопасностью и экологичностью, по сравнению с другими химическими источниками тока.

С точки зрения стоимости, электрохимической стабильности и температурного диапазона существования электролита в жидком состоянии наиболее подходящим электролитом для АИА считается хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) состава AlCl<sub>3</sub>–1-этил-3-метилимидазолий хлорид ([EMIm]Cl). В зависимости от молярной концентрации AlCl<sub>3</sub> (x<sub>Al</sub>) расплав может проявлять как кислотные (x<sub>Al</sub> > 0.5), так и основные (x<sub>Al</sub> < 0.5) или нейтральные (x<sub>Al</sub> = 0.5) свойства по Льюису.

Установлено, что наличие частицы Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> обуславливает протекание как катодной, так и анодной электрохимической реакции в хлоралюминатной ИЖ [EMIm]Cl [2]. Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> существует в области кислых расплавов. В таких расплавах на алюминиевом электроде протекает следующая электродная реакция:



Для оптимизации работы и понимания механизма работы анодного полуэлемента АИА, проведены измерения поляризационных кривых на границе алюминия с хлоралюминатной ИЖ [EMIm]Cl в широком диапазоне концентраций AlCl<sub>3</sub> 52.4 – 66.7 мол.%, при температуре 30 °С.

Все работы проводились в вакуумном перчаточном боксе UniLab MBraun, в атмосфере высокочистого осушенного аргона ([O<sub>2</sub>] < 0.1 ppm, [H<sub>2</sub>O] < 0.1 ppm). Для электрохимических измерений использовался потенциостат-гальваностат Autolab 302N.

Измерения проводились в трех электродной ячейке. Конструкция ячейки представлена на рисунке 1. Рабочий электрод и электрод сравнения выполнены из высокочистого алюминия марки А5N (99.999%), выполненный в виде стержня. Рабочий электрод покрытый химически инертным, непроводящим электрический ток, веществом, для обеспечения постоянной рабочей площади электрода.

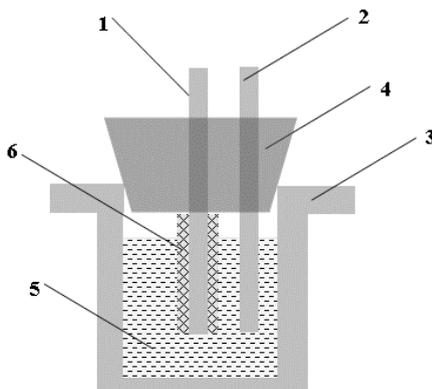


Рисунок 1 – Трехэлектродная электрохимическая ячейка. 1 – рабочий алюминиевый электрод, 2 – алюминиевый электрод сравнения, 3 – алюминиевый корпус ячейки (противоэлектрод), 4 – пробка, 5 – электролит, 6 – изоляция рабочего электрода.

Поляризационные кривые были получены методом стационарного электролиза. Для этого снимались хроноамперограммы при различных значениях потенциала с определенным шагом потенциала (от 0 до 400 мВ относительно алюминиевого электрода сравнения), до момента пока не установится постоянный ток. Необходимость этого обусловлена тем, что на поверхности алюминия происходит образование пассивного слоя, препятствующего протеканию электрохимической реакции. После каждого измерения электрод вынимался из ячейки и механически зачищался.

Общее падение напряжения при протекании тока в электрохимической ячейке описывается формулой [3]

$$\Delta U = \varepsilon + I \cdot R_{el} + \Sigma \eta_i \quad (2)$$

$\Delta U$  – полное падение напряжения, В;  $\varepsilon$  – ЭДС ячейки, В;  $I \cdot R_{el}$  – омическое падение напряжения, В;  $\Sigma \eta_i$  – общее электродное перенапряжение, В.

Перенапряжение рассчитывали, вычитая омическое падение напряжения из полного падения напряжения. Так как электрод сравнения и рабочий электрод выполнены из одного материала, ЭДС электрохимической ячейки равно нулю. Произведение тока на омическое сопротивление рассчитывали из экспериментальных

данных  $R_{el}$ , полученных с помощью метода импедансной спектроскопии. Полученные годографы импеданса (рисунок 2) аппроксимировали с применением прикладного пакета программ для Autolab 302N - Nova 1.11, используя модель Рэндлса-Эшлера. Значение сопротивления ИЖ получали путём экстраполяции арка на ось реальных сопротивлений. Значение перенапряжения на рабочем электроде, возникающее вследствие протекания электрического тока, рассчитывали вычитанием  $I \cdot R_{el}$  из полного падения напряжения  $\Delta U$ .

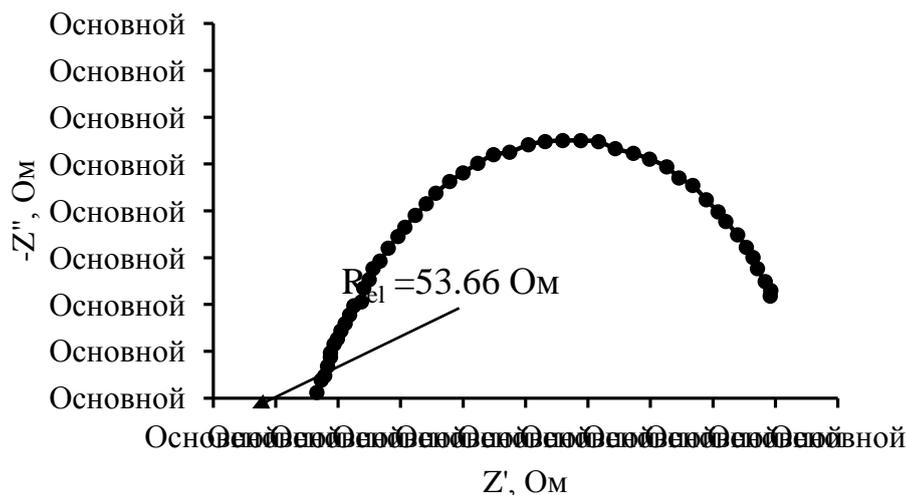


Рисунок 2 – Годограф импеданса на границе  $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{-}[\text{EMIm}]\text{Cl}$  при мольной доле  $\text{AlCl}_3$  в расплаве 52.4 %

Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 3.

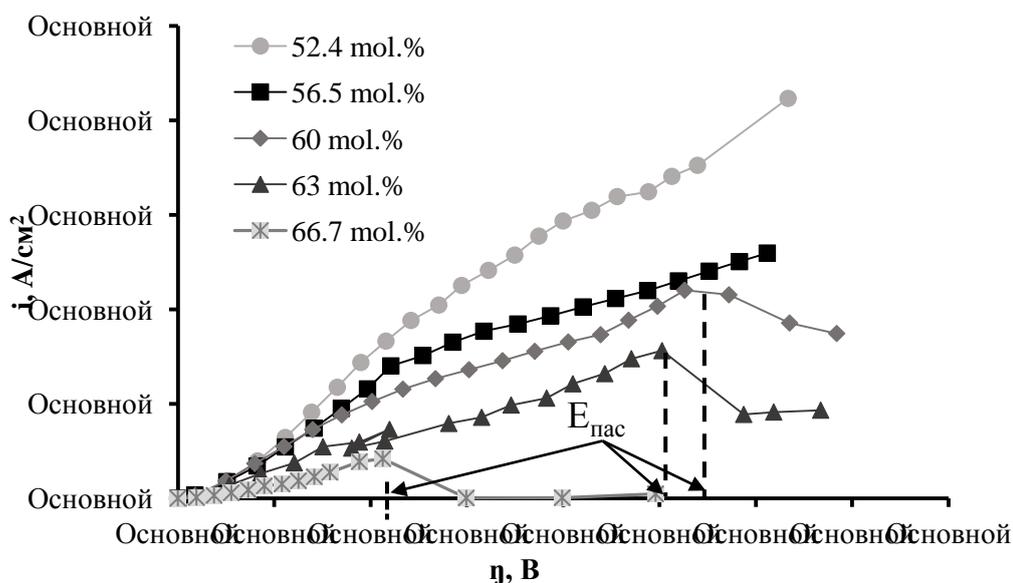


Рисунок 3 – Анодные поляризационные кривые на границе  $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{-}[\text{EMIm}]\text{Cl}$  при мольной доле  $\text{AlCl}_3$  от 52.4 до 66.7 мол. %

Как видно из уравнения 1, при растворении алюминия ион  $\text{AlCl}_4^-$  необходим для образования комплекса  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  с последующей диффузией этого иона в объем расплава. При уменьшении концентрации  $\text{AlCl}_4^-$  (увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ) снижается градиент концентраций  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  между реакционной зоной и объемом в электролите, что приводит к снижению скорости отвода иона от поверхности электрода. Это приводит к появлению эффекта пассивации на рабочем электроде при концентрациях  $\text{AlCl}_3$  в расплаве больше 60 мол. % (рисунок 3), и как следствию сдвигу  $E_{\text{пас}}$  в отрицательную область.  $E_{\text{пас}}$  в расплаве и составляет 0.26, 0.25 и 0.106 В для концентраций 60, 63 и 66.7 мол. %, соответственно.

С уменьшением концентрации  $\text{AlCl}_4^-$  наблюдается уменьшение плотности тока на поляризационных кривых. Плотность тока при перенапряжении 0.1 В составляют 8 – 2  $\text{mA/cm}^2$  для концентраций  $\text{AlCl}_3$  52.4 – 66.7 мол. %.

Измеренные экспериментальные зависимости показывают возможность участия иона  $\text{AlCl}_4^-$  в электрохимической реакции в анодной области потенциалов на границе алюминий /  $\text{AlCl}_3$ – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lin M-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // *Nature*. 2015, 520, p. 324–328
2. Elterman V. A., Shevelin P. Y., Chizhov D. L., Yolshina L. A., Il'ina E. A., Borozdin A. V., Kodess M. I., Ezhikova M. A., Rusinov G. L. Development of a novel 1-trifluoroacetyl piperidine-based electrolyte for aluminum ion battery // *Electrochimica Acta*. 2019, 323, p.134806.
3. Bard A. J. *Electrochemical methods fundamentals and applications* / A J. Bard, L. R. Faulkner. – New York: Wiley, 2001. – 850 с.

И.М. Гаврилин, кандидат химических наук  
(Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской  
академии наук, Национальный исследовательский университет «МИЭТ»)

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕРМАНИЯ**

Натрий-ионные аккумуляторы являются перспективными источниками тока поскольку их электрохимические характеристики сравнимы с характеристиками литий-ионных аккумуляторов, а доступность натрийсодержащего сырья значительно выше, чем литийсодержащего.

Одними из перспективных материалов отрицательного электрода (анода) натрий-ионного аккумулятора являются материалы на основе германия. Например, германий может образовывать сплавы с натрием до состава  $\text{Na}_3\text{Ge}$  [1], что соответствует теоретической удельной емкости германия 1107 мАч/г. В работах [2, 3] было показано, что практическая удельная емкость германия может достигать 590 мАч/г при плотности тока 90 мА/г.

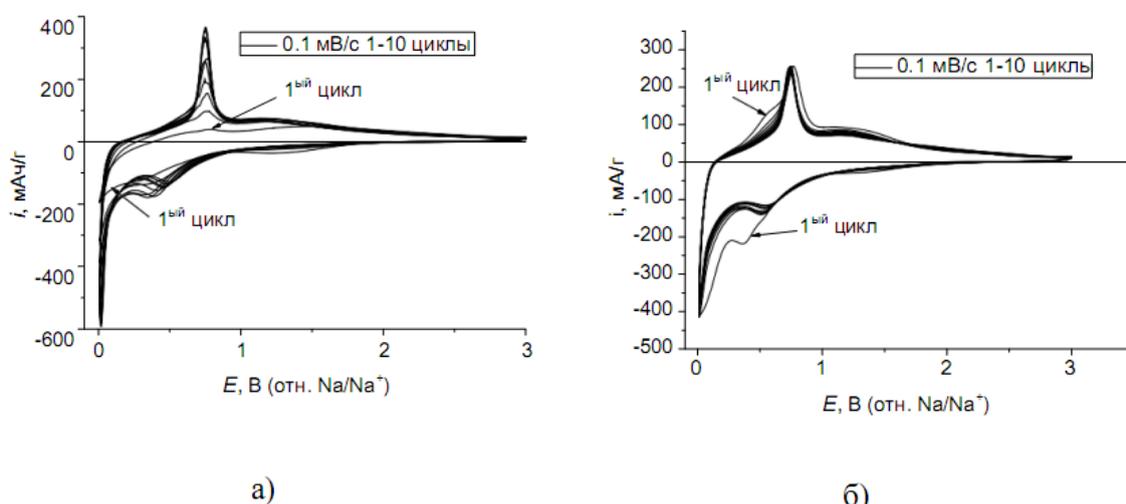
Однако проблемой анодных материалов натрий-ионных аккумуляторов является необратимая емкость на первом цикле, а также большая деградация при циклировании, что связано с образованием нестабильной твердоэлектролитной пленки на поверхности электродов.

В данной работе было изучено влияние добавления виниленакарбоната в электролит на свойства твердоэлектролитной пленки, формируемой на поверхности наноструктур германия.

Образцы наноструктур германия были получены электролизом из водного раствора оксида германия на титановую подложку с предварительно нанесенным массивом наночастиц индия. Раствор содержал 0,05 М оксида германия (IV)  $\text{GeO}_2$ , 0.5 М сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в качестве индифферентного электролита и 0.5 М янтарной кислоты в качестве буферирующей добавки. Электролиз проводили при температуре 90°C в потенциостатическом режиме при потенциале -1.3 В относительно электрода сравнения (Pt|Ag|AgCl|KCl). Электрохимическое тестирование проводили в трехэлектродных герметичных ячейках с противоз электродом и электродом сравнения из металлического натрия. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1:1), а также этот же электролит с добавкой 2% виниленакарбоната (ВК). Скорость развертки потенциала составляла 0.1 мВ/с.

Циклические вольтамперограммы германиевых электродов показали, что при циклировании в электролите без добавки виниленакарбоната разрядная емкость, которая на первом цикле составила 233 мАч/г, постепенно увеличивалась при циклировании и на 10-ом цикле составила 418 мАч/г. Разрядная емкость германиевых электродов в электролите с добавкой виниленакарбоната с 1-ого по 10-ый циклы была стабильна и составила около 490 мАч/г.

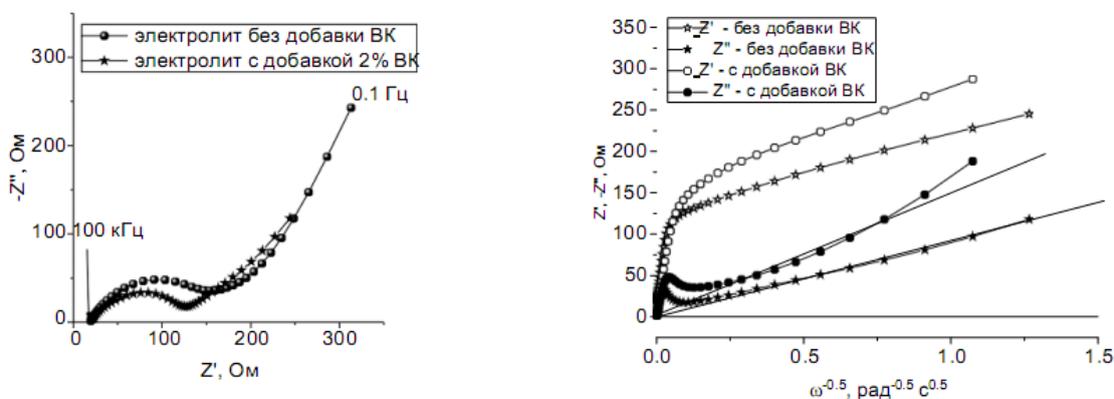
Необратимая емкость на первом цикле нитевидных наноструктур германия, связанная с формированием твердоэлектролитной пленки, составила 75 и 21.5 мАч/г в электролите без добавки виниленакарбоната и с добавкой виниленакарбоната, соответственно.



**Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы нитевидных наноструктур германия в электролите без добавки (а) и с добавкой 2 % виниленакарбоната (б). Скорость развертки потенциала и номера циклов указаны на рисунках.**

Импедансные измерения нитевидных наноструктур германия (рис. 2а) показали, что общее сопротивление германиевых электродов в электролите с добавкой ВК меньше, чем в электролите без ВК. Для оценки эффективных коэффициентов диффузии натрия в германии проводили анализ Варбурговских участков спектров импеданса в координатах  $-Z''$ ,  $Z' - \omega^{-0.5}$  (рис. 2б). Расчет проводили для линейных участков зависимостей  $-Z'' - \omega^{-0.5}$  в области низких частот. Дополнительными критериями выбора линейных участков служило наличие параллельных участков зависимостей  $-Z''$  и  $Z'$  от  $\omega^{-0.5}$  и прохождение линейной зависимости  $-Z'' - \omega^{-0.5}$  через начало

координат. Константа Варбурга была вычислена из наклона линейного участка.



**Рисунок 2 – Спектры импеданса нитевидных наноструктур германия в электролите без добавки ВК и с добавкой ВК (а) и зависимости действительной и мнимой составляющих импеданса от  $\omega^{-0.5}$ .**

Эффективный коэффициент диффузии натрия в германии составил  $5.7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $2.3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  в электролите с добавкой ВК и без добавки ВК, соответственно.

Таким образом, добавка виниленакарбоната к электролиту 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1:1) приводит к увеличению разрядной емкости нитевидных наноструктур германия и повышению стабильности при циклировании, что может быть объяснено формированием более проводящей твердоэлектролитной пленки на поверхности нитевидных наноструктур германия в присутствии виниленакарбоната.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-38-60058. Электронно-микроскопические исследования выполнены в рамках государственного задания 2020-2022 гг. соглашение FSMR-2020-0018.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Wang, P. Wang, D. Zhao, B. Hu, Y. Dua, H. Xua and K. Chang, *Calphad*, 2012, 37, 72.
2. I.M. Gavrilin, V.A. Smolyaninov, A.A. Dronov, S.A. Gavrilov, A.Y. Trifonov, T.L. Kulova, A.A. Kuz'mina, A.M. Skundin, *Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium. Mendeleev Communications*, 2018, 28(6), 659–660.

УДК 621.794.4:661.862.22

Н.В. Богомазова<sup>1</sup>, доц., канд. хим. наук,  
И.М. Жарский<sup>1</sup>, проф., канд. хим. наук,  
А.О. Браим<sup>2</sup>, инж.-техн.

<sup>1</sup>БГТУ, г. Минск,

<sup>2</sup>ОАО «Пеленг-Оптик», г. Минск

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК SnS<sub>x</sub> МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО НАСЛАИВАНИЯ**

Современный этап развития полупроводникового материаловедения характеризуется активным поиском эффективных некремниевых материалов и многослойных гетероструктур, а также разработкой доступных методик формирования функциональных слоев с помощью неэпитаксиальных процессов. В этой связи перспективным материалов является моносульфид олова SnS, который характеризуется слоистой кристаллической структурой, атомные слои которой связаны только силами Ван-дер-Ваальса. Указанные особенности электронной структуры позволяют использовать SnS для создания объемных и пленочных гетеропереходов [1].

Актуальной задачей исследования пленок и структур на основе SnS остается изучение влияния условий формирования пленочных материалов на их электрофизические, оптические, фоточувствительные и другие свойства, особенно в рамках эксперимента с параллельным использованием различных методов осаждения. Для получения такой информации приходится сравнивать данные разных исследовательских групп, что снижает достоверность сведений о закономерностях влияния метода осаждения на свойства пленок.

Значительная часть работ по исследованию пленок SnS посвящена вакуумным процессам нанесения функциональных слоев. Исследования по химическому осаждению и электроосаждению активизировались [2] в связи с формированием гетероструктур на основе базового слоя халькогенидного полупроводника, в частности SnS.

Целью данных исследований являлось сравнительное изучение особенностей формирования и свойств пленочных структур на основе SnS при индивидуальном или комбинированном использовании методов химического наплаивания и электроосаждения.

В наших исследованиях проводились эксперименты по формированию пленок на планарных подложках двух типов, а

именно:

1) стеклопластины со слоем ИТО толщиной около 50–100 нм, полученные в промышленном процессе в научно-производственном унитарном предприятии «Дисплей»;

2) текстолитовые подложки, фольгированные Cu;

Химическое наслаивание сульфидных пленок осуществлялось с использованием в качестве катионных прекурсоров растворов хлорида олова (II) с концентрацией 0,001-0,1 моль/л при pH= 2÷5. В качестве анионного прекурсора использовался 0,1 М раствор тиосульфата натрия при pH=11÷12. Продолжительность обработки в растворах-прекурсорах составляла 30 с, число циклов наслаивания – от 15 до 60. Температура окончательного отжига составляла 300–350 °С.

Электрохимическое осаждение пленок SnS<sub>x</sub> осуществлялось в импульсном потенциостатическом режиме с использованием комплексного электролита при концентрации компонентов SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,03 моль/л, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O – 0,1 моль/л, CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O – 0,06 моль/л и pH = 1,5–2,2.

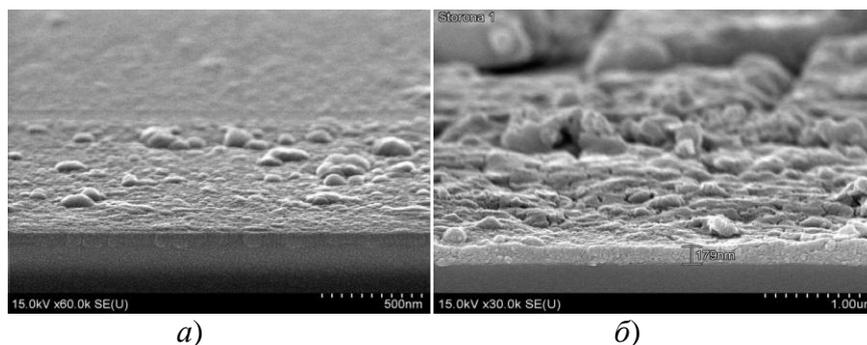
Условия электроосаждения для двух типов использованных подложек несколько отличались с учетом существенного различия в омическом состоянии низкоомных фольгированных медью подложек (R<sub>Cu</sub> < 1 Ом) и относительно высокоомных стеклопластин, покрытых слоем ИТО (R<sub>ИТО</sub> > 30 Ом).

**Таблица 1 – Условия электрохимического осаждения пленок SnS<sub>x</sub>**

Тип подложки	Потенциал осаждения (отн. х.с.э.), В	Продолжительность импульсов, с		Количество импульсных циклов, шт	Режим термообработки
		поляризация	разомкнутая цепь		
Cu/ текстолит	– 0,6	15	5	60	200 °С, 20 мин
ИТО/стекло	– (0,5÷1)	15	5	120–150	200–300 °С, 20–30 мин

Фазовый состав сформированных микроразмерных пленок определяли с помощью рентгенофазового анализа по методу порошка с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия). Микрофотографии поверхности и сколов образцов, а также данные рентгеновского микроанализа были получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 и анализатора Quantex, которые обеспечивают увеличение 20 ~ 800.000, разрешение до 1 нм, чувствительность определения элементов 0,1 % при ускоряющем напряжении до 30 кВ и глубине анализируемого слоя не менее 1,5 мкм.

При исследовании особенностей химического наслаивания пленок  $\text{SnS}_x$  на планарные подложки ИТО/стекло концентрация катионных прекурсоров  $\text{SnCl}_2$  варьировалась от 0,001 до 0,1 моль/л. Наслаивание из катионных прекурсоров с пониженной концентрацией показали, что снижение концентрации оловосодержащей соли до 0,001 моль/л практически не приводит к формированию сплошных покрытий на поверхности подложки (рисунок 1).

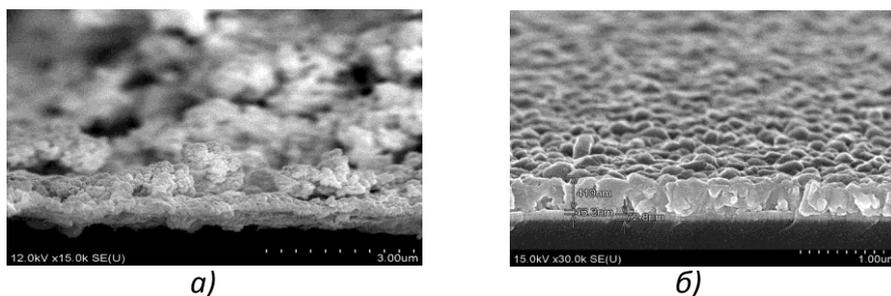


**Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения скола структур  $60\text{SnS}_x/\text{ИТО}/\text{стекло}$ , полученных химическим наслаиванием с использованием 0,001 М (а) и 0,1 М (б) раствора  $\text{SnCl}_2$**

Показано, что величина критической концентрацией эффективной адсорбции катионных растворов-прекурсоров на примере ионов олова составляет 0,05 моль/л, при которой наблюдается образование отдельных дендритов на поверхности подложки. При увеличении концентрации до 0,1 моль/л наблюдается образование сплошной достаточно однородной пленки. Установлено, что для получения субмикронных сульфидных пленок с пониженным содержанием кислорода как побочного компонента наиболее критичным является использование свежеприготовленных растворов катионных прекурсоров, особенно в случае соли  $\text{Sn(II)}$ . На примере формирования базовых светопоглощающих пленок  $\text{SnS}_x$  показано, что предпочтительно использование в качестве катионного прекурсора 0,1 М раствора  $\text{SnCl}_2$ , а в качестве анионного прекурсора – 0,07–0,08 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , что в сравнении с раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  обеспечивает повышение планарности поверхности пленок, ресурса использования прекурсора и воспроизводимости наслаивания.

Параллельно в наших опытах проводилось импульсное электроосаждение пленок  $\text{SnS}_x$  на поверхности с высокой электропроводностью (Cu) (непрозрачные подложки) и с пониженной электропроводностью (ИТО) (прозрачные подложки). Образование визуально фиксируемых покрытий характерного для  $\text{SnS}$  серо-черного цвета на Cu наблюдалось в результате 60 циклов импульсной

поляризации (20 мин), а на ИТО – 120 циклов (40 мин). При этом на Cu была получена пористая пленка с повышенной шероховатостью толщиной около 1 мкм (рисунок 2, а), что соответствует высокой относительной скорости осаждения около 20 нм/цикл или абсолютной скорости 50 нм/мин. На поверхности ИТО были сформированы достаточно плотные покрытия с глобулярной структурой и пониженной шероховатостью поверхности толщиной 410 нм (рисунок 2, б), что соответствует пониженной относительной скорости осаждения около 3,5 нм/цикл или абсолютной скорости около 10 нм/мин.



**Рисунок 2 – Электронномикроскопические изображения образцов  $60\text{SnS}_x/\text{Cu}$  (а) и  $120\text{SnS}_x(\text{ЭХ})/\text{ITO}$  (б)**

По данным EDX-анализа пленки  $60\text{SnS}_x(\text{ЭХ})/\text{Cu}$  характеризовались соотношением  $\text{Sn}:\text{S}=1:10,3$ , а для пленки  $120\text{SnS}_x(\text{ЭХ})/\text{ITO}$  получено соотношение, близкое к стехиометрии моносульфида  $\text{Sn}:\text{S}=1:0,9$ . При этом по данным РФА зафиксировано присутствие кристаллической фазы  $\text{SnS}$  в обоих образцах, однако степень кристалличности более высокая для пленок  $60\text{SnS}_x(\text{ЭХ})/\text{Cu}$ .

Таким образом, показано, что метод импульсного электрохимического осаждения в сравнении с методом химического наслаивания обеспечивает существенное увеличение линейной скорости роста пленки  $\text{SnS}_x$  и снижение кислородных включений. Для получения стехеометричных пленок  $\text{SnS}_x$ , где  $1,1 < x < 0,9$ , со скоростью осаждения порядка 3 нм/цикл или 10 нм/мин необходимо использовать подложки с толщиной электропроводящего слоя ИТО не менее 100 нм и поверхностным электросопротивлением не более 50 Ом/•.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber / R.E. Banai, M.W. Horn, J.R.S. Brownson // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2016. – Vol. 150. – P. 112–129.
2. Preperation and characterization of electrideposited  $\text{SnS}$  thin films/ R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy// Optik. – 2011. – Vol. 122. – С. 2216–2219

УДК 621.35

А.А. Гаврилова;  
А.В.Хоменко;  
В.М. Артеменко, доц., канд. техн. наук;  
А.А. Майзелис, докт. техн. наук;  
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ МЕДЬ-ЦИНК И ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ПИРОФОСФАТНО-ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Введение.** Электролитические покрытия сплавами цинк-никель и медь-цинк востребованы в различных отраслях промышленности.

Цинк-никелевые сплавы (10-22 % Ni) используются в качестве покрытий с повышенными защитными свойствами благодаря сочетанию свойственного цинку анодного характера защиты стальной основы и высокому химическому сопротивлению, характерному для никеля [1]. Ведутся поиски стабильного в эксплуатации электролита, обеспечивающего воспроизводимое высокое качество покрытий.

Сплав медь-цинк, полученный в 1841 году Б.С.Якоби при электролизе раствора цианида калия с медными и цинковыми анодами, был первым электролитическим сплавом, не утратившим своей актуальности до сих пор. Обычно электролитическим способом получают покрытия сплавом медь-цинк, содержащие 60-70% меди (желтая латунь). Такие покрытия легко полируются, имеют красивый внешний вид и золотистый цвет, чем обусловлено их широкое использование для декоративной обработки различных изделий «под золото». Латунные покрытия также применяются для обеспечения прочного сцепления поверхности стальных и алюминиевых деталей с резиной при горячем прессовании.

Длительное время для осаждения покрытий сплавом медь-цинк используются электролиты, содержащие токсичные цианистые соединения. В поисках альтернативы цианистым электролитам предложено ряд комплексных электролитов, наиболее перспективными из которых являются электролиты на основе полилигандных систем, содержащих в качестве основного лиганда пирофосфат.

Цель данной работы состояла в получении кинетических закономерностей при соосаждении цинка с медью и никелем из пирофосфатно-цитратных электролитов и установлении основных параметров получения покрытий сплавами медь-цинк и цинк-никель.

**Методика.** Покрытия сплавами цинк-никель и медь-цинк осаждали из пирофосфатно-цитратных электролитов [2]. При изучении

кинетики катодных процессов использовали циклическую вольтамперометрию. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата MTech PGP – 550M [3]. Скорость развертки потенциала составляла 0,01 В/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (значения потенциалов на рисунках приведены по отношению к данному электроду). Регистрацию выходных параметров осуществляли при помощи специальной программы на ПК. Плотность тока определяли по отношению к геометрической поверхности рабочего электрода.

Элементный состав сплавов устанавливали при помощи рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре СПРУТ.

**Результаты и обсуждение.** На основании анализа поляризационных зависимостей, полученных в электролитах с разными соотношениями концентраций как комплексообразователей, так и лигандов, обоснованы составы электролитов.

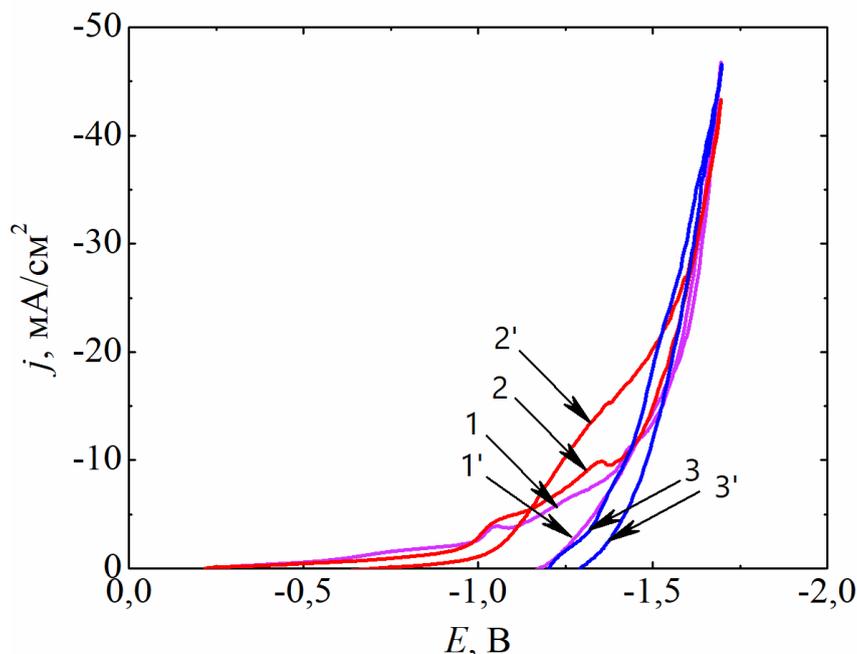
Для осаждения сплава медь-цинк (желтая латунь) оптимальным является соотношение компонентов (в молях)  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Zn}^{2+}] : [\text{Cit}^{3-}] : [\text{P}_2\text{O}_7] = (1 : 5) : 0,5 : 3$ , что соответствует электролиту состава, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 9$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 53$ ,  $\text{K}_3\text{Cit} - 34$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 224$ .

Цинк и сплав цинк-никель осаждали из электролитов с соотношением компонентов  $[\text{M}^{2+}] : [\text{Cit}^{3-}] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 1 : 0,5 : 2$  при содержании металлов 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

Выход по току сплавов медь-цинк и цинк-никель, в основном, определяется выходом по току цинка в исследуемой системе. Установлено, что, в зависимости от потенциала осаждения, выход по току цинка в полилигандном пирофосфатно-цитратном электролите выше в 1,5 – 2,5 раз по сравнению с осаждением в соответствующих монолигандных электролитах.

На рис. 1 приведены катодные ветви циклических вольтамперограмм: полученной в электролите, содержащем ионы меди и цинка (рис. 1, кр. 1, 1'), и полученных в присутствии ионов только одного из металлов (меди – кр. 2, 2', цинка – кр. 3, 3'). При совместном выделении обоих металлов наблюдаются две волны (рис. 1, кр. 1), первая из которых соответствует области потенциалов выделения меди (рис. 1, кр. 2), а вторая совпадает с областью потенциалов выделения цинка (рис. 1, кр. 3) при раздельном разряде этих металлов. Обратный ход зависимости (рис. 1, кр. 1') выделения сплава располагается между соответствующими зависимостями для меди и цинка (ближе к цинку), что дает основание полагать, что выделение меди в сплав происходит со сверхполяризацией.

Предполагаемый механизм катодного процесса состоит в том, что стадии разряда предшествует химическая стадия диссоциации смешанных пирофосфатно-цитратных комплексов меди. Наличие двух замедленных стадий, химической и электрохимической, способствует как сближению потенциалов выделения меди и цинка, так и формированию мелкокристаллических покрытий.



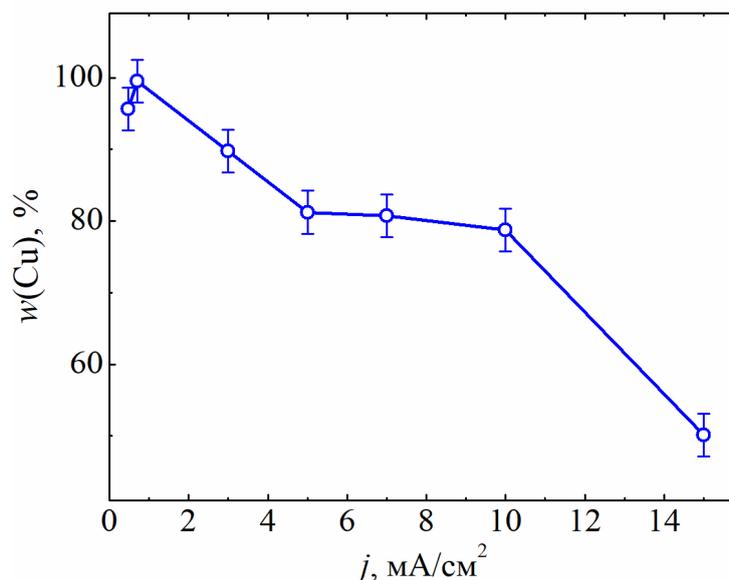
**Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы при совместном (1) и раздельном (2, 3) восстановлении меди (2) и цинка (3): 1-3 – прямой ход; 1'-3' – обратный ход**

Выбор диапазона рабочих плотностей тока осуществлялся при помощи хронопотенциограмм осаждения покрытий сплавом медь-цинк в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 0,3 до 1,5 А/дм<sup>2</sup>. Визуальный осмотр показал, что осаждаются компактные покрытия мелкокристаллической структуры. Покрытия, осажденные при низких плотностях тока, имеют красноватый оттенок, а при высоких – зеленоватый. Покрытия желтого цвета осаждаются в интервале плотностей тока 0,7–1,2 А/дм<sup>2</sup>.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава сплава находятся в соответствии с результатами визуального осмотра покрытий. В диапазоне плотностей тока 0,5–1,0 А/дм<sup>2</sup> осаждаются покрытия сплавом желтая латунь стабильного состава (рис. 2).

С увеличением плотности тока наблюдается снижение выхода по току сплава медь-цинк от 68 % до 52 %. Это объясняется тем, что

при низких плотностях тока (область потенциалов до  $-1,0$  В) на катоде осаждается медь, а при дальнейшей поляризации, в условиях соосаждения с цинком, растет доля тока, затрачиваемая на выделение водорода. В рабочем диапазоне плотностей тока выход по току выделения сплава Cu-Zn составляет порядка 65 %.



**Рисунок 2 – Зависимость элементного состава сплава Cu-Zn от плотности тока**

Покрывания сплавом цинк-никель, получаемые из цитратно-пирофосфатного электролита, в широком диапазоне его состава и значений плотности тока, содержат, в основном,  $\gamma$ -фазу и осаждаются с выходом по току 40–60 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn–Ni alloys obtained from a new DMH-based bath as a replacement for Zn and Cd coatings / [Z. Feng, M. An, L. Ren et al.] // RSC advances. – 2016. – Vol. 6. – No. 69. – P. 64726-64740.
2. Пирофосфатно- цитратні електроліти для осадження покриттів сплавами Zn-Ni, Zn-Sn, Cu-Zn / [О.З. Сергієнко, В.М. Артеменко, К.С. Рутковська, П.С. Ляхов, А.О. Майзеліс] // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: Міжнар. наук.-практ. конф., 7-8 листоп. 2019: матер. конф. – ХНУМГ імені О.М. Бекетова, 2019. – P. 155.
3. Пацай И.О. Потенциостат-гальваностат MТech PGP-550S. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm>

УДК 544.654.2

Т.А. Гевел, С.И. Жук,  
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук,  
УрФУ, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург

### **ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА KCl- KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>**

В настоящее время кремний является важным элементом, используемым в современной электронике. Фотоэлектрические преобразователи и электронные устройства лишь часть сфер возможного применения кремния. Перспективными являются способы получения кремния из водорастворимых систем KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 700-750°C, кинетика и механизм электроосаждения кремния из которой на углероде хорошо изучены [1-3].

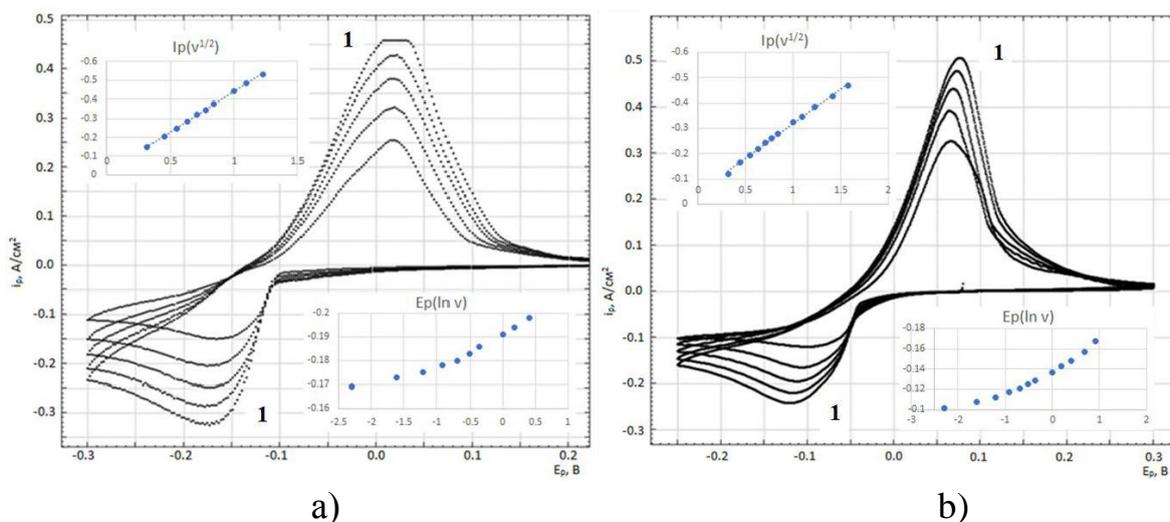
Наряду с элементарным кремнием интерес представляют и материалы на его основе, а именно кремниевые порошки, волокна, пленки, а также кремний-металлические композиты и многослойные системы. В этой связи интерес могут представлять такие подложки как медь, никель и серебро, являющиеся хорошими электрическими проводниками тока. В данной работе изучено влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Эксперименты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали монокристаллический кремний. В качестве рабочего электрода использовали полупогруженные стеклоуглеродные, серебряные, кремниевые и никелевые пластинки. Кинетику электровосстановления кремния изучали в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Перед экспериментом соли смешивали, загружали в стеклоуглеродный тигель и помещали в экспериментальную ячейку. Смесь нагревали до 750°C и в течение 2-3 часов вели очистной электролиз с графитовым анодом при потенциале 1.3 В относительно кремниевого электрода сравнения для удаления примесей.

Для регистрации циклических хроновольтамперограмм использовали PGSTAT AutoLab 302N с ПО Nova 1.11 (Metrohm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи

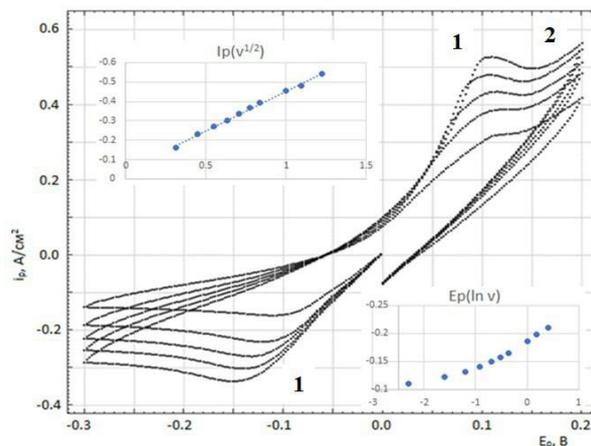
определяли методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 1.11.

На Рис. 1 приведены типичные хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде и серебре в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала от 0.1 до 0.5 В/с. На представленных зависимостях виден один катодный и один анодный пик восстановления и окисления кремния, указывающие на то, что электровосстановление кремния в условиях эксперимента протекает в одну стадию.



**Рисунок 1 – Циклические хроновольтамперограммы, полученные в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с: а) на стеклоуглероде; б) на серебре.**

На Рис. 2 приведены циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремниевом электроде. На них также имеется один катодный пик, связанный с электровосстановлением кремния. На обратной развертке заметен анодный пик **1** и дальнейшее возрастание анодного тока при смещении потенциала в область положительных значений. Анодный пик связан с растворением кремния, осажденного во время прямой развертки тока, поскольку последний является энергетически менее устойчивым. Возрастание анодного тока при дальнейшем смещении потенциала электрода в область положительных значений (волна **2**) обусловлено анодным растворением кремниевой подложки.

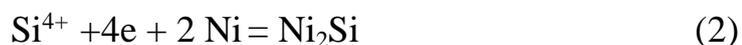


**Рисунок 2 - Циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремнии в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с**

Стоит отметить, что на стеклоуглеродном, серебряном и кремниевом электроде потенциал пика катодной плотности тока при увеличении скорости развертки потенциала смещается в отрицательную область. Нелинейная зависимость потенциала пика катодной плотности тока от логарифма скорости развертки потенциала в интервале скоростей развертки от 0.1 до 1.0 В/с позволяет сделать вывод о квазиобратимом характере электрохимической реакции электровосстановления кремния в таких условиях [4]. Наличие одного пика катодной плотности тока позволяет сделать вывод, что электроосаждение кремния на этих подложках протекает по реакции:



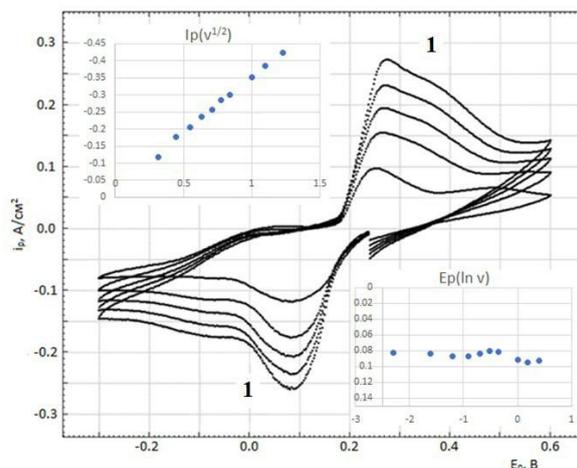
На циклических хроновольтамперограммах, полученных на никелевом электроде (см. Рис. 3), имеется пик катодной плотности тока 1 и катодная волна 2, которые могут быть связаны с образованием соединения Ni<sub>2</sub>Si по реакции:



На это указывает и значение потенциала пика катодной плотности тока при всех приведенных скоростях развертки. Его значение составляет 0.09 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения, в то время как на других подложках оно находится в области потенциалов отрицательнее -0.1 В. Таким образом, при электроосаждении кремния на никелевой подложке наблюдается деполяризация за счет образования соединения Ni<sub>2</sub>Si [5].

Из данных вольтамперометрии, полученных на стеклоуглероде,

кремнии и серебре, по уравнению Мацуды-Аябэ для скоростей развертки выше 1 В/с была произведена оценка коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов в ходе электролиза расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $750^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 3 - Циклические хроновольтамперограммы, полученные на никеле в расплаве (мол.%)  $66.51\text{KF}-33.26\text{KCl}-0.23\text{K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с**

Результаты расчетов приведены в Таблице 1. Заметно, что рассчитанные значения для серебряного электрода существенно отличаются от значений, полученных для стеклоуглеродного и кремниевого электрода, что может быть свидетельством более сложного механизма электровосстановления кремния на серебре.

**Таблица 1 – Коэффициенты диффузии кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве (мол.%)  $66.51\text{KF}-33.26\text{KCl}-0.23\text{K}_2\text{SiF}_6$  при  $750^\circ\text{C}$**

$v$ , В/с	$D \times 10^5$ см <sup>2</sup> /с		
	Cu	Si	Ag
1.0	5.61	5.84	2.96
1.2	5.51	5.51	2.83
1.5	5.39	5.53	2.77

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод что электроосаждение кремния на кремнии, серебре и стеклоуглероде следует вести при плотностях катодного тока ниже  $0,15$  А/см<sup>2</sup> и при потенциалах отрицательнее  $-0,1$  В относительно кремниевого электрода.

Полученные данные будут необходимы для уточнения условий синтеза кремния и материалов на его основе на различных подложках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фроленко, Д.Б. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов / Д.Б. Фроленко, З.С. Мартемьянова, А.Н. Барабошкин, С.В. Плаксин // *Расплавы*. – 1993. – № 5. – С. 42–49.
2. Зайков, Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  / Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Грищенко, В.А. Исаев // *Расплавы*. – 2016. – №5. – С. 441–454.
3. Maeda, K. electrodeposition in water-soluble  $\text{KF-KCl}$  molten salt: Investigations on the reduction of  $\text{Si(IV)}$  ions / Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – 162(9). – P. D444-D448.
4. Bard, A.J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. / A.J. Bard, L.R. Faulkner // John Wiley & Sons, NY. – 2001.
5. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed / Ed. T.B. Massalski. – ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990.

УДК 620.193.3

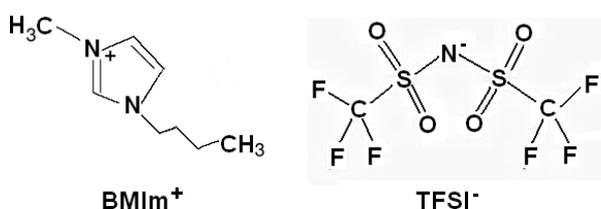
Е.П. Гришина, д-р техн. наук,  
Н.О. Кудрякова, канд. техн. наук,  
Л.М. Раменская, канд. хим. наук,  
А.В. Агафонов, д-р хим. наук  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

## **КОРРОЗИОННАЯ СИСТЕМА АЛЮМИНИЙ - ИОНОГЕЛЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Ионные жидкости или расплавленные при обычных температурах соли (ИЖ), благодаря своим уникальным свойствам - высокой электропроводности, широкому температурному диапазону жидкого состояния, термической устойчивости и низкой летучести, рассматриваются как перспективные электролиты инновационных электролитных систем для устройств хранения и преобразования электрической энергии – электрохимических и окисно-электролитических конденсаторов, фотогальванических и топливных ячеек, вторичных источников тока. Однако текучее состояние, в котором находятся ионные жидкости, для некоторых практических применений является нежелательным, поэтому рассматривается возможность получения и применения загущенных ионных жидкостей (ионогелей), которые сохраняли бы свойства, присущие данным материалам, и одним из направлений реализации данной задачи является включение ИЖ в неорганические пористые матрицы, в частности, в матрицу слоистых алюмосиликатов [1-4].

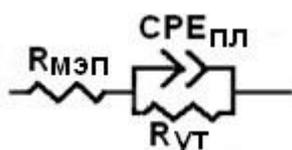
Помимо основных функций, возлагаемых на электролиты в перечисленных устройствах, важное практическое значение имеет коррозионная стойкость токового коллектора (обычно изготовленного из алюминия) в ионных жидкостях и композитных материалов на их основе, от которой зависит надежность и долговечность устройств. В данной работе с применением метода электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение алюминия марки А99 с естественной оксидной пленкой в ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имиде-1-бутил-3-метилимидазолия (BImTFSI, Aldrich, >98%, содержание примеси воды 0.035 мас. %; рис.1), а также в ионогелях на ее основе. В качестве загустителей были использованы природные слоистые алюмосиликаты – галлуазит (Halloysite nanoclay,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,

Sigma-Aldrich) и монтмориллонит K10 (Montmorillonite K10, Acros organics, MMT K10). Значения удельной электропроводности исследуемых систем при 20 °С составляет, Ом м<sup>-1</sup>: 0.335, 0.216 и 0.202 соответственно для BMImTFSI и насыщенных по ионной жидкости, седиментационно устойчивых ионогелей с галлуазитом (55 масс. % ИЖ) и MMT K10 (60 масс. % ИЖ).



**Рисунок 1 – Структурные формулы катиона и аниона ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3- метилимидазолия**

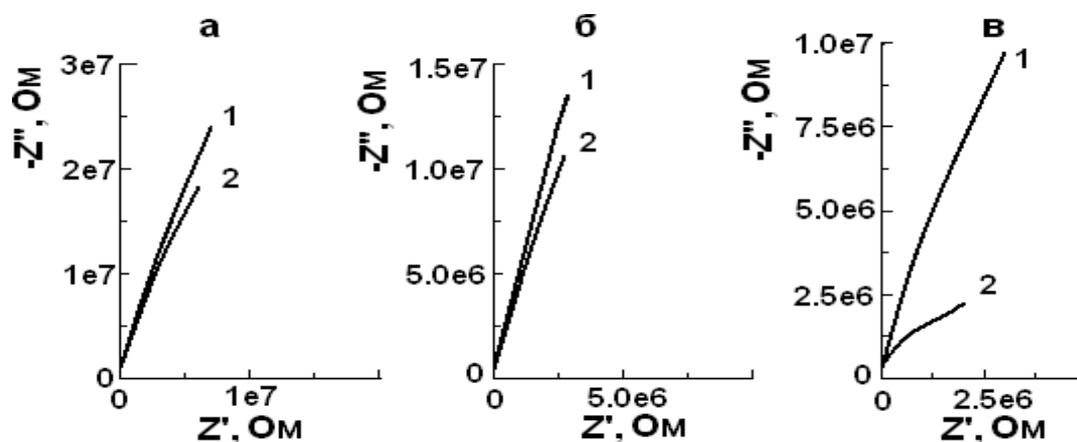
Измерения проводили при температуре окружающей среды (23±1 °С) в коррозионной ячейке с двумя идентичными плоскими электродами с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A Impedance/Gain-Phase analyzer (Solartron analytical, Великобритания) при напряжении на электродах 10 мВ. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программного обеспечения ZPlot и ZView2. Длительность коррозионных испытаний 5 недель. Электрохимический импеданс ячейки моделировали с помощью эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ) алюминиевого оксидно-электролитического конденсатора (рис. 2 [2]), где  $R_{мэп}$  – сопротивление межэлектродного промежутка (электролита),  $R_{ут}$  – сопротивление утечки и  $CPE_{пл}$  – элемент постоянной фазы, отражающий неидеальность емкости оксидной пленки.  $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n}$ , где  $Z_{CPE}$  – импеданс элемента CPE,  $Q$  – константа элемента CPE,  $\omega = 2\pi f$  и  $f$  – частота переменного тока,  $j^2 = -1$ ,  $n$  – показатель степени, при  $1 \geq n \geq 0.9$  значение  $Q$  может быть приравнено к емкости  $C$ . Для исследуемых систем рассчитанные нами значения  $n=0.9 \pm 0.01$ , поэтому принимали  $Q=C$ .



**Рисунок 2 – Эквивалентная электрическая цепь коррозионной ячейки с идентичными алюминиевыми электродами с естественной оксидной пленкой**

На рис.3 показаны диаграммы Найквиста для ИЖ и ионогелей с галлузитовым и монтмориллонитовым наполнителями. Очевидно, что монтмориллонит K10, в отличие от галлуазита, существенно изменяет свойства электролита, что находит отражение в форме годографа импеданса и значениях параметров эквивалентной

электрической цепи. Рассчитанные значения ЭЭЦ для начального и конечного состояния коррозионной системы приведены в таблице.



**Рисунок 3 – Диаграммы Найквиста ячейки с двумя параллельными Al электродами с естественной оксидной пленкой. Электролит: BMImTFSI (а), BMImTFSI – галлуазит (б) и BMImTFSI- MMT K10 (в), время коррозионного контакта 1 сутки (1) и 35 суток (2)**

**Таблица 1 – Значения параметров эквивалентной электрической цепи макета конденсатора с идентичными Al электродами (в процессе хранения)**

Время, дни	$R_{мэп}$ , Ом см <sup>2</sup>	$CPE-T$ , мкФ см <sup>-2</sup> с <sup>-(1-n)</sup>	$CPE-P$	$R_{ут}$ , МОм см <sup>2</sup>
BMImTFSI				
1	132,5	0.66	0.90	107
35	136	0.83	0.89	84
BMImTFSI – галлуазит				
1	282	0.86	0,90	231
35	326	1,07	0.89	145
BMImTFSI – монтмориллонит K10				
1	290	1.34	0.89	342
35	283	2.99	0.89	5

Данные, приведенные в таблице, показывают, что во всех исследованных системах происходит изменение параметров металл-оксидных электродов: увеличение емкости ( $CPE-T$ ) и снижение  $R_{ут}$ , что связано с процессом коррозионного взаимодействия Al электродов с электролитом. При этом ячейка с ионогелем BMImTFSI - MMT K10 показывает в 3-5 раз более интенсивное изменение этих параметров по сравнению с BMImTFSI и ионогелем BMImTFSI –

галлуазит. Установлена причина такого агрессивного коррозионного воздействия ММТ К10 на естественную оксидную пленку на алюминии, которая обусловлена особенностями взаимодействия ИЖ с бис(трифторсульфонил)имид-анионом и этого алюмосиликата.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12012\_мк

## ЛИТЕРАТУРА

1. Agafonov, A.V. Nanocomposites of Inorganic Oxides with Ionic Liquids. Synthesis, Properties, Application (Review) / A.V. Agafonov, E.P. Grishina // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V.64. p. 1641–1648. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130023>
2. Grishina, E.P. Composite nanomaterials based on 1-butyl-3-methylimidazolium dicianamide and clays / E.P. Grishina, L.M. Ramenskaya, N.O. Kudryakova, K.V. Vagin, A.S. Kraev, A.V. Agafonov // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. No. 5. p.p. 4387- 4398. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.050
3. Agafonov, A.V. The confinement and anion type effect on the physicochemical properties of ionic liquid/halloysite nanoclay ionogels / A.V. Agafonov, N.O. Kudryakova, L.M. Ramenskaya, E.P. Grishina // Arab. J. Chem. 2020. V.13. No. 12. p.p. 9090-9104. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.10.033
4. General Descriptions of Aluminum Electrolytic Capacitors. 1-6 Characteristics. Technical notes CAT.8101C. Nichicon Corporation.

Кашфразыева Л.И.,  
Петрова Е.В.,  
Дресвянников А.Ф.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

## **СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ И $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ**

Оксиды алюминия и циркония являются важнейшими компонентами современной конструкционной керамики. В настоящее время для улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик керамических материалов актуальной является задача создания относительно простых и малозатратных способов получения, обеспечивавших гомогенность фазового состава и малый размер зерен, зависящих от химического и фазового состава прекурсора. Известно [1], что для получения керамики, имеющей в своем составе преимущественно тетрагональную фазу диоксида циркония, оксидные системы модифицируют  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{CeO}_2$ , которые стойки к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности твердого раствора  $t\text{-ZrO}_2$ . В этой связи актуальной задачей является разработка унифицированного подхода, позволяющего проводить направленный синтез высокодисперсных сложных оксидных систем с фиксированными размерами, морфологией, структурой и свойствами.

Электрохимический синтез прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ , осуществляли с использованием бездиафрагменного коаксиального реактора – электролизера, обеспечивающего анодное растворение металла в водном растворе хлорида натрия [2] и протекание реакций совместного осаждения ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в присутствии электрогенерируемых  $\text{OH}^-$ -ионов, с последующим формированием первичных частиц прекурсоров оксидных систем за счет гидролиза, поликонденсации и кристаллизации.

Выбор конфигурации электролизера объясняется симметричной картиной электрического поля и существенной разницей - на несколько порядков - площадей катода и анода. При протекании электрохимических реакций на электродах естественная конвекция усиливается за счет интенсивного газовыделения и нагрева центрального электрода [3,4]. Пузырьки водорода в водных растворах несут отрицательный заряд. При вертикальном расположении

электрода максимальная конвекция наблюдается в условиях, когда архимедова сила и сила Лоренца направлены в одну сторону.

Выделение газа и локальный нагрев раствора вблизи поверхности электрода приводят к конвективной неустойчивости жидкости и возникновению вихревых перемещений.

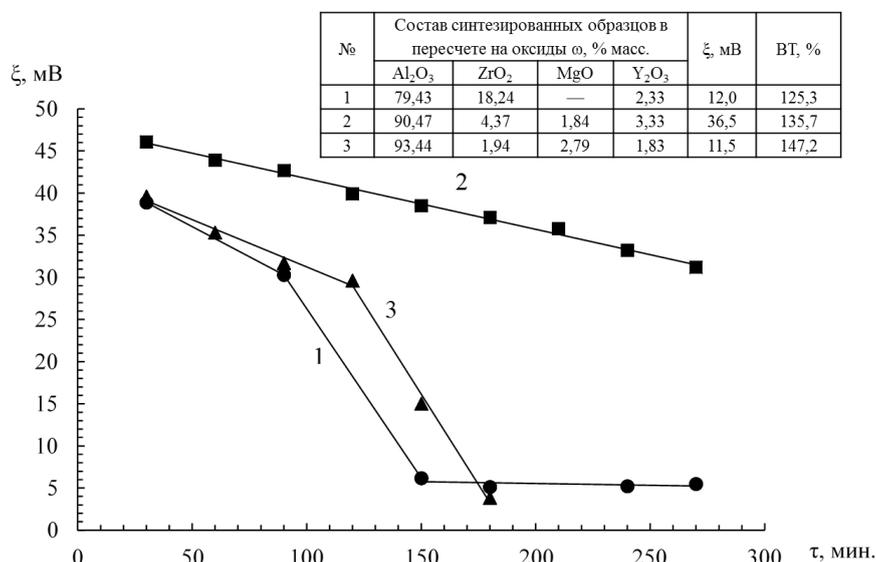
Высокая скорость движения жидкости - до нескольких десятых метра в секунду - способствует быстрому смешиванию реагентов и, в то же время, препятствует взаимной адгезии частиц. Интенсивное выделение водорода на центральном электроде приводит к гидродинамическим потокам, изначально направленным вдоль электрода, что обеспечивает перенос продуктов электродных реакций по торообразной траектории по направлению от центра к периферийному электроду (аноду). Это позволяет в течение короткого времени доставлять продукты катодной реакции, например,  $\text{OH}^-$  - ионы, радикалы и т.п. вплоть до поверхности анода и, в тоже время, препятствовать агрегированию формирующихся частиц [3].

Таким образом, дисперсия пузырьков газа и электролита движется вверх, и в силу непрерывности потока в закрытом пространстве образует вихрь. Это позволяет уменьшить толщину диффузионного слоя у поверхности твердых частиц в результате роста скорости жидкости, и суспендировать формирующиеся частицы твердого продукта объем более равномерно, а также равномерно распределить компоненты реакционной смеси в объеме жидкости за счет возникшей турбулентности.

Выход анодного процесса по току для синтезированных прекурсоров сложных оксидных систем превышает 100%, что обусловлено явлением дифференц-эффекта, а также влиянием ионного состава электролита на анодное растворение металла [2].

Введение в состав электролита ионов  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  влияет на поведение формирующейся системы в целом, что отражается на величине поляризующего тока, возрастающего примерно в три раза до  $\sim 600 \text{ mA/cm}^2$ , изменении величины  $\xi$ -потенциала (рис.1) во времени и свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых дисперсий. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации  $\text{NaCl}$  с 0,1 моль/л до 0,5 моль/л и анодного тока с  $75 \text{ A/m}^2$  до  $150 \text{ A/m}^2$  приводит к незначительному уменьшению ( $\sim 1,15$  раза) среднего размера частиц, при этом введение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в раствор электролита приводит к росту среднего размера частиц в  $\sim 1,8$ -2 раза и формированию дисперсной системы с более однородным их распределением по размерам. Результаты оценки частиц прекурсоров

исследуемых оксидных систем, термообработанных при 80 °С и 550 °С, демонстрируют средние размеры: 10-20 и 35-40 мкм соответственно.



**Рисунок 1 - Изменение ξ-потенциала прекурсоров сложных оксидных систем**

Нагревание малорастворимых продуктов электролиза до 550<sup>0</sup>С позволяет получить оксидную систему, состоящую из стабилизированного t-ZrO<sub>2</sub>, алюминийсодержащей фазы (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, либо алюмомагнезиальной шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) с малым (2-3 % мас.) количеством Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (табл. 1).

**Таблица 1 – Фазовый состав оксидных систем после термообработки при температуре 550 °С**

№ <sub>об</sub>	Фазовый состав	ω, % масс	ОКР, нм
1	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73	16,0 ± 0,4
	t-ZrO <sub>2</sub>	24	64,0 ± 1,2
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	16,0 ± 0,3
3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	87	78,0 ± 0,8
	t-ZrO <sub>2</sub>	10	57,0 ± 1,4
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	72,0 ± 0,9

Таким образом, в настоящем исследовании предложен новый подход к получению прекурсоров сложных оксидных систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (где M = Mg, Y), основанный на электрогенерировании и

взаимодействии реагентов с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере с существенно различающимися по площади электродами, который обеспечивает гомогенизацию суспензии за счет турбулентности, возникающей в результате интенсивного перемещения в замкнутом пространстве потоков пузырьков газа и жидкости по направлениям вверх и в противоположные стороны относительно центрального электрода.

Предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы, состоящие из стабилизированного  $t\text{-ZrO}_2$ , алюминийсодержащей фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , либо алюмомагнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  с малым (2-3 % мас.) содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии» на 2020 – 2022 гг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G., Messing G.L. Sintering, microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010.-.Vol.30. – No.3. - P.649–656.
2. Попов Ю.А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов // *Успехи химии*. – 2005. – Т.74. - № 5. – С. 435-451.
3. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. Синтез сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{Mg}, \text{La}$ ) с использованием электрогенерированных реагентов и их физико-химические свойства // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2020. -№.5. - С.926-933.
4. Samantha, G.C., Dutra Achilles, J. B., and Monte Marisa, B.M., The influence of some parameters on bubble average diameter in an electroflotation cell by laser diffraction method // *Journal of Environmental Chemical Engineering*.- 2016.- Vol. 4. - No.3. - P. 3681-3687.

УДК 621.891.923

А.М.Кузей<sup>1</sup>, д-р техн. наук, доцентВ.А.Филимонов<sup>1</sup>, канд. хим. наук;С.В.Якубовская<sup>2</sup>, канд. техн. наук<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси;<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ  
Ni-Fe-C, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ,  
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

Сплавы никель-железо-углерод, получаемые металлургическими методами, широко применяются в промышленности в качестве коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных материалов. Содержание углерода в них не превышает 0,8-1,8 мас. % [1]. Повышение содержания углерода в сплавах металлургических системы не приводит к существенному повышению их прочности, физико-химических характеристик [2]. Электрохимические методы получения позволяют вводить в никель-железную матрицу небольшие, до 0,4-0,8 мас. %, количества углерода [3]. В качестве примеси углерод присутствует в покрытиях из никеля, железа, никель-железных сплавов, осаждаемых из водных электролитов, содержащих органические (блескообразующие) добавки, в больших (до 1 мас. %) количествах углерод присутствует в железных покрытиях, осаждаемых из оксалатных электролитов железнено-ния [4]. Физико-химические, в том числе прочностные характеристики сплавов никель-железо-углерод могут быть значительно улучшены термическими обработками [2]. Применительно к электрохимическим сплавам в виде покрытий, такая возможность осложняется наводороживанием сплава, однако ситуация существенно улучшается при применении для осаждения покрытий никель-железо-углерод апротонных электролитов [5]. Снижение содержания водорода позволяет проводить термическую обработку покрытий в достаточно широком диапазоне температур (575-1075 К), что делает возможным [2] изменять структуру покрытий, их физико-механические характеристики. Процессы получения электрохимических сплавов системы никель-железо-углерод из апротонных электролитов не разработаны, и структура сплавов не изучена.

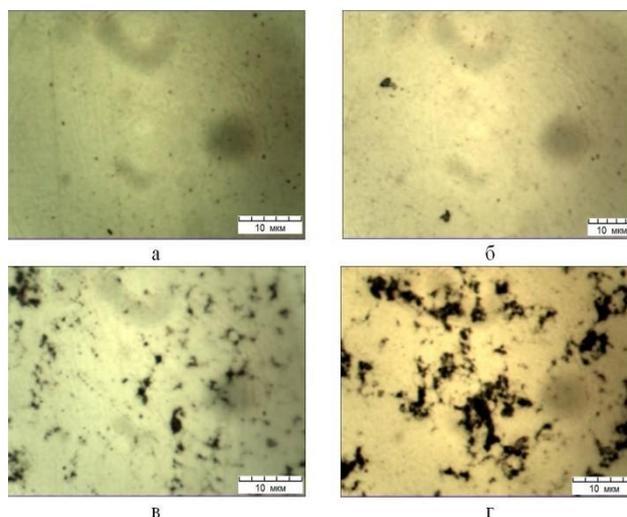
В работе исследованы процессы получения и физико-химические свойства композиционных покрытий системы никель-железо-углерод. Покрытия осаждались из хлоридных электролитов, в

качестве растворителя использовался глицерин и расплав карбамида. Формирование покрытий отмечается уже при плотности тока 3 мА/см<sup>2</sup> и разности потенциалов 0,75 В (соотношение площадей катода и анода составляло ~ 1:3). Концентрацию хлорида железа в электролите варьировали от 1 до 6 мас. %, концентрация хлорида никеля составляла 15, 12, 10 мас. %, плотность тока при осаждении покрытий составляла 3, 10, 15, 25 А/дм<sup>2</sup>. В табл. 1 показана зависимость скорости осаждения покрытия из электролита на основе глицерина от плотности тока электролиза при температуре 400 К, концентрации хлорида никеля в электролите 10 мас. %, хлорида железа – 2 мас. %.

**Таблица 1. Зависимость скорости осаждения покрытия от плотности тока**

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	3	5	8	10	15	20	25	30
Скорость осаждения, мкм/час	2,5	3,0	6,0	8,0	10	13	16	17,5

Микроструктура электрохимических покрытий, осаждаемых из базового раствора хлорида никеля в глицерине, зависит от плотности тока (рис. 1).

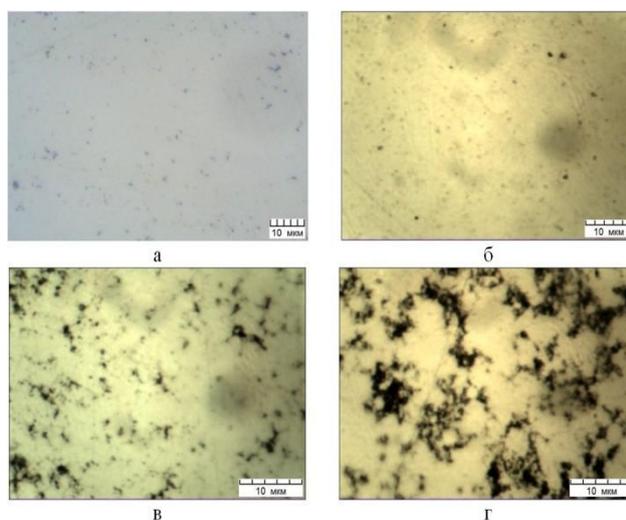


**Рисунок 1 - Микроструктура никелевых покрытий.**

**Концентрация хлорида никеля в электролите 15 мас. %, температура электролита 420 К. Плотность тока, мА/см<sup>2</sup>: а – 3; б – 10; в – 15; г – 25**

Как видно, по мере увеличения плотности тока электролиза возрастает выделение углерода сначала в виде отдельных ультрадисперсных частиц, а затем в виде более крупных агломератов новой фазы.

Введение в электролит хлорида железа (1 мас. %) не приводит к существенному изменению микроstructures покрытий (рис. 2).

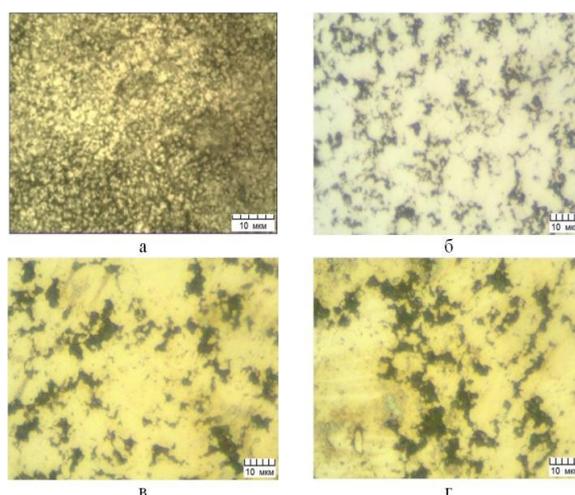


**Рисунок 2 – Микроstructure электрохимических покрытий никель-железо-углерод. Температура электролита 420 К.**

**Концентрация**

**в электролите, мас. %: хлорида никеля - 14; хлорида железа - 1**

В области более высоких (6 мас. %) концентраций хлорида железа в электролите формируются покрытия с более выраженной неоднородностью структуры (рис. 3).

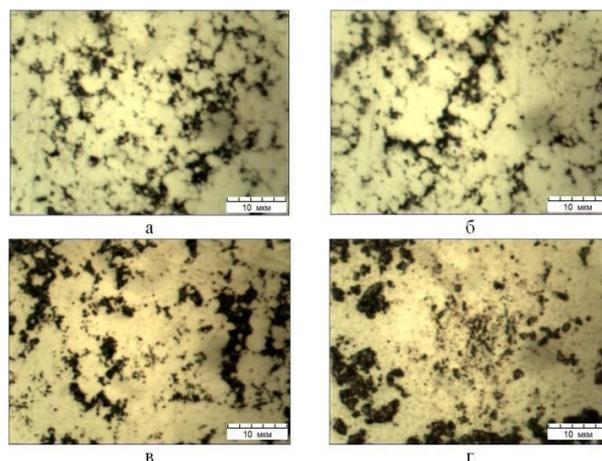


**Рисунок 3– Микроstructure электрохимических покрытий никель-железо-углерод. Температура электролита 420 К. Концентрация в электролите, мас. %: хлорида никеля - 10; хлорида железа - 6**

Режимы осаждения покрытий системы никель-углерод и, в

первую очередь, величины плотности тока, определяют изменение прочности покрытий. Микротвердость никелевых покрытий составляет: 1,8; 2,3; 2,7; 1,3 ГПа при плотности тока 3; 5; 10; 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответственно. Влияние плотности тока на микротвердость отмечается и при осаждении покрытий системы никель-железо-углерод. Микротвердость покрытий, осажденных из электролита с 1 мас. % хлорида железа, при плотности тока 3, 5, 10, 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  составляет 2,1; 3,2; 3,5; 1,6 ГПа, соответственно. Наибольших значений микротвердость покрытий достигает при концентрации хлорида железа в электролите 6 мас. %. Осаждение покрытий при плотностях тока 3, 5, 10, 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  приводит к увеличению микротвердости до 4,5; 5,6; 6,7; 2,4 ГПа, соответственно. Увеличение микротвердости покрытий может быть связано с их микроструктурой: в покрытиях, осажденных при более высоких (25  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) плотностях тока, содержание углерода в покрытиях возрастает, изменяется и форма присутствия углерода: углерод присутствует как в форме ультрадисперсных частиц, так и в форме пленок на поверхности зерен.

Электрохимические сплавы системы никель-железо-углерод представляют собой композиционные материалы, состоящие из зерен никель-железного сплава, между которыми расположены дисперсные частицы углерода. Термическая стабильность такой структуры будет определяться в том числе и состоянием дисперсной фазы углерода.



**Рисунок 4 – Микроструктура электрохимического покрытия никель-железо-углерод после отжига при 775 К. Концентрация хлорида железа в электролите 1 мас. %. Содержание железа в покрытии 2,9 мас. %. Продолжительность отжига, час: а– 0; б – 1; в – 2; г – 3**

Отжиг покрытий системы никель-железо-углерод при 775 К

приводит к изменению параметра решетки «твердого раствора» железа и углерода в никеле. Микроструктура сплава после часового отжига не изменяется. После двух- и трехчасового отжига в структуре сплава появляются зерна больших размеров, чем в исходном сплаве (рис. 4).

Параметр решетки электрохимического сплава с 0,37 мас. % железа (концентрация хлорида железа в электролите 1 мас. %) в исходном состоянии составляет 3,5162 Å, а после 1, 2, 3 часов отжига составляла 3,5183; 3,5202; 3,5212 Å, соответственно.

Показано, что структура покрытий системы никель-железо-углерод определяется значениями температуры, плотности тока, а также составом электролита. Увеличение плотности тока приводит к изменению микроструктуры от квази-гомогенного «твердого раствора» железа и углерода в никеле до гетерогенной композиционной микроструктуры, которая представляет собой матрицу «твердого раствора» железа, углерода в никеле и дисперсные частицы углерода и  $\alpha$ -железа. Термообработка покрытий при 775 К сопровождается повышением микротвердости покрытий (до 4,9-9,1 ГПа) при сохранении исходной зеренной микроструктуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А.Баных, П.Б.Будберг, С.П.Алисова и др. Справ. изд. М.: Металлургия. – 1986. – 440 с.
2. Мирзаев, Д.А. Влияние ближнего упорядочения на мартенситное превращение в сплавах железо–никель–углерод / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, А.С.Созыкина, И.В.Лапина // Вестник ЮУрГУ, № 36, 2011. Серия «Металлургия» . – Выпуск 17. – С. 61-65.
3. Бобанова, Ж.И. Износостойкие гальванические покрытия на основе сплавов железа / Ж.И.Бобанова, С.П.Сидельникова, Д.М.Кроитору / Электронная обработка материалов. – 2004. – № 1. – С. 18-24.
4. Ткачев, А.Г. Получение наномодифицированных никелевых гальванических покрытий / А.Г.Ткачев, Ю.В.Литовка, И.А.Дьяков, О.А.Кузнецова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – № 1. – С. 17-21.

УДК 621.357.7

Л.К. Кушнер<sup>1</sup>, ст. науч. сотр.,  
И.И. Кузьмар<sup>1</sup>, канд. техн. наук,  
Т.В. Богдашич<sup>2</sup>, нач. отдела,  
Д.Ю. Гульпа<sup>1</sup>, аспирант  
<sup>1</sup>БГУИР, Минск  
<sup>2</sup>ОАО «Минский часовой завод», Минск

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Процессы металлизации отверстий являются неотъемлемой частью производства печатных плат и от качества их выполнения в значительной степени зависит надежность изделий. В числе основных требований, предъявляемым к электролитам, используемым для металлизации печатных плат, является высокая рассеивающая и положительная выравнивающая способность, обеспечение высокой пластичности покрытий.

В работе исследовано влияние состава электролита меднения, ультразвука и нестационарных режимов электролиза на физико-химические закономерности процесса меднения.

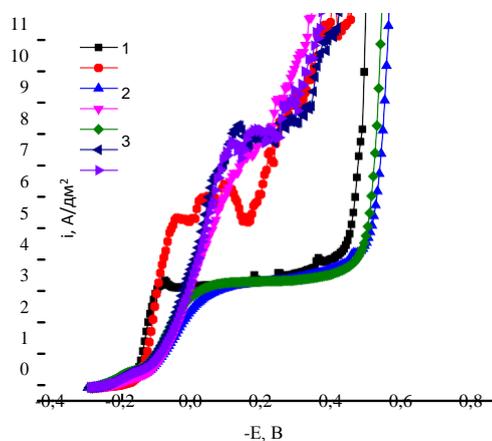
Для решения проблемы неравномерного распределения металлизации в отверстиях и на поверхности, обусловленного неоднородностью распределения плотности тока, использовали выравнивающие добавки, которые создают барьерный слой на поверхности и в углах, ингибируют там осаждение и ускоряют рост меди в углублениях, и импульсный электролиз, позволяющий управлять электродными процессами, структурой и свойствами покрытий.

Электроосаждение медных покрытий проводили при комнатной температуре в сульфатном электролите, содержащем 80 г/л сульфата меди, 180 г/л серной кислоты, 0,05 г/л хлористого натрия. Для повышения рассеивающей способности электролита и осаждения блестящих пластичных покрытий в электролит вводили комплексную добавку, включающую смачиватель, блескообразователь и выравниватель. Электроосаждение проводили при комнатной температуре.

Исследование методом вольтамперометрии кинетических закономерностей электрохимического меднения показало, что введение в электролит выравнивающей добавки приводит к повышению перенапряжения выделения меди. Смачивающий и

выравнивающий компоненты добавки, адсорбируясь на поверхности катода, затрудняют разряд ионов меди, сдвигая поляризационную кривую в электроотрицательную сторону, не уменьшая при этом величину предельного тока (рисунок 1). Перемешивание электролита увеличивает предельный ток (в 2-3 раза в зависимости от интенсивности перемешивания).

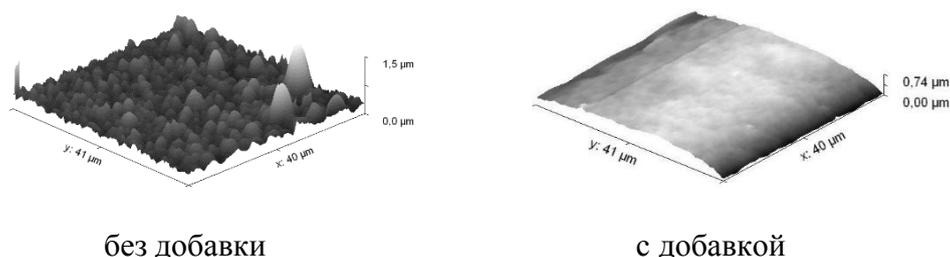
Смачиватель, адсорбируясь на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя, подавляет осаждение меди, причем торможение катодного процесса усиливается с увеличением концентрации ионов хлора. Это способствует формированию мелкокристаллических осадков с более равномерным распределением по поверхности за счет улучшения условий массопереноса.



**Рисунок 1 – Вольтамперная характеристика процесса меднения: 1,2 - без добавок; 3-4 - с добавкой; 5-7-с двойной добавкой; 1,3,5 – без перемешивания; 2,4,6 – с перемешиванием; 7 – с интенсивным перемешиванием**

Блескообразователь облегчает разряд ионов меди, значительно повышает предельный ток и снижает перенапряжение за счет каталитического стимулирования адсорбции ионов меди промежуточными комплексами.

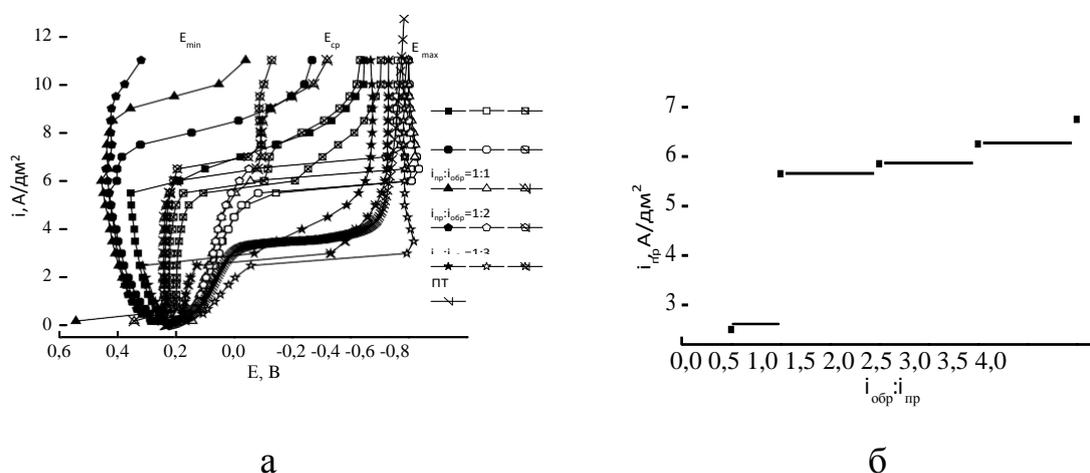
Выравнивающая добавка затрудняет осаждение меди на углах и выступах поверхности, способствуя ее выравниванию и формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью ( $R_a=24,997$  и  $3,23857$  нм,  $R_z=144,798$  и  $20,5569$  нм для электролита без добавки и с добавкой соответственно) (рисунок 2) в широком интервале плотности тока (1-4 А/дм²).



**Рисунок 2 – АСМ-снимки поверхности медных осадков,  $i=2 \text{ A/дм}^2$**

Для выравнивания металлизации на поверхности платы и в узких длинных отверстиях использовали электролиз на реверсированном токе в присутствии выравнивающих добавок. Для снятия катодных поляризационных кривых в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное  $E_{min}$  и максимальное  $E_{max}$  значения катодного потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «Elins P-45X».

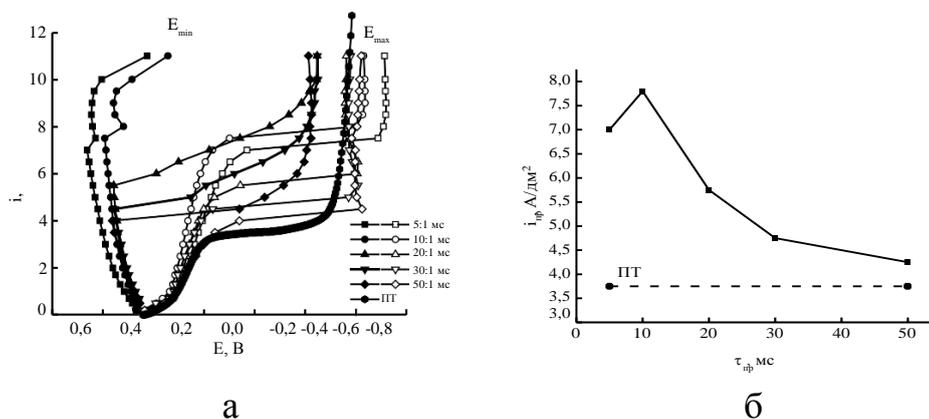
Реверсированный ток вызывает деполяризацию катодного процесса (рисунки 3, 4) [2]. С повышением плотности обратного тока наблюдается увеличение диффузионного предельного тока, при этом кривая  $E_{min}(I)$  смещается в электроположительную сторону и возрастает размах ( $E_{max}-E_{min}$ ) колебаний.



**Рисунок 3 – Влияние соотношения плотностей прямого и обратного тока на кинетику процесса меднения (а) и величину предельного тока (б),  $\tau_{пр}: \tau_{обр} = 20:1 \text{ мс}$**

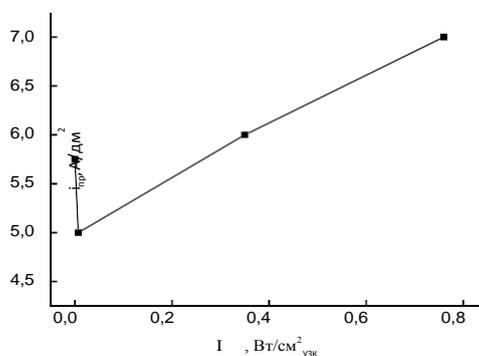
Уменьшение длительности прямого импульса от 50 до 5 мс при постоянном значении обратного импульса приводит к повышению величины предельного тока и деполяризации процесса (рисунок 4).

Таким образом, в пределах предельного тока можно существенно изменять мгновенные плотности тока и значения потенциала, при которых и происходит осаждение, что невозможно на постоянном токе.



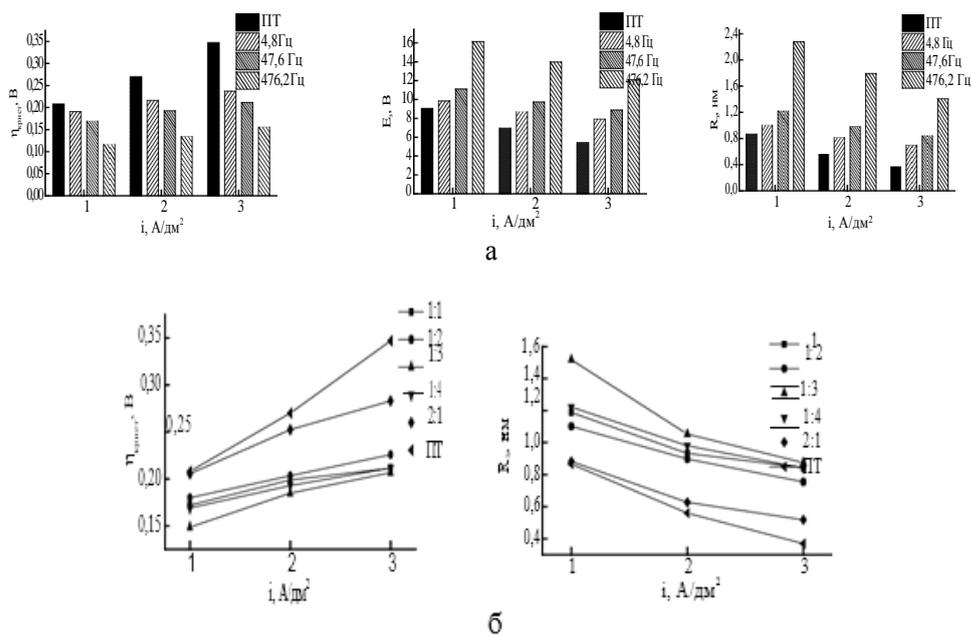
**Рисунок 4 – Влияние длительности прямого импульса при  $\tau_{\text{обр}}=1\text{ мс}$  на поляризационную характеристику (а) и величину предельного тока (б)**

Перемешивание электролита и соноэлектрохимическое осаждение значительно увеличивает предельный ток и позволяет интенсифицировать процесс электролиза (рисунок 5).



**Рисунок 5 – Зависимость величины предельного тока от интенсивности ультразвука**

Методом гальваностатических включений исследована начальная стадия процесса электрокристаллизации на чужеродной подложке медных покрытий из сульфатного электролита в зависимости от условий электролиза и рассчитаны параметры процесса зародышеобразования медных осадков на постоянном и реверсированном токе (рисунок 5).



**Рисунок 5 – Влияние частоты реверсированного тока при  $I_{пр}=I_{обр}=2$  А/дм<sup>2</sup> (а) и соотношения прямого и обратного тока (б) на параметры процесса зародышеобразования медных осадков, коэффициент заполнения 1,1**

Результаты исследования кинетических закономерностей и процесса зародышеобразования позволяют установить взаимосвязь между условиями формирования, структурой и механизмом электрокристаллизации медных покрытий.

УДК 54.04

М.В. Мазанников, студ., м.н.с.,

С.В. Чернышев, студ.,

А.М. Потапов, д.т.н., в.н.с.,

Ю.П. Зайков, д.х.н., проф.

Институт высокотемпературной электрохимии,

УрО РАН, Екатеринбург, Россия

## **ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИФТОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСОЛЕВОМ РЕАКТОРЕ**

Жидкосольевой реактор представляет собой сложную, многокомпонентную систему на основе расплавов  $\text{LiF} - \text{BeF}_2$  (2:1 мол.) или  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$  (46.5-11.5-42 мол. %). Для обеспечения его нормального функционирования необходимо решить множество вопросов - поддержание оптимального окислительно-восстановительного потенциала среды, минимизации коррозии, выведения продуктов деления и др. Большую помощь в решении всех этих вопросов может оказать термодинамическое моделирование, которое в некоторых случаях ограничено недостатком термодинамических данных для некоторых веществ. В частности, существенной проблемой является обращение с лантанидами. Некоторые лантаниды могут образовывать дифториды, термодинамических данных по которым в литературе почти нет.

Целью работы является оценка стандартных энтальпии и энтропии образования, а также теплоемкости при стандартных условиях дифторидов лантанидов.

Известно, что в силу особенностей их электронного строения, свойства лантанидов и их соединений близки между собой, а в ряду от Ce до Lu меняются плавно. Изменения обусловлены “лантаноидным сжатием” [1] в результате которого радиусы ионов в этом ряду уменьшаются, а ионный потенциал ( $z/r^+$  - отношение заряда к радиусу иона) увеличивается. Из общей закономерности часто выпадает европий [1, 2].

Возможности существования и синтеза всех возможных дихлоридов лантанидов подробно рассмотрены в работе [2].

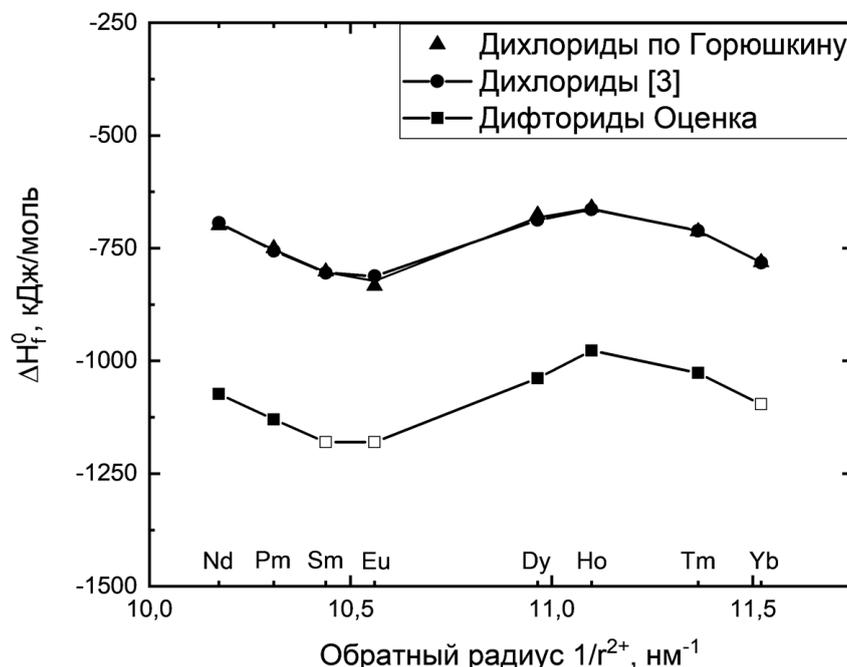
Наша оценки термодинамических параметров дифторидов лантанидов основывается на предположении о плавном и *параллельном* изменении свойств дихлоридов и дифторидов. Термодинамические данные по дихлоридам лантанидов были взяты из диссертации [2] и из

базы данных программного комплекса HSC Chemistry 9.9 [3]. Для “сдвига”, то есть насколько дифториды отличаются от дихлоридов использовали данные по  $\text{SmF}_2$  [3] и  $\text{EuF}_2$  [4].

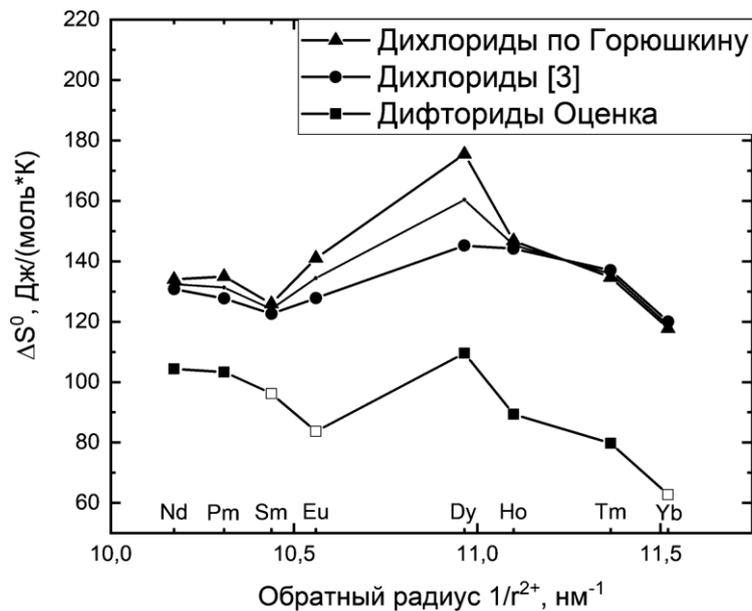
Строили зависимости энтальпии, энтропии или теплоёмкости от обратного радиуса катиона. То есть фактически от ионного момента катиона лантанида. Поскольку все рассматриваемы катионы имели одинаковый заряд +2, то строили просто от величины обратного радиуса. Радиусы катионов брали по Шеннону [5] в нм.

Экстраполяция производилась следующим образом: от крайней известной точки дифторида строилась прямая под таким же наклоном, как и прямая, соединяющая две соседние точки усредненных данных дихлоридов. Полученные графики представлены на Рис. 1-3.

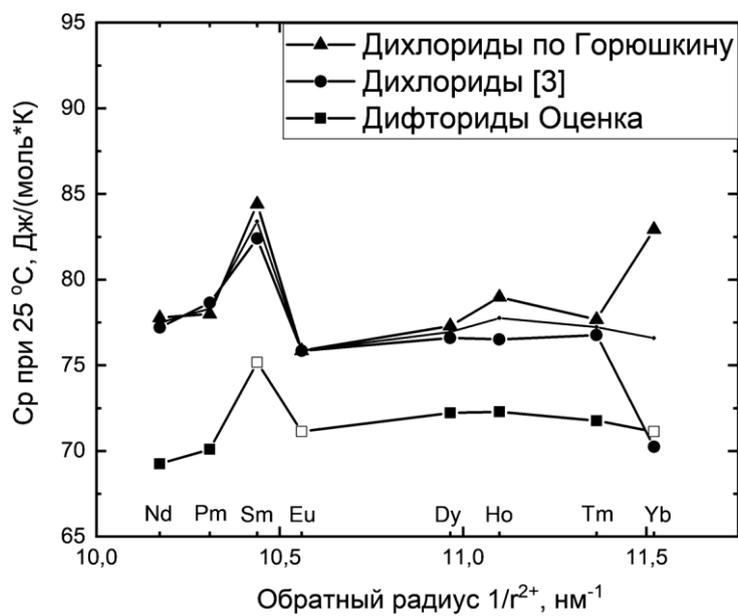
На рисунках 1-3 треугольниками нанесены данные по дихлоридам, заимствованные из диссертации [2]. Большие круглые точки соответствуют данным по дихлоридам взятым из базы данных программы HSC. Квадратиками выделены оценочные данные дифторидов. Открытые квадратика соответствуют данным по дифторидам из статьи [4]. Кривая с маленькими круглыми точками соответствует средним значениям данных HSC и Горюшкина.



**Рисунок 1– Стандартные энтальпии образования дихлоридов и дифторидов лантанидов**



**Рисунок 2 – Стандартные энтропии дихлоридов и дифторидов лантанидов**



**Рисунок 3 – Теплоемкость дихлоридов и дифторидов лантанидов при стандартных условиях**

Имеющиеся и оценённые термодинамические параметры дифторидов лантанидов сведены вместе в таблице 1.

**Таблица 1 – Термодинамические параметры дифторидов лантанидов**

$\text{LnF}_2$	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К)	$C_p^0$ , Дж/(моль·К)	Источник
$\text{NdF}_2$	-1073	104.4	69.26	Наша оценка
$\text{PmF}_2$	-1130	103.3	70.09	Наша оценка
$\text{SmF}_2$	-1180	96.23	75.17	[3]
$\text{EuF}_2$	-1180	83.68	71.13	[4]
$\text{DyF}_2$	-1039	109.6	72.23	Наша оценка
$\text{HoF}_2$	-976.8	89.37	72.29	Наша оценка
$\text{TmF}_2$	-1027	79.76	71.76	Наша оценка
$\text{YbF}_2$	-1096	62.76	71.13	[4]

Используя аналогию в изменении свойств дихлоридов и дифторидов оценены стандартные энтальпии, энтропии и теплоёмкость дифторидов неодима, диспрозия, гольмия, тулия и иттербия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1972, 272 с.
2. Горюшкин, В.Ф. Физико-химические свойства и синтез дихлоридов лантанидов: дисс. соиск. ... докт. хим. наук: 02.00.04. - Сиб. гос. индустриальный Университет, Новокузнецк, 1998 - 314 с.
3. A. Roine, HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at [www.outotec.com/HSC](http://www.outotec.com/HSC).
4. Филиппенко Н.В., Морозов Е.В., Гиричева Н.И., Краснов К.С. Термодинамические характеристики фторидов и хлоридов европия и иттербия. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. (1972) **15** № 9, с.1416-1418.
5. Shannon R.D. and Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii. Acta Crystallographica (1970) 26B No. 5, pp.1046-1048.

Джавадова С.П.,  
Меджидзаде В.А.,  
Алиев А.Ш.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева,  
НАН Азербайджана,

## ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Как известно, тонкие полупроводниковые пленки составляют широкий область материалов, отличающихся друг от друга большим многообразием электрических, физических и фотоэлектрохимических свойств [1-5]. Это дает возможность определять различные назначения при их техническом использовании.

Висмут и его сплавы обладают хорошими термоэлектрическими свойствами. Поэтому привлекает внимание возможности получения покрытий с ценными физико-химическими свойствами.

Висмут – самый диамагнитный из всех металлов. Обладает низкой теплопроводностью и высоким электросопротивлением, наиболее легкоплавкий и наименее токсичный среди тяжелых металлов. Присутствие висмута даже в небольших количествах значительно влияет на качество и свойства гальванических покрытий.

Цель работы состоит в электроосаждении тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  из раствора этиленгликоля на Ni-электроде. Для этого гальваностатическим методом исследовано влияние различных факторов (концентрации исходных компонентов, температуры, плотности тока и времени электролиза) на состав осажденных пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Результаты показывают, что при увеличении плотности тока и концентрации  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  содержание висмута в полученных пленках уменьшается. Повышение температуры электролита, увеличение концентрации  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и продление времени электролиза положительно действуют на увеличение содержания висмута в тонких пленках. Установлены оптимальный состав электролита и режим электрохимического осаждения для получения тонких пленок с составом, близким к стехиометрическому  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Munshi A.H., Sasidharan N., Pinkayan S., Barth K.L., Sampath W.S., Ongsakul W. Thin-film CdTe photovoltaics—the technology for utility scale sustainable energy generation. *Solar Energy*. 2018. V. 173. P. 511–516.
2. Aliyev A.Sh, Cafarova S.F. Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2015. V. 32. P. 31- 39.
3. Aliyev A.Sh., Eminov Sh.O., Sultanova T.Sh., Mejidzadeh V.A., Kuliyeв D.A., Jalilova H.D., Tagiyev D.B. Electrochemical production of thin films of cadmium sulphide on nickel electrodes and research into their morphology. *Chemical Problems*. 2016. V. 14. No. 2. P. 139-145.
4. Majidzade V.A. Effect of various factors on the composition of electrolytic thin films Sb-Se. *Chemical Problems*. 2018. V. 16. No. 3. P. 331-336.
5. Golgovici F., Visan T., Buda M. The formation and characterization of bismuth selenide films on Pt electrode from choline chloride – malonic acid ionic liquid. *Chalcogen. Lett.* 2013. V. 10. No. 6. P. 197-207.

Каюмов Р.Р.<sup>1</sup>,  
Шмыглева Л.В.<sup>1</sup>,  
Сангинов Е.А.<sup>1</sup>,  
Истомина А.С.<sup>2</sup>,  
Резницких О.Г.<sup>3</sup>,  
Ярославцева Т.В.<sup>2</sup>,  
Бушкова О.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

<sup>3</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва

## **ВЛИЯНИЕ АПРОТОННОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА ИОНПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ЛИТИРОВАННОГО НАФИОНА**

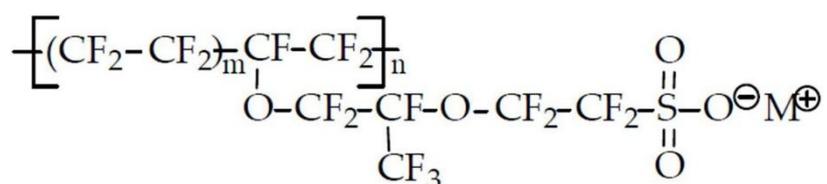
Решающим фактором при проектировании литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является выбор электролита. Именно этот компонент обеспечивает безопасность батареи и рабочую температуру, а также обеспечивает стабильную циклическую работу и позволяет использовать высоковольтные материалы для положительного электрода. Поэтому поиск новых электролитов с улучшенными свойствами является чрезвычайно актуальной задачей и предметом значительного научного интереса в настоящее время. Успех в разработке новых, улучшенных электролитов определяет перспективы и сроки выхода на рынок литий-ионных аккумуляторов следующего поколения для электромобилей и других мощных приложений.

В частности, жидкие или гелевые электролиты, которые в настоящее время используются в массовом производстве ЛИА, не могут в достаточной степени гарантировать желаемый уровень безопасности таких устройств (особенно высокомоощных моделей) из-за низких температур вспышки и кипения в сочетании с высоким давлением паров линейных карбонатов, которые используются для регулирования их вязкости и смачивающих свойств; термической нестабильностью литиевой соли  $\text{LiPF}_6$  и SEI, образующихся в электролитах; а также их биполярной проводимости.

В полиэлектролитах (иономерах), анионы которых ковалентно связаны с полимерной цепью, подвижны только катионы  $\text{Li}^+$ . Неорганические суперионные проводники также обладают униполярной катионной проводимостью. Однако преимущества полиэлектролитных мембран включают их гибкость, эластичность,

простоту изготовления тонких пленок и хорошую адгезию к другим компонентам батареи, обеспечивая надежный контакт на границе раздела электрод/электролит. Пластифицированные полиэлектролиты обладают достаточно высокой литий-ионной проводимостью [1, 2]. Хотя пластифицированные полиэлектролиты не являются наиболее желательным полимерным электролитом, не содержащим растворителей, они, тем не менее, представляют собой значительный шаг вперед в развитии литий-ионных технологий. Такие мембраны выполняют функции не только литийпроводящего электролита, но и сепаратора, предотвращая прямой контакт и электронный перенос между электродами.

На сегодняшний день предложено большое количество разнообразных катионпроводящих полиэлектролитов. Среди них особый интерес представляют перфторированные полимеры с боковыми цепями, содержащими слабо координирующие анионные центры ( $-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3^-$  и др.), поскольку низкая координирующая способность таких связанных анионов обеспечивает высокую концентрацию подвижных противоионы (носители заряда) при введении пластификатора; перфторированный каркас обеспечивает высокую механическую, химическую и термическую стабильность мембраны. Одной из перспективных полимерных мембран является перфторированный иономер сульфоновой кислоты Нафион (DuPont) (рис. 1). Нафионоподобные полимеры легко превращаются в реакции ионного обмена из их исходной кислотной формы в солевую с различными катионами, сохраняя при этом прочность, термическую и химическую стабильность.



**Рисунок 1 – Структурная формула Нафиона, где  $\text{M}^+$  - это заменяемый противоион.**

Дипольные апротонные растворители, как индивидуальные, так и двух- или трехкомпонентные смеси, служат пластификаторами для мембран Li-Нафион. Природа пластификатора влияет не только на физико-химические свойства таких полимерных электролитов, но и на электротранспортные свойства, в том числе и в области отрицательных температур. В связи с этим поиск новых, более перспективных пластификаторов для Li-Нафион является актуальной

задачей.

Поэтому целью работы было исследование влияния природы апротонных растворителей (диметсульфоксид, сульфолан, этилен- и пропиленкарбонат, диглим) и их смесей на свойства полимерной мембраны Li-Нафион.

Величины ионной проводимости для мембран с индивидуальными растворителями при комнатной температуре достигают от  $10^{-5}$  См/см (для пропиленкарбоната), до  $10^{-3}$  См/см (для диметилсульфоксида). Однако, при снижении температуры ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается скачкообразное падение проводимости, вызванное фазовым переходом растворителя внутри мембраны. Тогда как для мембран, насыщенных двойными и тройными смесями апротонных пластификаторов можно добиться повышение ионной проводимости до  $10^{-5}$  См/см при температуре  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В докладе будут обобщены данные ИК-спектроскопии, импедансометрии, гравиметрии, температурного синхронного термического анализа, а также результаты возможности практического применения исследуемых полимерных электролитов в гибких тонкопленочных ЛИА.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 18-19-00014) и частично по теме Государственного задания ИПХФ РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5) и соответствии с Государственным заданием ИХТТ УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 797-815.
2. J.M.G. Cowie, G.H. Spence, Solid State Ionics 123 (1999) 233-242.

Нарзуллаев А. Х.,  
Бекназаров Х. С., д-р техн. наук,  
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,  
Республика Узбекистан

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ВТОРСЫРЬЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ**

**Введение.** Использование ингибиторов коррозии - универсальный, эффективный и экономичный метод защиты металлов от коррозии. Он может быть внедрен без нарушения существующей технологии, практически не требуя дополнительного оборудования. Ингибиторную защиту от коррозии и коррозии под напряжением можно внедрять в любой отрасли народного хозяйства. Ингибиторы используются фактически в любых агрессивных средах в пресной и морской воде, в оборотных водах и охлаждающих растворах, в растворах минеральных и органических кислот и оснований, в эмульсионных системах, в атмосферных условиях и Т.Д.

Единой классификации ингибиторов кислотной коррозии не существует. Традиционно ингибиторы можно классифицировать по механизму действия, химическому составу, типу и назначению агрессивной среды.

По механизму действия все ингибиторы, независимо от их химического состава, типа агрессивной среды, делятся на 2 группы: адсорбционные и пассивные. По способности ингибировать электродные процессы ингибиторы адсорбции делятся на катодные, анодные и смешанные.

Углеводороды и гетероциклы можно разделить на элементоорганические (цинк-, кремнийорганические) и металлоорганические ингибиторы, которые содержат азот, кислород, серу, фосфор, в зависимости от функциональной группы или гетероатома, составляющего молекулу.

### **Методика синтеза олигомерного ингибитора коррозии.**

Синтез олигомерного ингибитора коррозии ИК- 2. В трехгорлую колбу емкостью на 0,5л, снабженной холодильником и мешалкой загружают 60 г моноэтаноламин, 25,5 г растительные масла и при перемешивании и при температуре 85-90<sup>o</sup>С в течение 4 часов. Затем полученный продукт осаждают аддукт (Фасфат кислота, мочевина, рух оксид) 120-160<sup>o</sup>С в течение 6 часов. Выход целевого продукта составляет 88-96%. Полученный продукт хорошо растворяется в воде. Плотность 1,133 г/см<sup>3</sup>.

Скорость общей коррозии определялась по образцам металла в виде пластин из стали марки Ст 20 размером 110×12×1 мм с чистотой поверхности V 1,7. Каждое значение величины скорости коррозии рассчитывалось по результатам испытаний не менее 10 контрольных стальных образцов. Скорость коррозии рассчитывалась по формуле:

Гравиметрический метод основан на определении массы покрытия путем взвешивания деталей на аналитических весах до и после осаждения. Метод применим для определения средней толщины однослойных покрытий. Расчет средней толщины проводят по формуле

$$H_{cp} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10000}{S \cdot \rho}, \text{ мкм}$$

где –  $m_1$ ,  $m_2$  - масса детали до и после покрытия, г;  $S$  - площадь поверхности детали, см<sup>2</sup>;  $\rho$  - плотность металла покрытия, г/см<sup>3</sup>

$$I = \frac{P \cdot n \cdot 26,8}{S \cdot t \cdot A}, \text{ г} \cdot \text{А/см}^3$$

$P$ — убыль в весе электродов, г;  $n$ — валентность металла; 26,8— число Фарадея;  $S$ —площадь электрода, см<sup>2</sup>;  $t$ —время испытания, ч;  $A$ — атомный вес металла;

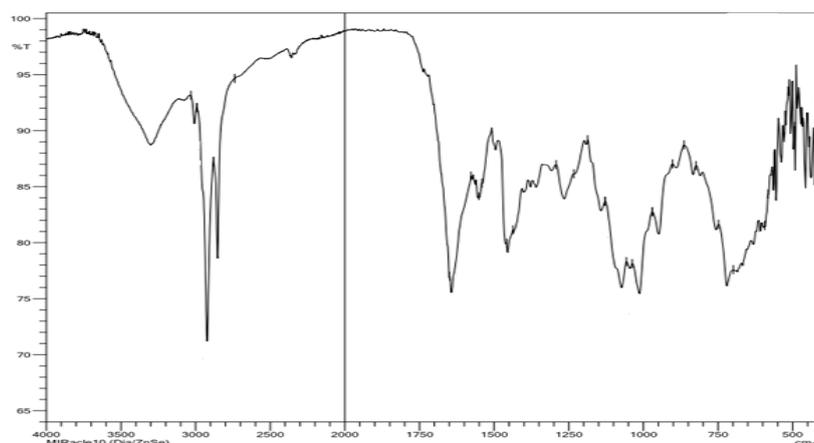
**Результаты и их обсуждение.** Ингибитор коррозии ИК-2, ИК-4 синтезированный на основе вторичного сырья, смог снизить содержание сероводорода в газовых или жидких потоках смесью 1: 0,35 с диэтаноломином, кратоновым альдегидом и оксидом цинка, добавками мочевины (таблица 1).

**Таблица 1 Физико-химические свойства олигомерного ингибитора ИК-2**

Параметр	Значение
Внешний вид	Темный, липкий, желтовато-коричневый
рН	6,5-7,5
Плотность (25°С), г/см <sup>3</sup>	1,08
Массовая доля летучих веществ,%, не более	1,1
Растворимость	Растворим в воде при 40°С

Структура нового многофункционального композиционного ингибитора на основе вторичного сырья (ИК-2) изучена химическим анализом, гравиметрическими методами, методами ИК-спектроскопии с использованием современных методов физико-химического анализа. На ИК-2 спектре видны типичные колебания гидроксильной группы в

межмолекулярных водородных связях в области  $3500\text{ см}^{-1}$  и  $3422\text{ см}^{-1}$ ; Видна вибрационная полоса метильной группы с бензольным кольцом, закрепленным на вершине в области  $3078\text{ см}^{-1}$ ; Кривые асимметричной высокочастотной вибрации групп метилена -  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  наблюдаются в областях между  $2922$  и  $2852\text{ см}^{-1}$ ; Ароматические кольца разбиты в области  $1650\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ . Длинные линии изгиба в области  $1444\text{ см}^{-1}$  относятся к метиленовым связям и связаны с деформационной вибрацией ароматического кольца С-Н при  $1078\text{ см}^{-1}$ , которая показывает сильную линию при  $883\text{ см}^{-1}$ .



**Рисунок 1 – Ингибитор олигомеров марки ИК-2 ИК-спектр**

Используя результаты анализа и использование современных методов исследования, были протестированы результаты ингибиторов коррозии в агрессивных средах при  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 240 ч. (рис. 2)



**а**



**б**

**Рисунок 2 – Влияние ИК-2 (а) и Газоконденсат  $\text{H}_2\text{S}$  (б) на металл Ст-20 при  $95^{\circ}\text{C}$**

На рисунке 2 видно, что ингибиторная природа ингибитора коррозии металла ИК-2 выше, чем у ингибитора Газоконденсат  $\text{H}_2\text{S}$  (таблица 2).

**Заключение.** Результаты исследований показывают, что эффективность применяемого олигомерного ингибитора коррозии

можно наблюдать при наличии в них ароматических колец, состава термостабильных и стабильных структур.

Можно видеть, что ингибитор ИК-2, синтезированный на основе местного сырья, показал свою эффективность при испытаниях в агрессивной среде. Степень защиты синтезированного ингибитора ИК-2 составила 94,29%, в результате ингибирования коррозии металлических пластинок в технических 5%-ых растворах NaCl.

**Таблица 2 – Определение защитного действия ингибиторов в газоконденсатных растворах**

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Защитная эффективность от общей коррозии, %, при минерализации, г/л	
		Газоконденсат H <sub>2</sub> S	Вода
ИК-2	150	98	98
	100	98	98
	50	95	95
ИК-3	150	98	98
	100	98	98
	50	95	95
ИК-4	150	98	98
	100	98	98
	50	95	95
ИК-5	150	90	90
	100	87	88
	50	82	80

## ЛИТЕРАТУРА

1. A.KH Narzullaev, KH.S Beknazarov, AT Jalilov Influence of nitrogen, sulfur, phosphorus- containing corrosion inhibitors obtained on the basis of secondary raw materials on st 20 metal in aggressive environments. Scientific Bulletin of Namangan State University, 2021 PP 77-81.
2. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение эффективности ингибитора коррозии ИКЦФ-1 в 1М HCl // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 2(56).
3. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Химия и химическая технология. -2015. -№1. –С. 50-52.
4. Таджиходжаева У.Б., Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т. Исследование свойств смазочных материалов, полученных на основе вторичных продуктов// Научно-технический и практический журнал композитных материалов.-Ташкент, 2008.-№1.-Б.20-23.

УДК 621.3.049.77

Е.Е. Шумская<sup>1</sup>, Х.А. Новик<sup>1</sup>, Т.В. Жидко<sup>1</sup>, Ж.В. Игнатович<sup>1</sup>,  
Михалко А.М.<sup>2</sup>, А.А. Рогачев<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,  
Гомель, Беларусь

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**Введение.** Композиционные материалы на основе металлических наночастиц и проводящих полимеров привлекают внимание как в академических кругах, так и в промышленности из-за их структурного разнообразия, гибкости и устойчивости, а также высокой пористости и развитой поверхности. Полимеры, такие как полипиррол (PP) и полианилин (PANI), сочетаются с различными неорганическими материалами, включая металлические наночастицы (Ag, Au, Cu и Pd), образуя нанокомпозиты с высокими проводимостью, каталитической активностью, термоэлектрическими свойствами [1]. Такие нанокомпозиты (НК) активно исследуются, т.к. потенциально могут иметь разнообразные применения: электрокатализ, защита от коррозии, материалы для производства сенсоров [2, 3].

Активно изучается включение магнитных оксидов железа в такие полимерные матрицы, поскольку материалы, обладающие как высокой проводимостью, так и высокой магнитной восприимчивостью, могут использоваться в нелинейной оптике, для электрического и магнитного экранирования, а также в качестве поглотителей микроволн. В последние несколько лет рассматриваются различные методы включения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в полимерные PANI и PP матрицы [4]. Подготовленные нанокомпозиты представляли собой объемные материалы, отдельные микро-/наночастицы или тонкие слои, в зависимости от способа приготовления. В работе предлагаются способы синтеза полимерных матриц на основе PANI и PP с включенными в них наночастицами магнетита и серебра.

**Приборы и методы.** Получение композита PP+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> осуществлялось в две стадии.

*Получение PP.* В 200 мл дистиллированной воды растворили 0,3 г. метилоранжа. К этому раствору добавили 0,7 мл пиррола (раствор А). В отдельном стакане в 25 мл дистиллированной воде растворили 2,7 г гексагидрата FeCl<sub>3</sub> (раствор В). К раствору А при перемешивании

на магнитной мешалке по каплям добавляли раствор В. Перемешивали 24 часа. Полученный осадок отфильтровали на фильтре Шотта с промывкой дистиллированной водой до бесцветного фильтрата, затем промыли этанолом и высушили.

*Модификация PP магнетитом.* Получение композита магнетит-серебро осуществлялось в две стадии. На первой стадии получили наночастицы магнетита путем соосаждения солей железа в водно-аммиачной среде. Приготовили 2 раствора. Первый содержал: 0,04н HCl; 0,15 М FeSO<sub>4</sub>; 0,3 М FeCl<sub>3</sub>. Второй – 0,1М гидразин солянокислый; 2,2 М аммиак и дистиллированную воду (до 2,5 мл). Охладили. В УЗ-ванне в раствор 2 добавили 0,3 мл раствора 1 и обрабатывали 2 часа. Отчистку от реакционной среды осуществляли центрифугированием (6000 об./мин., 20 мин.) с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом. 200 мг PP респупендировали в 100 мл воды, добавили 5 мл 1 М водного раствора FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и 5 мл 0.5 М водного раствора FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Реакционную смесь медленно нагрели до 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Добавили 5 мл 25% раствора NH<sub>4</sub>OH. Продолжили перемешивать 5 ч., убрав нагревание. Полученный композит отчищали центрифугированием с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом.

**Получение композита PANI-Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** осуществлялось в две стадии.

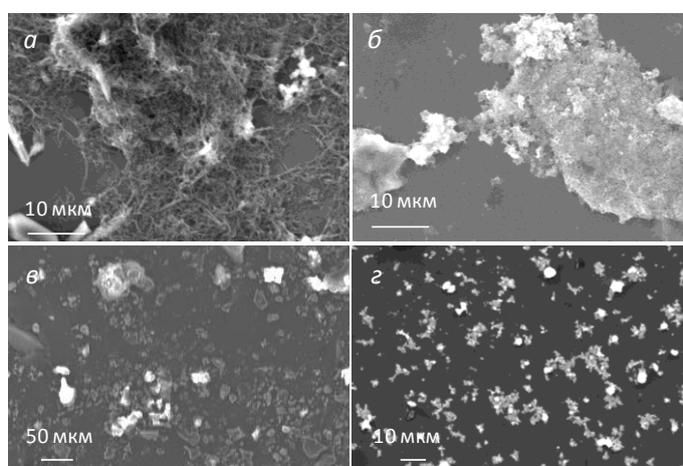
*Получение композита PANI -Ag.* К 200 мл. дистиллированной воды добавили 1,8 мл анилина при перемешивании на магнитной мешалке. К полученной эмульсии добавили 0,272 г. AgNO<sub>3</sub> и продолжали перемешивать на свету в течение 6 ч. Композит центрифугировали (6000 об./мин., 20 мин), 2 раза промыли дистиллированной водой.

*Модификация композита PANI-Ag магнетитом.* Процесс осуществляли аналогично стадии 2 синтеза PP -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: к суспензии композита PANI -Ag добавили 5 мл 1 М водного раствора FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и 5 мл 0.5 М водного раствора FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Реакционную смесь продули аргоном в течение 10 минут и нагрели до 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Добавили 5 мл 25% раствора NH<sub>4</sub>OH. Продолжили перемешивать 5 ч., убрав нагревание. Полученный композит отчищали центрифугированием с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом.

Определение морфологии и элементного состава композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЕМ, JEOL JEM-4000) и энергодисперсионного рентгеновского

анализа (ЭДА, Bruker XFlash MIN SVE) на поверхности конгломератов наночастиц.

**Результаты и обсуждения.** Синтезированные по предложенной методике РР и композит на его основе представляют собой суспензии, которые при высушивании образуют на поверхности тонкие равномерные пленки (рисунок 1). Частицы магнетита равномерно распределены по РР и в зависимости от концентрации могут располагаться в полимерной матрице либо отдельными частицами, либо конгломератами (в нашем случае), либо сплошной пленкой. По данным ЭДС количество магнетита в композите до 50%, наночастиц серебра – до 5%.

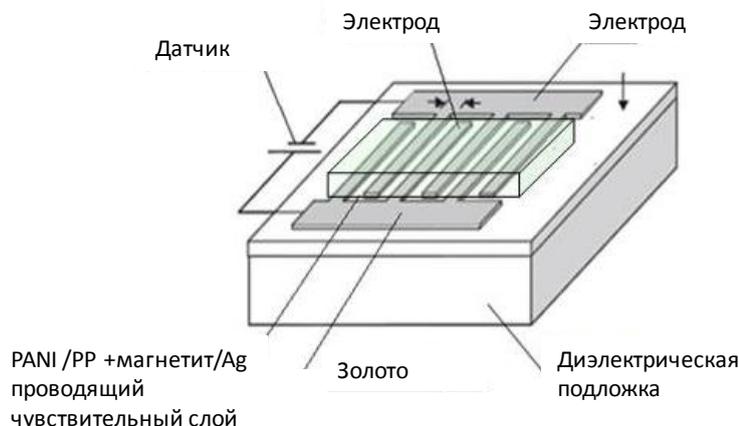


**Рисунок 1 – Полипиррол (а), полипиррол, модифицированный магнетитом (б), полианилин (в), полианилин, модифицированный магнетитом (г)**

Пленки PANI и композита на его основе имеют выраженный темно-зеленый цвет. Частицы магнетита равномерно распределены по PANI (рисунок 1г) и в зависимости от концентрации располагаются в полимерной матрице отдельными частицами/ конгломератами либо сплошной пленкой. ЭДС анализ показал наличие магнетита в композите до 50%.

Физические свойства проводящих композитов зависят от степени их легирования. Окислительно-восстановительные реакции, происходящие в композите при воздействии на такие покрытия различных веществ, в том числе газов, могут вызвать изменения сопротивления и работу выхода такого чувствительного материала. Для пленок РР и PANI анализируемыми газами могут быть  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие газы, которые будут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. На рисунке 2 представлена

принципиальная схема простого газового сенсора на основе предложенных PP и PANI композитов.



**Рисунок 2 – Принципиальная схема газового сенсора**

Миниатюрный датчик может использоваться как отдельно, так и в виде набора нескольких (десятков) датчиков и могут служить в качестве чувствительных систем обнаружения опасных и технологических газов [5]. На основе предложенных композитов может быть разработана «умная упаковка» - этикетка для упаковок, показывающая процесс изменения качества продуктов питания.

#### ЛИТАРАТУРА

1. Ultra-sensitive polyaniline-iron oxide nanocomposite room temperature flexible ammonia sensor / V. A. Online et al. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 68964–68971.
2. Gas Sensors Based on Conducting Polymers / H. Bai and G. Shi // 2007. – P. 267–307.
3. Biosensors and Bioelectronics Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications / S. Prakash et al. // Biosens. Bioelectron. – 2012. – P. 1–11.
4. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors / X. Luo et al. // 2005. – P. 319–326.
5. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A. A. Ragachev et al. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 351. – P. 811–818.
6. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А.И. Клындюк [и др.] // Неорган. матер.– 2020.– Т. 56, № 11.– С. 1263–1270.
7. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.

UDC 549.641.1

I.A. Vrublevsky<sup>1</sup>,  
A.K. Tuchkovsky<sup>1</sup>,  
N.V. Lushpa<sup>1</sup>,  
T.D. Lam<sup>2</sup>,  
P.G. Vu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>2</sup>Institute for Tropical Technology,  
Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi

## **SYNTHESIS AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE CATODIC LAYER OF ANODIC TITANIUM OXIDE FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS**

Currently, solar cells based on hybrid organo-inorganic perovskite technology are one of the fastest-growing trends in solar energy. The use of this new hybrid perovskite material will make it possible to obtain thinner solar cells, make them flexible, reduce manufacturing costs, and increase the efficiency of photovoltaic conversion.

An important element of perovskite solar cells is the cathodic transport layer, the material for which titanium oxide with semiconducting properties of n-type conductivity is often chosen. This contact is responsible for the extraction of photoinduced electrons from the light-absorbing perovskite layer into the electric circuit of the cell. The cathodic titanium oxide layer provides efficient separation and transport of photoinduced charge carriers from the perovskite layer. Therefore, the electronic conductivity of such a layer is an important parameter to ensure high photovoltaic conversion efficiency.

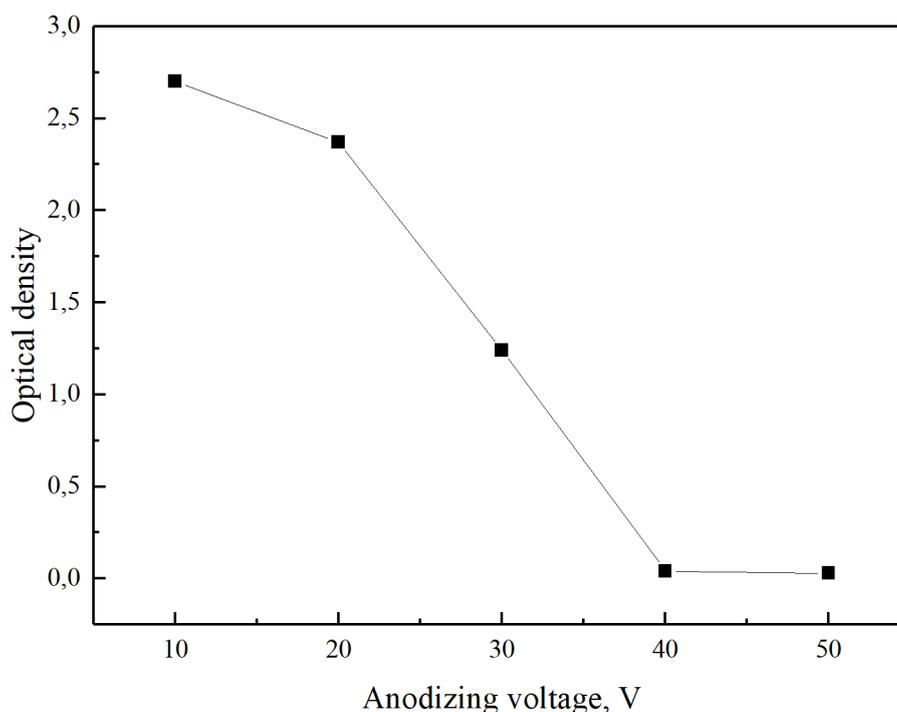
Ti films of 50-60 nm thickness were deposited on silicon and aluminum foil substrates by electron-beam evaporation in the «Oratoria-9» vacuum unit. Before the vacuum deposition process, the substrates were chemically cleaned and then washed in distilled water and dried in a desiccator at 60 °C. The following modes were used: film deposition rate 0.4 nm·s<sup>-1</sup>, residual gas pressure in the chamber 10<sup>-3</sup> Pa, substrate temperature - room temperature.

Electrochemical oxidation of the Ti film was performed in an electrolyte based on a mixture of 2% aqueous oxalic acid solution and 1% aqueous sulfamic acid solution (by mass). A P-5827M potentiostat was used to ensure the maintenance of the set potential value during anodizing. A graphite electrode was used as a cathode. The set value of the potentiostat voltage determined the final thickness of the formed anodic TiO<sub>2</sub> film due to the self-regulating process of anodic oxidation of Ti.

A LEF-3M-1 elipsometer was used to measure the  $\text{TiO}_2$  film thickness. Such studies were carried out with titanium films deposited on silicon substrates. For this purpose, Ti films were anodized in an electrolyte at different voltages until the current flow through the oxide ceased completely. After the anodization process, the samples were washed in distilled water and isopropyl alcohol. Then they were air-conditioned at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  to remove residual water and stabilize the film structure.

The electrophysical properties of the initial and annealed films were studied by I-V spectroscopy. The area of metal electrodes of MDM structures was  $10\text{ mm}^2$ . The volt-ampere characteristics were measured under room conditions.

In this work we studied the optical properties of anodic titanium oxide films formed on aluminum foil. Figure 1 shows the change in the optical density of anodic titanium oxide films from the anodization voltage.

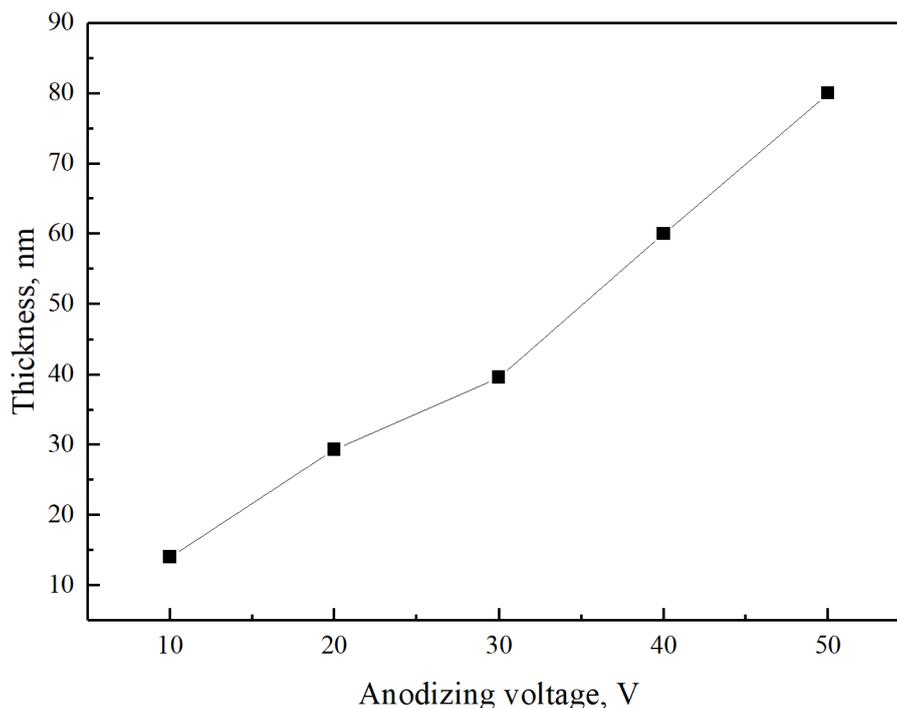


**Figure 1 – Change in the optical density of the  $\text{TiO}_2$  anodic film as a function of the anodization voltage**

As can be seen from the figure 1, up to 30 V the anodic films are optically opaque. Starting from 40 V the anodic films become optically transparent in the visible region of the spectrum. Transition of anodic films to the structure with high transparency for voltages above 40 V is explained by complete oxidation of titanium film and reaching the anodization front to aluminum. It is known that anodic aluminum oxide films are characterized by high transparency in the visible range. Consequently, at

voltages  $> 40$  V, the process of anodic oxidation of aluminum begins and a thin layer of aluminum oxide is formed at the titanium oxide-aluminum interface. In order to elucidate in more detail the mechanism of anodic oxidation of Ti film on Al foil, the influence of anodizing voltage on the thickness of the anodic films was studied.

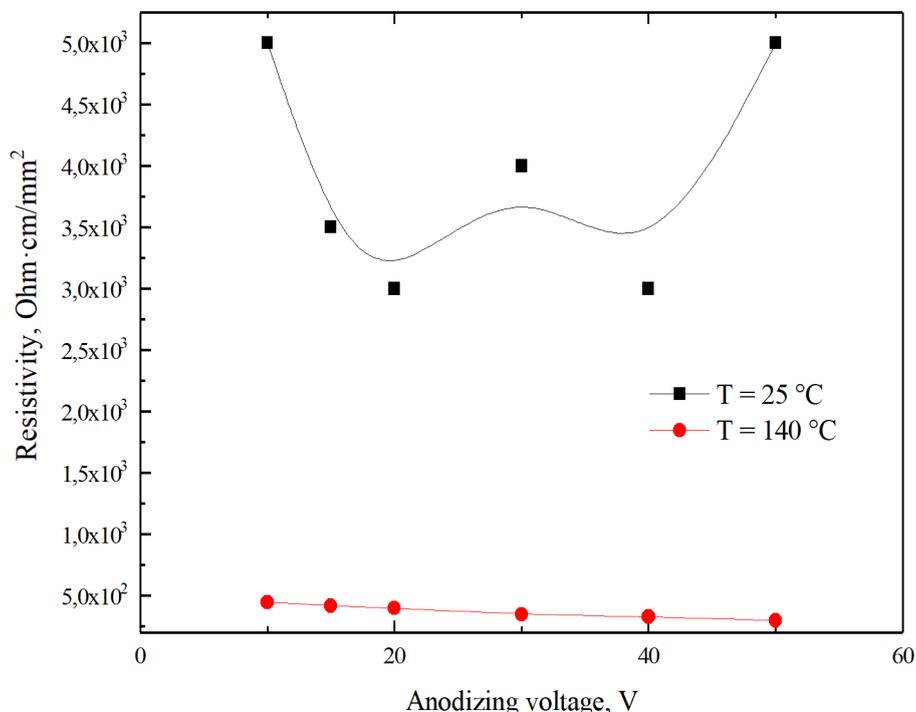
Figure 2 shows the change in anodic film thickness with the anodizing voltage.



**Figure 2 – Change in  $\text{TiO}_2$  anodic film thickness as a function of anodizing voltage**

As can be seen from the figure, the linear graph can be divided into two characteristic sections: 1 (up to and including 30 V) - linear graph with a forming factor (slope of a linear graph) of 1.4 nm/V and 2 (over 30 V) - linear graph with a forming factor of about 1.55 nm/V. The results obtained can be explained as follows. It is known that the forming factor for anodic titanium oxide is 1.4 nm/V. This value agrees well with the data for the first section of the voltage graph of the anodic film thickness, which testifies to the formation of the anodic titanium oxide only. At anodizing voltages starting from 40 V, an increase in the anodic film formation coefficient up to 1.55 nm/V is observed (second section). This result is related to the complete oxidation of the titanium film and the beginning of aluminum oxidation. As is known, the forming factor for the anodic aluminum oxide is 1.65 nm/V. Therefore, an increase in the forming factor is observed for the anodic films.

The influence of anodizing voltage on the electrical resistivity of anodic titanium oxide films was studied. Figure 3 shows the graphs of the resistivity of the anodic films on the anodization voltage.



**Figure 3 – Change in anodic TiO<sub>2</sub> film resistivity as a function of anodizing voltage for freshly anodized samples and after annealing at 140 °C for 30 min**

As can be seen from the figure, as the anodizing voltage increases from 10 to 30 V, there is a slight decrease in the resistivity. With the beginning of electrochemical oxidation of aluminum (at a voltage > 40 V), the resistivity of the anodic film increases. We believe that in this case, it is associated with the appearance of additional mechanical stresses in the anodic film due to the filling of pores in TiO<sub>2</sub> with aluminum oxide during the anodization process. To reduce the mechanical stresses in the anodic film, the samples were annealed at 140 °C for 30 min.

Also from Figure 3 we can see that annealing of the anodic films obtained at 50 V led to a significant decrease in resistivity.

In addition to the resistivity value, it is important to determine the conductivity mechanism of the semiconductor oxide film. Therefore, using a thermal probe, it was found that all the anodic films had n-type conductivity. The electrical transfer in the anodic TiO<sub>2</sub> film is due to electronic processes and is related to the electronic mechanism of conductivity by localized states.

УДК 620.197.3:620.193.272: 621.357.7

Маг. А.В.Тарасевич  
Науч. рук. к.х.н. В.Г.Матыс  
БГТУ, г. Минск

## **БЕСХРОМОВАЯ ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СИЛЕРОМ**

Цинкование стальных деталей с целью защиты их от коррозии является самым распространённым процессом в гальванотехнике. Коррозионная стойкость самих покрытий определяет длительность защиты покрываемых изделий от коррозионного разрушения. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий их подвергают пассивации. Традиционно для пассивации используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия. Однако, соединения шестивалентного хрома являются канцерогенными и токсичными, поэтому актуальна задача их замены на более экологичные растворы, не содержащие в своем составе хрома.

Одним из перспективных направлений в технологии бесхромовой пассивации является использование для получения конверсионных покрытий растворов на основе соединений циркония. Поскольку полученные из таких растворов конверсионные покрытия, как правило, обладают более низкой защитной способностью, чем хроматные покрытия, но в то же время не утрачивают свои защитные свойства при нагреве, то весьма перспективно дополнительно покрывать изделия, пассивированные в растворах бесхромовой пассивации, тонкими полимерными органическими покрытиями. Такую операцию в технологии еще называют пропиткой лаком, а соответствующие лаки называют силерами. Использование силеров для повышения защитных свойств бесхромовых конверсионных покрытий может обеспечить требуемые защитные свойства таких покрытий.

Цель нашей работы: получение на гальванически оцинкованной стали бесхромовых конверсионных защитно-декоративных покрытий с дополнительной пропиткой «силером» и исследование их защитных свойств. Для проведения опытов использовались образцы из листовой стали прямоугольной формы размера 10x5 см с нанесённым в заводских условиях цинковым покрытием. Получение конверсионного покрытия проводилось погружением образцов в раствор пассивации. Время осаждения покрытия составляло 90 с. В качестве основы растворов для получения конверсионных покрытий

на гальваническом цинке использовались трехкомпонентный состав. Одним из компонентов являлось соединение, дающее в растворе оксокатионы циркония,  $ZrO(NO_3)_2$  в концентрации 0,01 моль/л. Другим компонентом раствора пассивации являлось соединение, дающее в растворе фторидные комплексные ионы,  $H_2SiF_6$  в концентрации 0,05 моль/л. Третьим компонентом раствора пассивации являлся окислитель. С целью изучения влияния природы окислителя на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий мы в эксперименте использовали два типа окислителя. Один – пероксид водорода  $H_2O_2$ , другой – пероксодисульфат калия  $K_2S_2O_8$ . Эти окислители должны иметь различную зависимость скорости их восстановления от pH раствора. В реакции восстановления  $H_2O_2$  в кислой среде участвуют ионы  $H^+$ :



А в реакции восстановления пероксодисульфат-ионов  $H^+$  не участвует:



Для изучения влияния факторов ставился дробный факторный эксперимент  $2^{4-1}$ . Значения верхнего и нижнего уровней для каждого из варьируемых факторов и расшифровка обозначений факторов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Варьируемые факторы в эксперименте**

Факторы		Значения	
Усл. обозн.	Название	Верхн. уровень	Нижн. уровень
$x_1$	pH раствора	4	1,6
$x_2$	Тип окислителя	$K_2S_2O_8$	$H_2O_2$
$x_3$	Температура приготовления	40	20
$x_4$	Температура пассивации, °C	50	20

Для оценки значимости получаемых эффектов факторов каждый опыт проводился 2 раза. Т. е. было получено по 2 образца с конверсионными покрытиями из растворов, соответствующих опытам №№1-8.

Растворы готовились в следующей последовательности:

1) в стаканчике растворяли рассчитанное количество  $ZrO(NO_3)_2$  и  $H_2SiF_6$  в дистиллированной воде и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин;

- 2) при помощи лазера проверяли уровень опалесценции в образовавшейся коллоидной системе по эффекту Тиндаля;
- 3) добавляли требуемое количество окислителя при перемешивании;
- 4) добавляли дистиллированную воду до требуемой концентрации компонентов;
- 5) доводили кислотность растворов до требуемой величины pH добавлением конц.  $H_2SO_4$  или 20 %-го раствора NaOH.

Последовательность обработки образцов была следующая:

- 1) Проводилась активация цинкового покрытия в растворе  $HNO_3$ , 10 г/л, продолжительностью 5 секунд.
- 2) Осуществлялась пассивация образцов по методике, изложенной выше.
- 3) Проводилась дополнительная обработка покрытий путём окунания образцов в раствор силера Corrosil plus 301W с содержанием концентрата 180 мл/л в течение 30 сек. После чего образцы выдерживались над раствором силера в течение 2 мин для полного стекания его раствора с поверхности образцов.
- 4) Проводилась сушка образцов при температуре 80-90 °С в муфельной печи в течение 15 мин.

Для оценки коррозионной стойкости образовавшихся конверсионных покрытий было решено провести испытание в камере соляного тумана. Солевой туман создавался из раствора 5 % NaCl. Условия создания солевого тумана в камере: температура 35°C, скорость подачи солевого раствора 10 мл/мин. В ходе испытаний образцы выдерживались в камере 96 часов при периодическом распылении 5 %-го раствора NaCl. Показатели коррозии определялись по степени коррозионных поражений поверхности.

Степень коррозионных поражений поверхности образцов после испытаний в камере солевого тумана определялась путем обработки изображений поверхности при помощи программы ImageJ. В таблице 2 представлены данные степени коррозионных поражений поверхности  $\Theta_{корр}$  в зависимости от номера раствора после испытаний в камере солевого тумана.

**Таблица 2 – Степень коррозионных поражений поверхности образцов**

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Theta_{корр}$ , %	28,95	27,6	31,03	31,05	29	27	29,65	30,3

Как видно из таблицы 2, все образцы имели схожую защитную способность, находящуюся на низком уровне, различия в защитной способности между образцами находились в пределах статистической ошибки. Для оценки эффектов исследованных факторов на степень коррозионных поражений была построена линейная регрессионная модель:

$$\theta_{\text{кор}} = 58,65 - 15,88x_1 + 0,68x_2 + 0,68x_3 - 0,33x_4. \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что наибольший эффект имеет фактор  $x_1$  (рН раствора). Причём, значимое влияние на защитные свойства оказывает только фактор  $x_1$ , а другие варьируемые факторы в исследуемых диапазонах значимого влияния на коррозионную стойкость не оказывают. С уменьшением рН раствора степень коррозионных поражений уменьшается, а защитные свойства покрытий увеличиваются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пассивация гальванически оцинкованной стали в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – Т. 229., № 1 – С. 34–46.
2. Влияние длительности осаждения и состава раствора на защитные свойства Ti-содержащих конверсионных покрытий на цинке / В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: Изд. центр БГУ, 2019. – Вып. 15. – С. 95–106.
3. Пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием оксокатионов циркония / А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук, С. С. Мисюкевич [и др.] // материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020», Минск, 9-10 января, 2020 г. [Электронный ресурс]. – Минск, 2020. – С. 637–640.
4. Тарасевич А. В. Бесхромовая пассивация цинковых покрытий в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко, А. В. Тарасевич // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: материалы VI Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, посвящённая памяти члена-корреспондента НАН Беларуси С.С. Песецкого, 9–11 ноября 2020 г., [г. Гомель]: тезисы докладов – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2020. – С. 49–50.

УДК 546.62:546.831.4:546.05

А.Ю. Николаев,  
А.В. Суздальцев,  
Ю.П. Зайков,  
ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$

Скандий является востребованным элементом при получении легких и прочных сплавов для аэрокосмической отрасли, медицинских лазеров, накопителей водорода, многофункциональной керамики и прочих материалов и изделий [1]. Стоимость особо чистого скандия превышает стоимость золота, поскольку в природе его содержание крайне ограничено, а энергоэффективные технологии его извлечения из техногенных отходов отсутствуют.

Скандий преимущественно получают металлургическим восстановлением  $\text{ScF}_3$  или  $\text{ScCl}_3$  с последующей дистилляцией [1]. Меньшее распространение получили способы электролитического получения из расплавленных хлоридно-фторидных расплавов [2], при этом в последнее время повышается интерес к комплексной переработке скандийсодержащих отходов, включающей на финальном этапе получение лигатур скандия из оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов [1, 3]. Электрохимическим способом могут быть получены и другие востребованные материалы скандия.

Таким образом, важной представляется информация о закономерностях электровосстановления скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавленных электролитов. Для этого фоновые катионы электролита должны разряжаться при более отрицательных потенциалах в сравнении с потенциалами электровосстановления ионов скандия. В данной работе изучено электрохимическое поведение скандия в расплаве  $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ .

**Методика измерений.** Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления индивидуальных фторидов  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{ScF}_3$  непосредственно перед измерениями в графитовом тигле. Электрохимические измерения проводили в атмосфере воздуха при  $800^\circ\text{C}$  методами циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии с использованием PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Графитовый тигель для расплава служил противозлектродом. В качестве рабочих электродов использовали

полупогруженные стержни из вольфрама. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода [4]. Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной ( $\pm 2$  °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

**Результаты и обсуждение.** Результаты электрохимических измерений приведены на рисунках 1-4. Из них можно сделать следующие заключения:

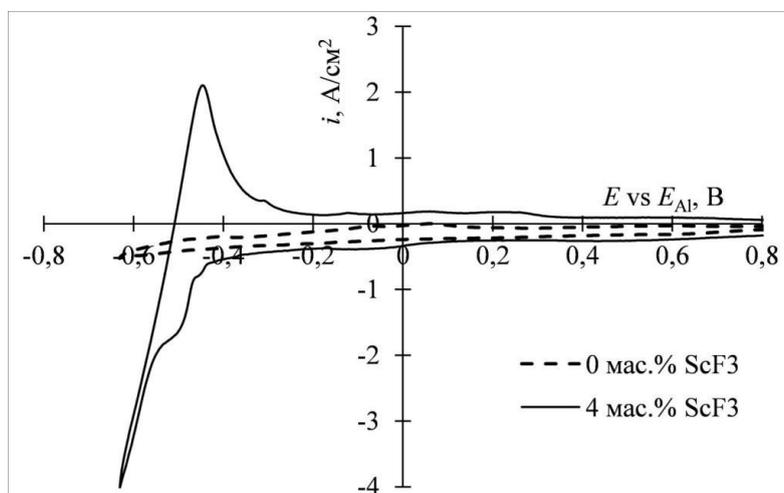
- электровосстановление катионов скандия наблюдается при потенциале отрицательнее  $-0.44$  В (Рис. 1) потенциала алюминиевого электрода, что близка к термодинамическому значению;

- при повышении скорости развертки потенциала плотность тока пика электровосстановления катионов скандия повышается, а потенциал пика практически не меняется и составляет около  $-0.48$  В (Рис. 2), что указывает на электрохимическую обратимость процесса;

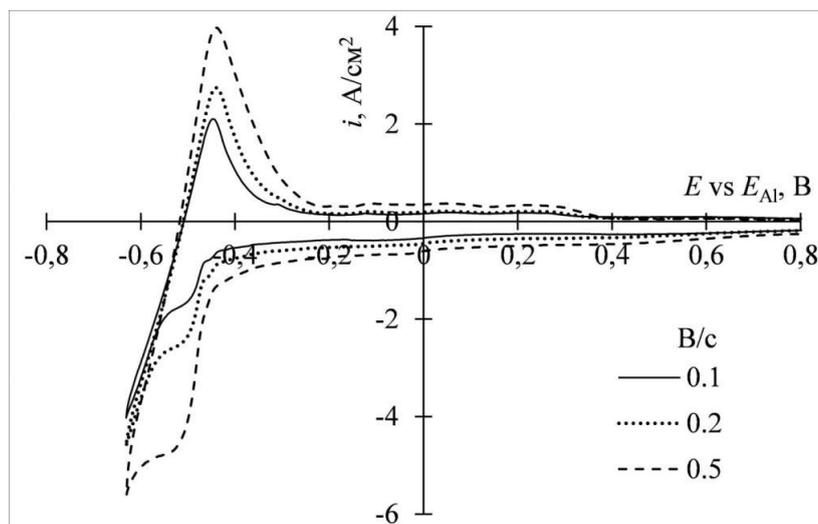
- при повышении частоты реверса потенциала пик суммарного отклика тока повышается, при этом потенциал пика составляет около  $-0.48$  В (Рис. 3), что также указывает на электрохимическую обратимость процесса;

- при потенциалах отрицательнее  $-0.6$  В наблюдается электровосстановление катионов фонового расплава;

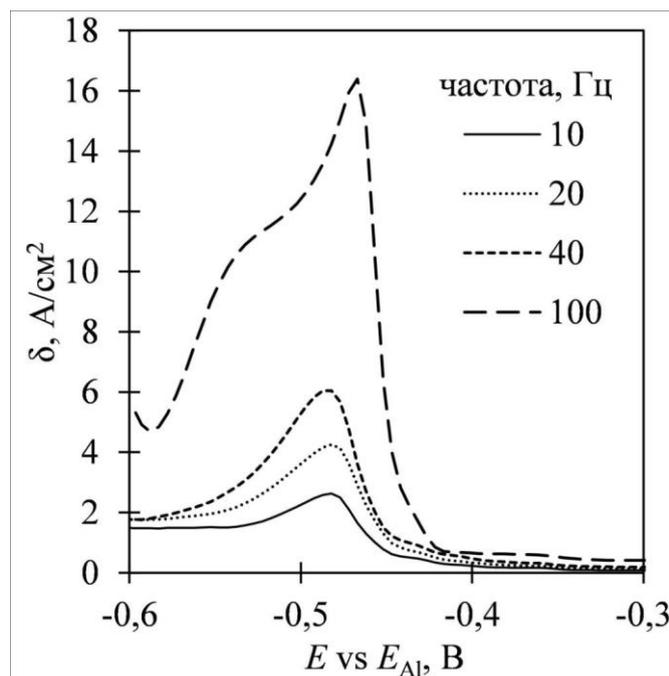
- при повышении величины импульса катодного тока до  $1.4$  А/см<sup>2</sup> на хронопотенциограммах наблюдается повышение катодного перенапряжения электровосстановления катионов скандия, а свыше  $1.4$  А/см<sup>2</sup> наблюдается переход к совместному электровосстановлению катионов скандия и катионов фонового расплава (Рис. 4).



**Рисунок 1 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF<sub>2</sub> при 800 °C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с**

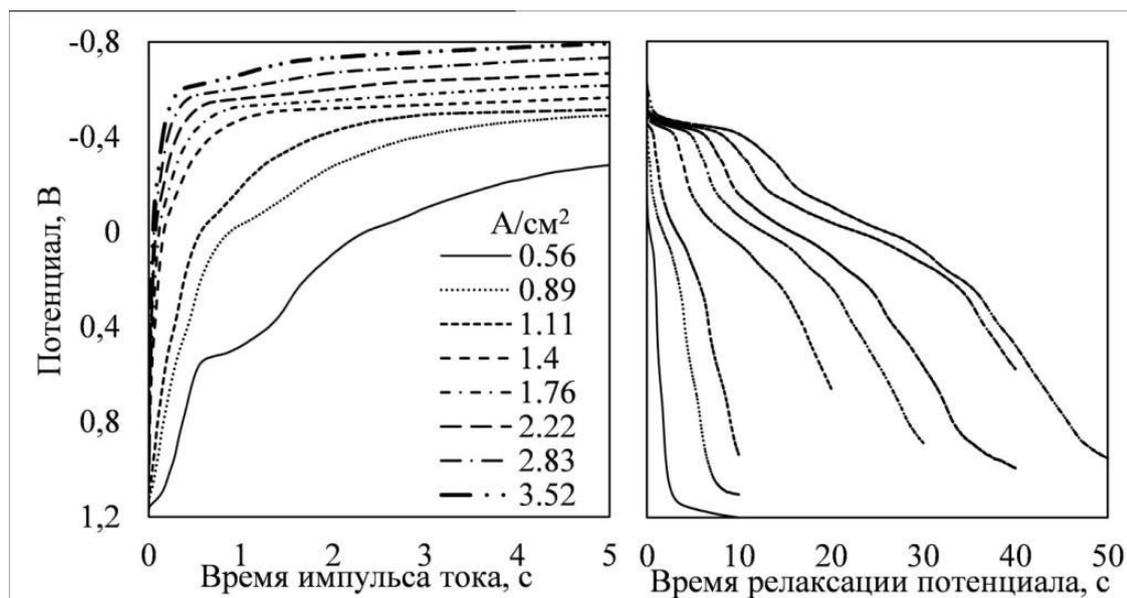


**Рисунок 2 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $\text{LiF-CaF}_2$  с 4 мас.%  $\text{ScF}_3$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и разных скоростях развертки потенциала**



**Рисунок 3 – Вольт-амперные отклики, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве  $\text{LiF-CaF}_2$  с 4 мас.%  $\text{ScF}_3$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и разной частоте реверса потенциала**

В целом, полученные результаты указывают на возможность применения расплава  $\text{LiF-CaF}_2$  для изучения электрохимического поведения электроотрицательных элементов из числа редкоземельных элементов, лантанидов и актинидов.



**Рисунок 4 – Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $\text{LiF-CaF}_2$  с 4 мас.%  $\text{ScF}_3$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и разным импульсе катодного тока**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Яценко, С.П. Скандий: наука и технология / С.П. Яценко, Л.А. Пасечник. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2016.
2. Kononov, A. Cathodic process in halide melts containing scandium / A. Kononov, E. Polyakov // *Electrochimica Acta*. – 1998. – V. 43. – P. 2537.
3. Николаев, А.Ю. Новый способ синтеза лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах / А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2020. – № 2. – С. 155.
4. Суздальцев, А.В. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при  $700 - 960\text{ }^\circ\text{C}$  / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1264.

УДК 544.653.3

А.Ю. Николаев,  
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук,  
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## О ВОССТАНОВЛЕНИИ $ZrO_2$ ЛИТИЕМ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА $LiCl-KCl-Li_2O$

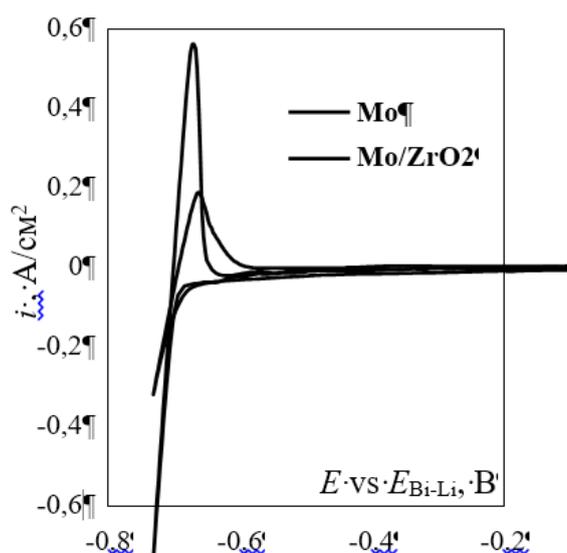
Расплавы  $LiCl-Li_2O$  или  $LiCl-KCl-Li_2O$  могут быть использованы для восстановления компонентов окисленного отработавшего ядерного топлива в схемах пирохимической переработки [1, 2]. При электролизе этих расплавов выделяющийся на индифферентном катоде литий восстанавливает оксиды актинидов до соответствующих металлов, в то время как оксиды редкоземельных элементов, являющиеся продуктами деления топлива, не подвергаются восстановлению. Противоречивыми являются данные относительно восстановления  $ZrO_2$ , который в значительном количестве присутствует в отработавшем топливе. Так, по разным данным  $ZrO_2$  может восстанавливаться литием до металлического циркония вплоть до степени восстановления 75 %, либо ограничено восстанавливаться лишь до цирконатов лития [3, 4]. В настоящей работе при помощи комплекса физико-химических методов изучено восстановление  $ZrO_2$  до циркония при электролизе расплава  $LiCl-KCl-Li_2O$ .

**Методика измерений.** Эксперименты и вспомогательные операции проводили в сухом аргоновом боксе. Приготовление электролита  $LiCl-KCl-Li_2O$  осуществляли по ранее описанной методике [5]. Электрохимические измерения и электролиз проводили в стальном контейнере с расплавом, который размещали в кварцевой пробирке с фторопластовой крышкой. В крышке размещали противоэлектрод, рабочие молибденовые электроды с одинаковой геометрической поверхностью (эталонный **Mo** и погруженный в тигель  $MgO$  с порошком  $ZrO_2$  электрод **Mo/ZrO<sub>2</sub>**), термопару и электрод сравнения **Bi-Li**. Для проведения измерений и электролиза использовали PGSTAT AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру расплава измеряли и поддерживали при помощи термопары Pt/PtRh и модуля USB-TC01 (National Instruments, США). Электролиз вели в импульсном гальваностатическом режиме, обеспечивающем выделение лития и фиксацию потенциала электрода при отключении тока.

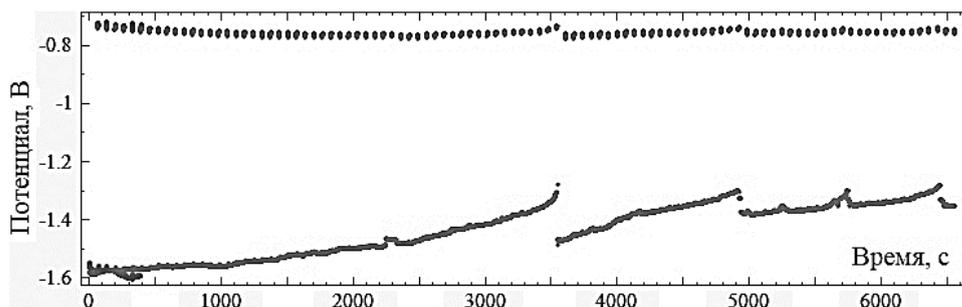
По окончании электролиза продукт отмывали от электролита и анализировали рентгенофазовым методом и методом карботермического восстановления. Наряду с этим была апробирована методика сплавления восстановленного порошка с оловом, которое хорошо сплавляется с цирконием, но не восстанавливает  $ZrO_2$ .

**Результаты и обсуждение.** На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на электродах **Mo** и **Mo/ZrO<sub>2</sub>**. На обеих видна четкая волна электровосстановления лития в области потенциалов отрицательнее  $-0,7$  В и пик анодного растворения лития. При этом появление  $ZrO_2$  в прикатодном пространстве приводит к снижению тока анодного растворения лития. Это может быть связано с расходом выделившегося лития на восстановление  $ZrO_2$ .

При длительном импульсном электролизе наблюдали изменение потенциала катода **Mo/ZrO<sub>2</sub>** под током в диапазоне от  $-1,6$  до  $-1,4$  В, (Рис. 2), при этом в моменты отключения значение потенциала катода соответствовало потенциалу литиевого электрода. Это указывает на то, что выделенный литий сохраняется на катоде и практически не расходуется на восстановление порошка  $ZrO_2$ , как это наблюдается в случае восстановления  $UO_2$  литием [1]. На Рис. 3 приведены фотографии продукта восстановления  $ZrO_2$ , который по данным анализов содержал фазы  $ZrO_2$ ,  $Li_2ZrO_3$  и  $ZrO_{0,334}$  с общим содержанием кислорода  $22,7 \pm 0,7$  мас.%, что ниже, чем в  $ZrO_2$  (26,3 мас.%). При сплавлении продукта восстановления с оловом в сплав перешло не более 0,0007 мас.% циркония. Из этого следует, что восстановление  $ZrO_2$  литием в исследуемых условиях прошло только до оксидов циркония низшей валентности и цирконатов лития.



**Рисунок 1** – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $LiF-CaF_2$  при  $800$  °С и скорости развертки потенциала  $0.1$  В/с



**Рисунок 2 – Изменение потенциала катода  $\text{Mo/ZrO}_2$  в ходе импульсного ( $1,23 \text{ A/cm}^2$ ) гальваностатического электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-(1.5 мас.}\%)\text{Li}_2\text{O}$  при  $650^\circ\text{C}$**



**Рисунок 3 – Фотографии продукта восстановления  $\text{ZrO}_2$  в ходе после электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$**

### ЛИТЕРАТУРА

1. Choi, E.-Y. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation / E.-Y. Choi, C. Y. Won, D.-S. Kang, S.-W. Kim et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V.304. – P. 535.
2. Zaikov, Y.P. Research and development of the pyrochemical processing for the mixed nitride uranium-plutonium fuel / Y.P. Zaikov, V.Y. Shishkin, A.M. Potapov, A.E. Dedyukhin et al. // J. of Physics: Conf. Series. – 2020. – V. 1475. – № 012027.
3. Cho, S.-H. High-temperature corrosion characteristics of yttria-stabilized zirconia material in molten salts of LiCl-Li<sub>2</sub>O and LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li / S.-H. Cho, D.-Y. Kim, S. Kwon, B.-H. Yoon, J.-H. Lee // J. Nucl. Sci. & Tech., 55, 97 (2018).
4. Valtseva A.I. Research of oxygen-conducting ceramic materials for lithium chloride melt in reactors for pyrochemical processing of spent nuclear fuel / A.I. Valtseva, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Y.P. Zaikov, J. of Phys.: Conf. Series. – 2020. – V. 1683. – № 032029.
5. Ковров, В.А. Растворимость  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{LiCl-KCl}$  / В.А. Ковров, А.Р. Муллабаев, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2018. – № 1. – С. 61.

УДК 546.62:546.831.4:546.05

А.Ю. Николаев,  
М.М. Неупокоева,  
Ю.П. Зайков  
ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург

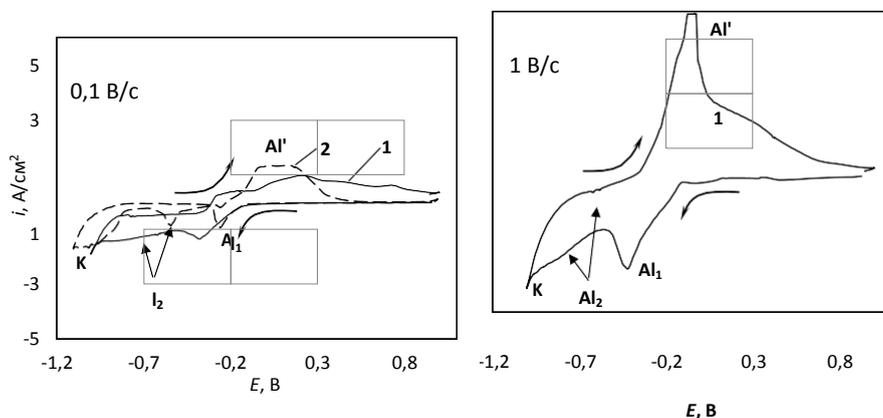
## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ NaF НА КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС В РАСПЛАВАХ KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

В данной работе изучены кинетические закономерности электровыделения алюминия и скандия из оксидно-фторидных расплавов при температуре 800 °С.

**Эксперимент.** Эксперименты проводили в трех-электродной ячейке из графита МПГ-8 при 800 °С. Расплав KF-AlF<sub>3</sub> для исследований готовили по ранее описанной методике [1]. Затем в приготовленные расплав добавляли добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до насыщения, а так же 10 мас.% NaF. Мольное отношение [KF+NaF]/[AlF<sub>3</sub>] всех расплавов было равно 1.5. В качестве рабочих электродов использовали стержни из вольфрама, электродом сравнения служил алюминиевый электрод, за корундовой диафрагмой, противо-электродом был графитовый стакан. Вольтамперограммы получали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt». Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh с помощью модуля USB-TC01 (National Instruments, США) и поддерживали постоянной ( $\pm 2$  °С).

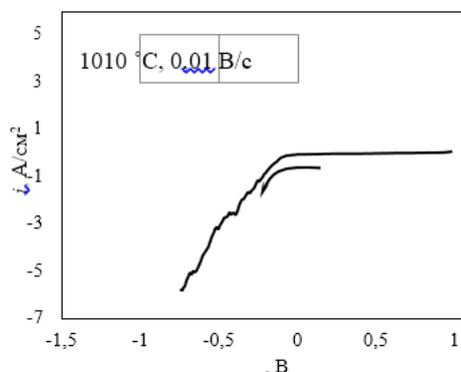
**Результаты и обсуждение.** На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах 1,5KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нас. и 1,5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нас. при скорости развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с. В расплавах KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нас. Электровосстановление алюминия из оксифторидных комплексных ионов наблюдается в области потенциалов отрицательнее -0.15 В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения, пик электровосстановления алюминия (Al<sub>1</sub>) формируется при -0.44 – -0.5 В. За пиком разряда оксифторидных комплексов алюминия (Al<sub>1</sub>) следует волна разряда фторидных комплексных ионов алюминия (Al<sub>2</sub>). Отрицательнее -0,95 В начинается разряд калия, волна (К).

Формирование пика электровосстановления алюминия может быть обусловлено диффузионными ограничениями, либо частичной блокировкой поверхности электрода. На большую вероятность блокировки поверхности электрода указывает то, что при  $800^{\circ}\text{C}$  в расплаве  $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нас.})$  содержится  $5,76$  мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а при добавлении  $10$  мас. %  $\text{NaF}$  -  $4,47$  мол. % ( $8,35$  и  $6,75$  мас. %, соответственно). При этом концентрация  $\text{AlF}_3$  в этих расплавах составляет  $40$  мол. %. В результате же протекания реакций (1) и (2) в прикатодном слое концентрация тугоплавких соединений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}(\text{Na})_3\text{AlF}_6$  возрастает, а концентрация легкоплавкого соединения  $\text{KAlF}_4$  снижается. В результате на поверхности электрода образуется плохо проводящая солевая корка и происходит частичная блокировка поверхности электрода. Это подтверждают электролизные испытания в исследуемых расплавах [2].



**Рисунок 1 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах с мольным отношением  $[\text{KF}+\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$  моль/моль, насыщенных по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $800^{\circ}\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $0.1$  и  $1$  В/с:**

**1 –  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

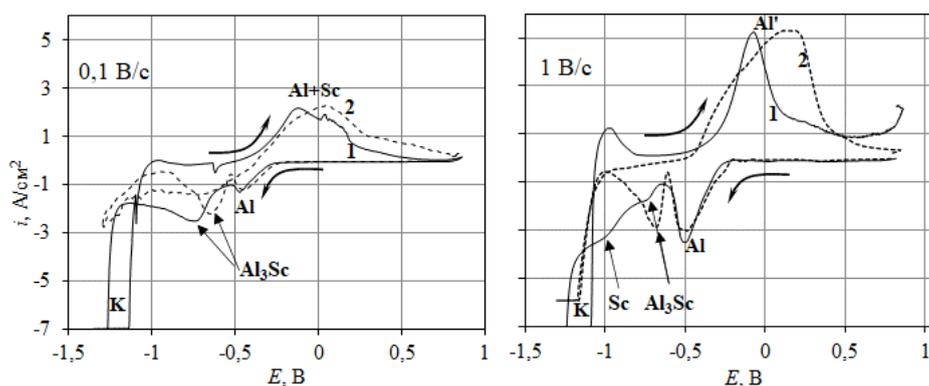


**Рисунок 2 – Линейная вольтамперная зависимость на вольфраме в расплаве  $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}]-\text{AlF}_3-(6.75 \text{ мас. \%})\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1010^{\circ}\text{C}$  и  $0,01$  В/с**

На рисунке 2 представлена линейная вольтамперная зависимость, полученная на вольфраме при 1010 °С. Видно, что выше температуры ликвидуса самых тугоплавких компонентов расплава в системе KF- NaF-AlF<sub>3</sub> формирование пика не наблюдается, и полученная зависимость описывается уравнениями замедленного разряда.

Потенциал электровосстановления натрия при 800 °С во фторидных расплавах отрицательнее потенциала восстановления калия на 0,042 В. Добавка фторида натрия в расплав уменьшает величину пиков Al<sub>1</sub> и Al<sub>2</sub>, что связано с изменением температуры ликвидуса расплава и пассивационными явлениями на катоде. Температура ликвидуса расплава 1,5KF-AlF<sub>3</sub> составляет 725 °С, а 1,5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF<sub>3</sub> – 794 °С.

На Рис. 3 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах 1.5KF-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нас. и 1.5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нас. при скорости развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с. При потенциале отрицательнее -0,6 В формируются пики совместного электровосстановления алюминия и скандия (Al<sub>3</sub>Sc) и (Sc). По термодинамическим расчетам электровосстановление скандия и образование интерметаллидного соединения Al<sub>3</sub>Sc протекает при потенциалах на 0.44 и 0.31 В отрицательнее электровыделения алюминия, что согласуется с экспериментальными данными. Добавка 10 мас.% NaF в расплав несколько меняет величины пиков, но в целом картина не меняется.



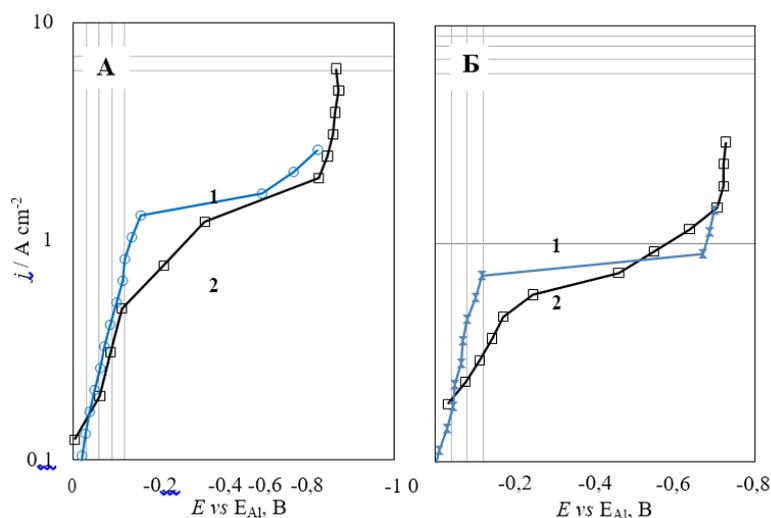
**Рисунок 3 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах с мольным отношением [KF+NaF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.5 моль/моль, насыщенных по Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 800 °С и скорости развертки потенциала 0,1 и 1 В/с:  
1 – KF-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – KF-(10 мас. %)NaF-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

На рисунке 4А приведены стационарные поляризационные кривые в расплавах, насыщенных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. От 0 до -0,6 В наблюдается электровосстановление алюминия, отрицательнее -0,6 В начинается

совместное электровосстановление алюминия и щелочных металлов.

Добавка 10 мас.% NaF приводит уменьшению поляризации катода и увеличивает ток электровосстановления алюминия с 0,6 до 0,7 А/см<sup>2</sup>.

На рисунке 4Б приведены поляризационные кривые в расплавах, насыщенных Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. До -0,2 В наблюдается электровосстановление алюминия, от -0,2 до -0,6 В совместное электровосстановление алюминия и скандия, а отрицательнее – 0,6 В начинается электровосстановление щелочных металлов совместно с алюминием и скандием. Добавка 10 мас.% NaF приводит уменьшению поляризации катода и увеличивает ток электровосстановления Al и Sc с 1,23 до 1,65 А/см<sup>2</sup>. Наклон и форма поляризационных кривых указывают на протекание исследуемого процесса в условиях смешанной кинетики.



**Рисунок 4 – Стационарные поляризационные кривые в расплаве KF-10 мас.%NaF-AlF<sub>3</sub> (1) и KF-AlF<sub>3</sub> (2) при температуре 800°C:**  
**А - [KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.5 моль/моль, насыщен по Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;**  
**Б - [KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.5 моль/моль, насыщен по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

В результате электролизных испытаний на вольфрамовом катоде в расплаве 1.5KF-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 800 °С и плотности тока 0,55 А/см<sup>2</sup> был получен твердый катодный осадок который представлял собой интерметаллид Al<sub>3</sub>Sc в смеси с Al и электролитом [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – №2. – С. 155-165.
2. Nikolaev, A.Yu. Cathode process in the KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts / A.Yu.
3. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – Vol.166(15). – P. D784-D791.

Полякова Л.С.<sup>1</sup>, Агафонов Д.В.<sup>1</sup>, Суровикин Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Омский филиал Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Омск

## **НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Современные литий-ионные элементы подчиняются широкому спектру требований к производительности, обусловленных потребностями их конечных пользователей. Так как за последнее десятилетие наблюдается существенное повышение интереса к развитию «зеленых» технологий [1].

По причине повышающегося спроса на электромобили и промежуточные накопители для возобновляемых источников энергии все более перспективными становятся исследования, направленные на увеличения энергоемкости аккумуляторов и повышения их циклического ресурса [2]. Вследствие чего, поиск новых анодных материалов остается важным направлением исследований в сфере производства литий-ионных аккумуляторов [3].

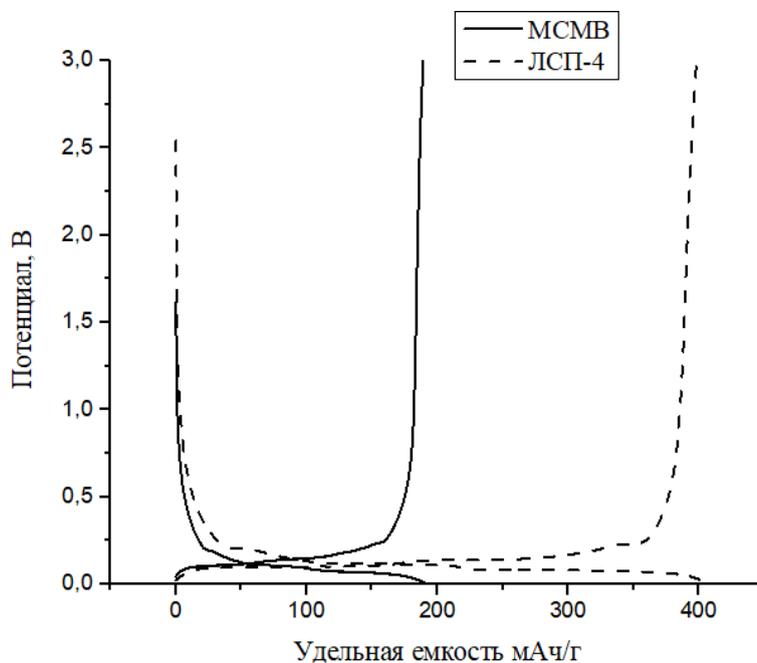
Как и три десятилетия назад, подавляющая часть промышленно выпускаемых анодных материалов производится на основе графита, теоретическая емкость которого составляет 372 мА/г [1], однако, несмотря на ряд неоспоримых преимуществ, графит обладает несколькими существенными недостатками, такими как сравнительно небольшая плотность энергии (100-265 Втч/кг) и невысокая скорость диффузии ионов лития в межслоевое пространство, что ограничивает мощностные характеристики аккумулятора.

Перспективными материалами для создания анодов ЛИА и альтернативой графиту может послужить технический углерод (ТУ) и нанокomпозиты на его основе. ТУ представляет собой дисперсные образования в виде трехмерных агрегатов [4]. Анодные материалы на основе ТУ относительно простоты в получении и обладают низкой себестоимостью, так как основным методом синтеза технического углерода является высокотемпературный термоокислительный пиролиз жидких углеводородов или печной процесс.

В данной работе исследовались электрохимические свойства некоторых нанокomпозитов на основе технического углерода с общей маркировкой ЛСП.

В качестве образца сравнения был использован коммерческий графит марки МСМВ (MTI Corporation, США). Электрохимические

испытания проводились в двухэлектродных ячейках с литиевым противозлектродом. Циклические испытания проводились в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 0.2 А/г в диапазоне потенциалов 0.01-3 В.



**Рисунок 1 – Кривые гальваностатического циклирования экспериментального образца (ЛСП-4) и образца сравнения (МСМВ)**

Эксперименты показали, что удельная емкость нанокompозитов на основе технического углерода в 1.5-2 раза превышает таковую у классических анодных материалов на основе графита. Образец с наилучшими результатами ЛСП-4 обладает удельной емкостью 404 мАч/г. Также данный материал продемонстрировал довольно высокие показатели циклической стабильности, отработав 350 циклов без существенной потери емкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gulbinska, M. K. Lithium-ion Battery Materials and Engineering Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective/ M. K. Gulbinska. – N.Y.: Springer, 2014. – 205 p.
2. Yoshio M., Brodd R.J. Lithium batteries, science and technology. N. Y.: Springer, 2009. – 452 p.
3. Bhatta M. D., O'Dwyer C. Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes// Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V.17. P.47-99.
4. Суровикин Ю.В. Технический углерод как основа функциональных нанокompозитов с регулируемыми свойствами/ Под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, 2018. С. 191-216.

УДК 544.58

А.М. Потапов, В.Ю. Шишкин, К.Р. Каримов,  
А.Е. Дедюхин, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков  
Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЕРЕВОДЕ МОНОНИТРИДА УРАНА (UN) В РАСПЛАВ LiCl-KCl

В настоящее время большинство ядерных реакторов в качестве топлива используют диоксид урана  $UO_2$ . Он имеет высокую температуру плавления ( $\sim 2800$  °C), высокую химическую стойкость и совместимость со многими конструкционными материалами. Недостатками являются низкая теплопроводность ( $2.7$  W/(m·K)) и малая плотность тяжёлых ядер ( $9.9$  g/cm<sup>3</sup>). Перспективной заменой оксидному топливу, особенно для быстрых реакторов, является нитридное топливо. Его теплопроводность выше примерно в семь раз ( $18$  W/(m·K)), а плотность тяжёлых ядер примерно в 1.3 раза ( $13.5$  g/cm<sup>3</sup>), чем у  $UO_2$ .

Другой проблемой является назревшая необходимость совершенствования технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Во всём мире ОЯТ перерабатывают (если вообще перерабатывают) с использованием водных технологий. Эти методы имеют существенные недостатки, такие как необходимость длительной (несколько лет) выдержки до начала переработки, большое количество жидких отходов, ограничения по габаритам и производительности аппаратов и другие.

В последние годы в ряде стран (Франция, Корея, Япония) ведутся исследования по пирохимическому (безводному) способу переработки ОЯТ. В России также, в рамках проектного направления “Прорыв”, ведётся разработка пирохимической технологии переработки нитридного ОЯТ. Достоинствами этой технологии являются значительное сокращение времени выдержки топлива до переработки, отсутствие жидких отходов, система естественной безопасности производства [1].

Целью настоящей работы является изучение ряда возможных головных операций при переработке нитридного ОЯТ на примере мононитрида урана UN.

Первым шагом при переработке ОЯТ является его растворение. В качестве рабочего электролита в пирохимической технологии предлагается использовать эвтектику LiCl - KCl (58.8 : 41.2 мол.). Её температура плавления 352 °C. Рабочая температура 500 °C.

## Анодное растворение

Мононитрид урана обладает электронной проводимостью, а его электропроводность сравнима с электропроводностью графита, рис. 1.

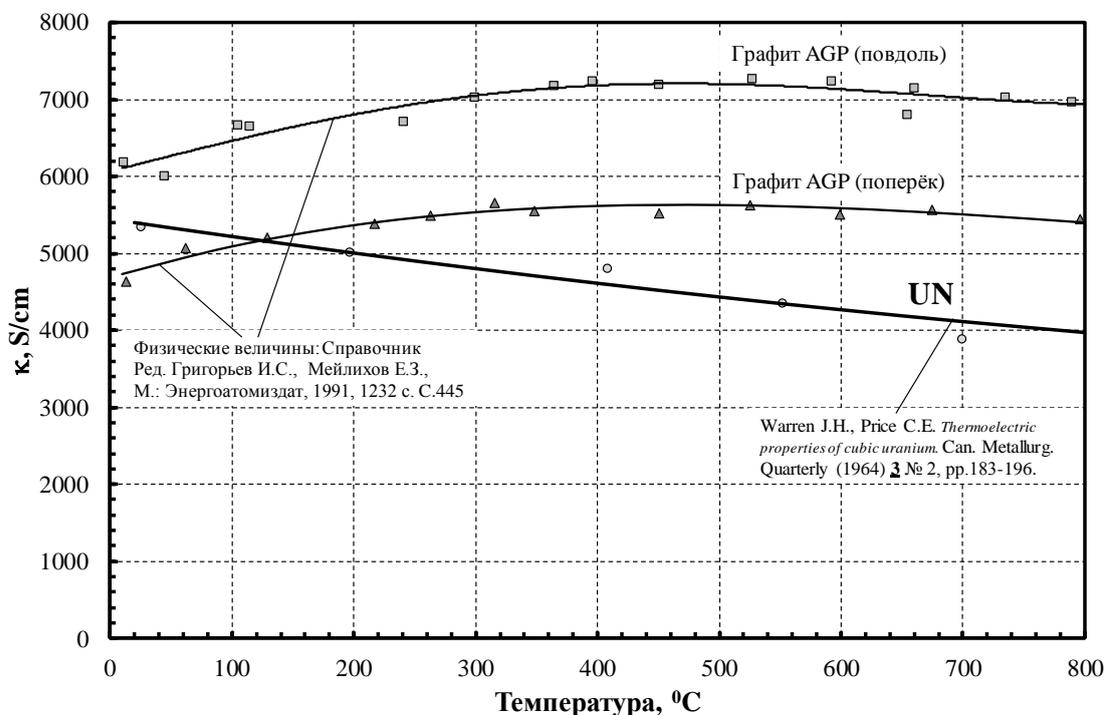
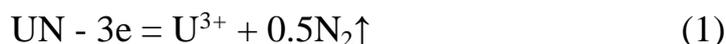


Рисунок 1 – Удельная электропроводность (κ) UN и графита

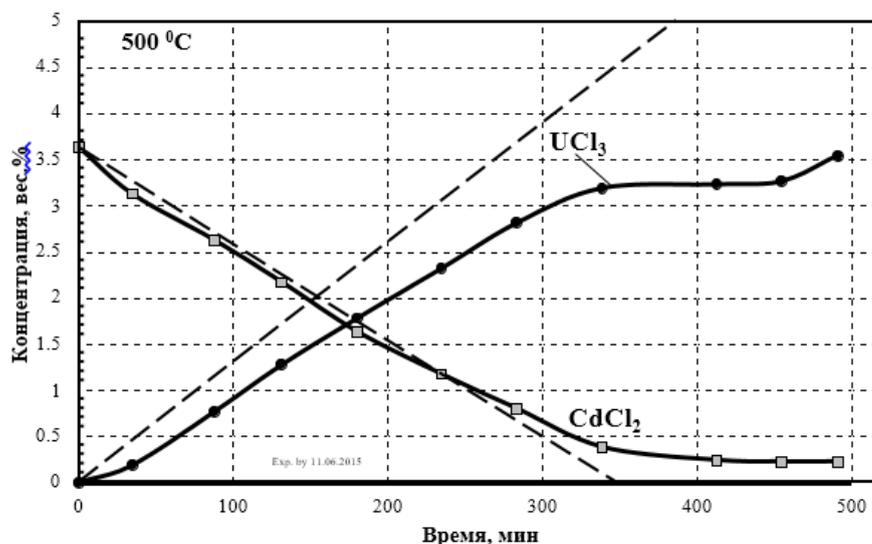
Поэтому кажется очень удобным использование анодного растворения:



Электролит должен содержать некоторое количество хлорида электроположительного металла, например,  $\text{CdCl}_2$ , чтобы исключить выделение щелочного металла на катоде. Тогда реакция на катоде:



Результаты одного из экспериментов, для примера, показаны на рисунке 2. Найдено, что после растворения некоторого количества UN процесс замедляется и фактически останавливается. Оказалось, что на поверхности UN образуется слой непроводящего нитридхлорида UNCl, который пассивирует анод. Пассивация не наступает при плотности анодного тока  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$  и менее, что также отмечено в работе [2]. При этом катодный потенциал должен быть отрицательнее  $- 1.755 \text{ В vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Но такая плотность тока слишком мала для практических применений. Поэтому были изучены способы хлорирования UN с использованием хлоридов *3d*-металлов.

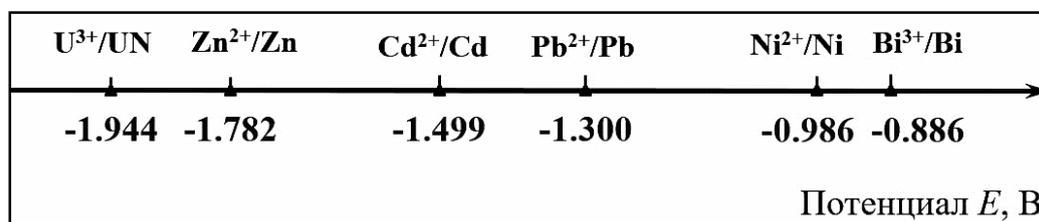


**Рисунок 2 – Кинетика анодного растворения UN в расплаве LiCl-KCl + 1 мол.% CdCl<sub>2</sub>. Сплошные линии с точками – эксперимент; пунктир – ожидаемые концентрации согласно уравнению Фарадея.  $I = 0.1$  А.**

### Мягкое хлорирование

Мягким хлорированием назовём хлорирование без использования газообразного хлора. Использование хлора применительно к ядерным материалам очень нежелательно, так как чрезмерно возрастают требования по безопасности.

Условный стандартный потенциал урана  $E_{U^{3+}/U}^* = -2.453$  В [3]. В составе нитрида потенциал  $U^{3+}/UN$  положительнее. Но, как видно из рисунка 3, имеется ряд более положительных металлов, которые можно использовать для хлорирования UN.

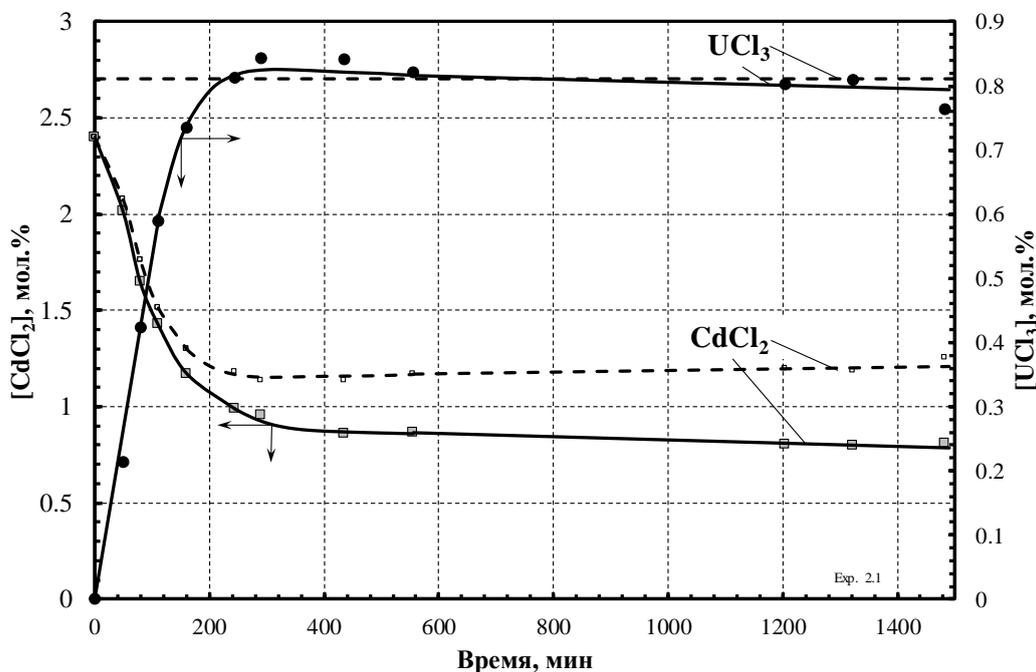


**Рисунок 3 – Условные стандартные потенциалы некоторых металлов в расплавленной эвтектике LiCl-KCl при 500 °C [3]. Потенциалы цинка и висмута приведены для 450 °C [4].**

Таблетки UN опускали в расплав  $(LiCl-KCl)_{эвт.}$ , содержащий CdCl<sub>2</sub> и периодически отбирали пробы расплава [5]. При этом протекала реакция:



На рисунке 4 показаны результаты одного из экспериментов. Установлено, что 100%-ное хлорирование  $UN \rightarrow UCl_3$  достигается при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . При более низких температурах часть урана



**Рисунок 4 – Изменение концентраций  $UCl_3$  и  $CdCl_2$  при протекании реакции (3) в расплаве  $LiCl-KCl$  при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Исходная  $m(UN)$  1.842 г**

осаждается в виде нерастворимых нитридов. Скорость хлорирования возрастает при увеличении концентрации  $CdCl_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013, 240 с.
- 2 Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Recovery of U by electrolysis of UN in LiCl-KCl eutectic melts. J.Nucl.Sci.Technol. Suppl.3 (2002) pp.745-748.
- 3 Hayashi H., Sato T., Shibata H., Kurata M., Iwai T., Arai Y., Pyrochemical treatment of spent nitride fuels for MA transmutation, Sci. China Chem. (2014) **57** № 11, pp.1427-1431.
- 4 Koyama T., Uozumi K., Iizuka M., Sakamura Y., Kinoshita K. Pyrometallurgy Data Book. 2004. (яп. яз.)
- 5 Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and  $CdCl_2$  in molten LiCl-KCl eutectic. I. Experiment at 773 K. Nucl. Eng. Techn. (2020) **52** pp.123-134.

Руденко А.В., Катаев А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П.  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

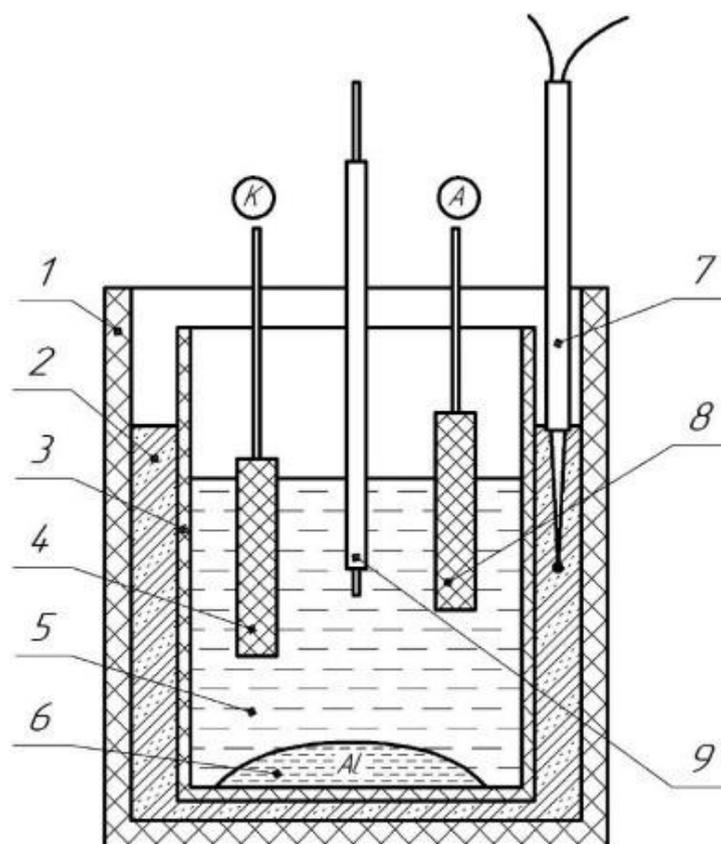
## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДИБОРИДА АЛЮМИНИЯ НА ГРАФИТОВЫХ КАТОДАХ

Развитие современной промышленности тесно связано с получением новых сплавов и композиционных материалов на основе алюминия, что обусловлено как быстрыми темпами развития передовых технологий, роботостроения, автомобилестроения и аэрокосмической отрасли, так и новыми требованиями к эксплуатационным характеристикам сплавов.

Кроме того, актуален вопрос перехода на новое аппаратное оформление технологии низкотемпературного электролитического получения алюминия в ваннах с вертикально расположенными электродами. В связи с этим возникает проблема выбора не только коррозионностойкого материала инертных (малорасходуемых) анодов, состава электролита и т. д., но и материала вертикальных катодов, обладающих хорошей смачиваемостью и коррозионной стойкостью во фторидных расплавах.

Для того, чтобы улучшить смачиваемость графитового катода жидким алюминием, были проведены исследования процесса получения боридного покрытия на графите.

Эксперименты проводили в открытой электрохимической ячейке, представленной на рисунке 1. Она состояла из вертикально расположенных графитовых анода и катода. Катод и анод погружали в расплав на разную глубину, на 4 и 3 см, соответственно, для того, чтобы избежать взаимодействия скапливающего алюминия с анодными газами. Процесс проводили в две стадии. Первая стадия заключалась в получении боридного покрытия на графитовом катоде электролизом расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$  ( $\text{KO}=1,3$ ) при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в гальваностатическом режиме при низких плотностях тока, необходимых для восстановления бора. Время электролиза варьировали, при этом количество электричества во всех экспериментах оставалось постоянным и равным 0.6 Кл.

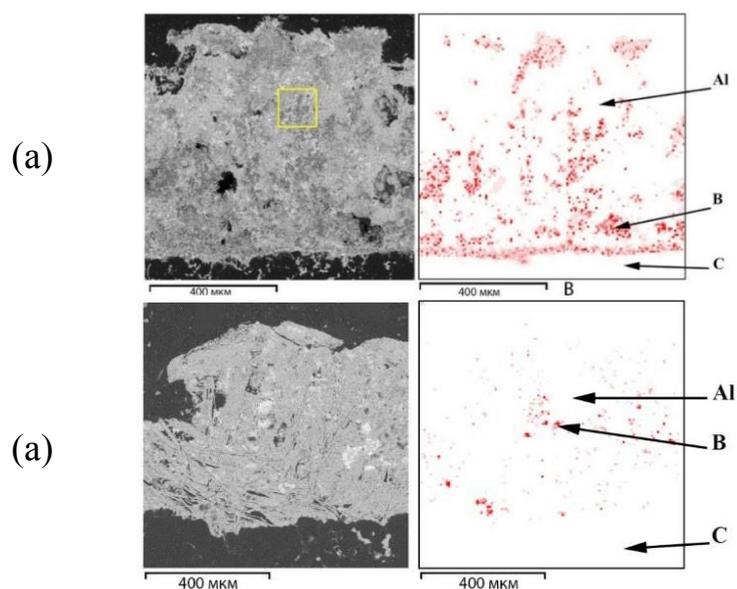


1 – охранный корундовый стакан; 2 – глиноземная засыпка; 3 – корундовый стакан; 4 – катод; 5 – солевой расплав; 6 – жидкий алюминий; 7 – Pt/Pt-Rh термопара; 8 – анод; 9 – вольфрамовый электрод сравнения в корундовом чехле

**Рисунок 1 – Схема электрохимической ячейки**

На второй стадии проводили восстановление алюминия на том же катоде с целью получения интерметаллидного покрытия  $AlB_2$ . Электролиз расплава  $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$  вели в гальваностатическом режиме при более высоких температуре и плотности тока, необходимой для получения алюминия. Длительность электролиза и плотность тока во всех экспериментах была одинаковой.

Обнаружено, что уменьшение плотности тока в два раза при той же температуре приводит к равномерному распределению интерметаллида по толщине алюминиевого покрытия. На микрофотографиях образцов, полученных при плотности тока  $0.02 \text{ A/cm}^2$  и температурах  $700$  и  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , видно, что увеличение температуры на  $50$  градусов при данных условиях электролиза препятствует образованию боридных покрытий на поверхности графита.



**Рисунок 2 – Микрофотографии образцов, полученных при плотности тока  $0.02 \text{ A/cm}^2$  при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  (б)**

Таким образом, найдены условия получения сплошных боридных покрытий на поверхности графита электролизом расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$  ( $\text{KO}=1,3$ ) при плотности тока  $0,02 \text{ A/cm}^2$  и  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

О.Р. Рахманова<sup>1,2</sup>, А.Е. Галашев<sup>1,2</sup>,  
Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии,  
Уральское отделение, Российская академия наук

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. Первого  
Президента России  
Б.Н. Ельцина

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ СИЛИЦЕН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

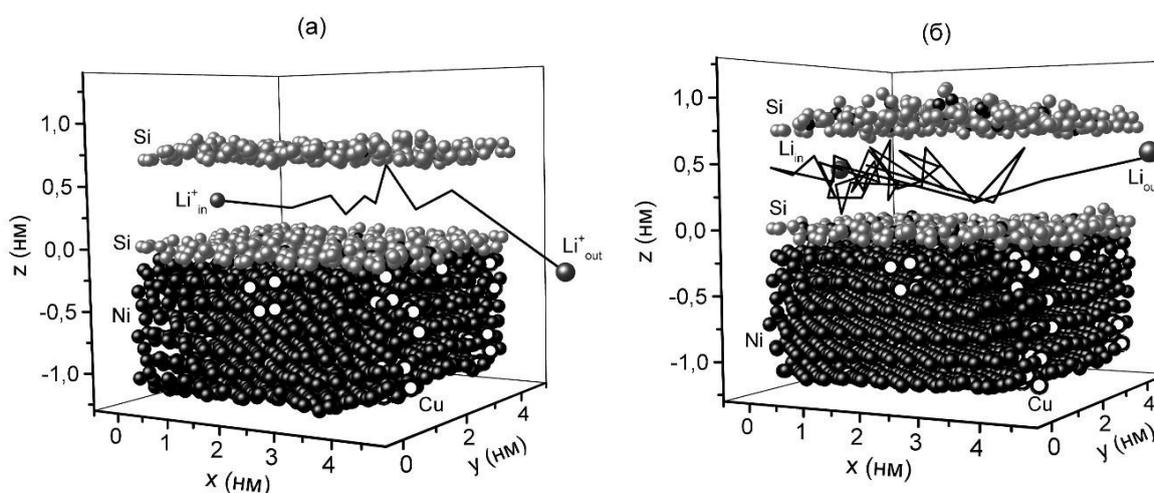
Одной из основных проблем при конструировании литий-ионных батарей (ЛИБ) высокой мощности является поиск материала анода, который мог бы обеспечивать высокую емкость и механическую прочность в процессе эксплуатации. Применение объемного кремния связано с проблемой неустойчивости кристаллического и аморфного Si к процессу циклирования, что приводит к разбуханию и разрушению анода. Решением данной проблемы может стать использование композиционного анода, выполненного на основе двумерного кремния – силицена, нанесенного на металлическую (например, никелевую) подложку [1]. Такая двумерная структура может быть функционализирована с помощью облучения, т.е. подвергнута нейтронному трансмутационному легированию [2]. В результате облучения кремния образуется фосфор, никеля – медь. Включение фосфора в кремниевую матрицу может привести к увеличению механической устойчивости, а также улучшить *n*-проводимость материала.

Целью работы является изучение процессов движения ионов лития вдоль легированного фосфором силиценового канала, расположенного на допированной медью подложке Ni(111), и установление возможности использования такого композитного материала в качестве анода ЛИБ нового поколения.

Движение лития по функционализированному двухслойному силицену (силиценовый канал) проведено с использованием метода классической молекулярной динамики (МД) с применением программного кода LAMMPS. Рассматривается различная степень легирования листов силицена – 3, 6, 9 и 18 % и постоянная (5%) для подложки. Также вариативным параметром является ширина зазора в силиценовом канале – 0.6, 0.7, 0.75, 0.8 нм. Детальное описание

процедуры формирования начальных конфигураций системы, параметры использованных потенциалов, методика и условия проведения МД экспериментов приведены в работе [3].

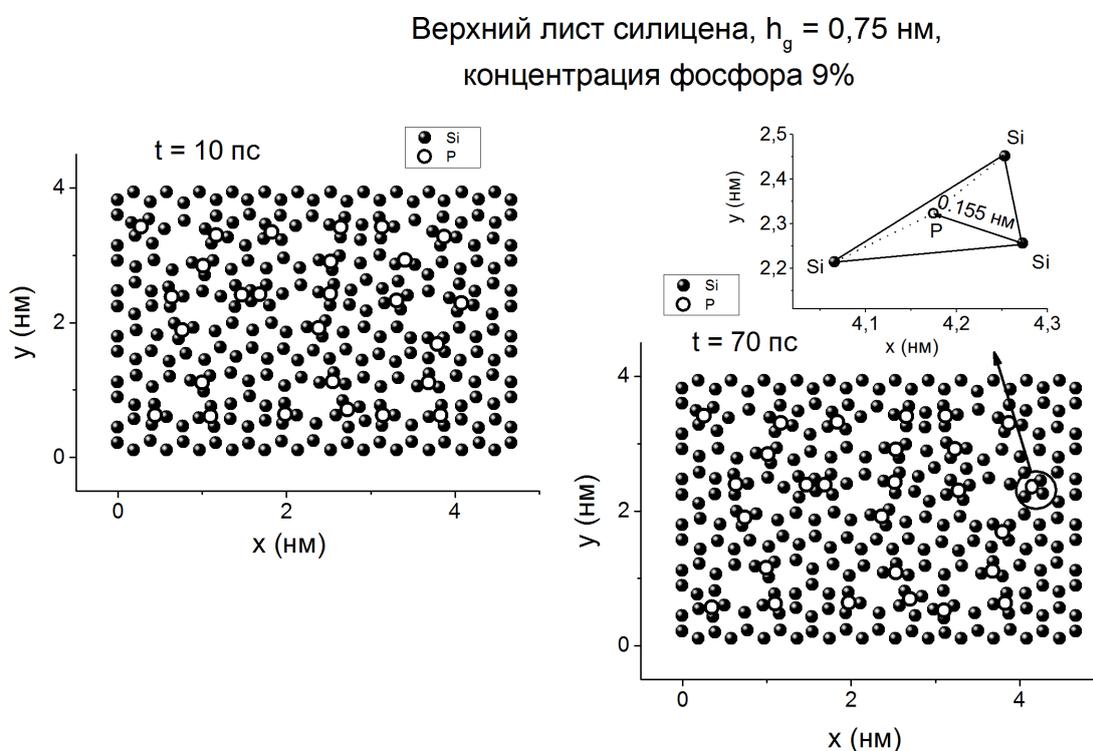
Конфигурации «функционализированной системы силицен /подложка», соответствующие моменту времени 100 пс, представлены на рисунке 1: (а) зазор 0.7 нм, легирование 3%; (б) 0.75 нм и 9%. Допирование двумерной Si структуры фосфором практически всегда приводит к упрочнению ее структуры и уменьшению степени рифления. При этом нижний лист канала оказывается менее изогнутым, чем верхний. Здесь проявляется стабилизирующее действие подложки. Траектория проходящего по каналу иона  $\text{Li}^+$  может быть как «скоростной» (рисунок 1а), так и сложной, запутанной (рисунок 1б). Поведение иона лития в канале регулируется как степенью допирования силиценовых стенок фосфором, так и величиной зазора канала  $h_g$ . В случаях, когда силицен был функционализирован вакансионными дефектами различного размера, при зазорах канала 0.6 и 0.7 нм ион  $\text{Li}^+$  мог «застревать» в канале, не успевая проходить его за 100 пс [3].



**Рисунок 1 – Конфигурации системы «функционализированный силицен на допированной подложке Ni(111)» в момент времени 100 пс: (а) зазор  $h_g$  канала 0.7 нм, степень допирования 3%; б) 0.75 нм и 9%; ломаные линии показывают траектории иона лития в канале.**

Заполняемость силицевого канала литием определяет емкость электрода. МД расчеты показали, что максимальная заполняемость функционализированного силицевого канала, расположенного на допированной Ni(111) подложке, достигается при 3% легировании силицена фосфором [3].

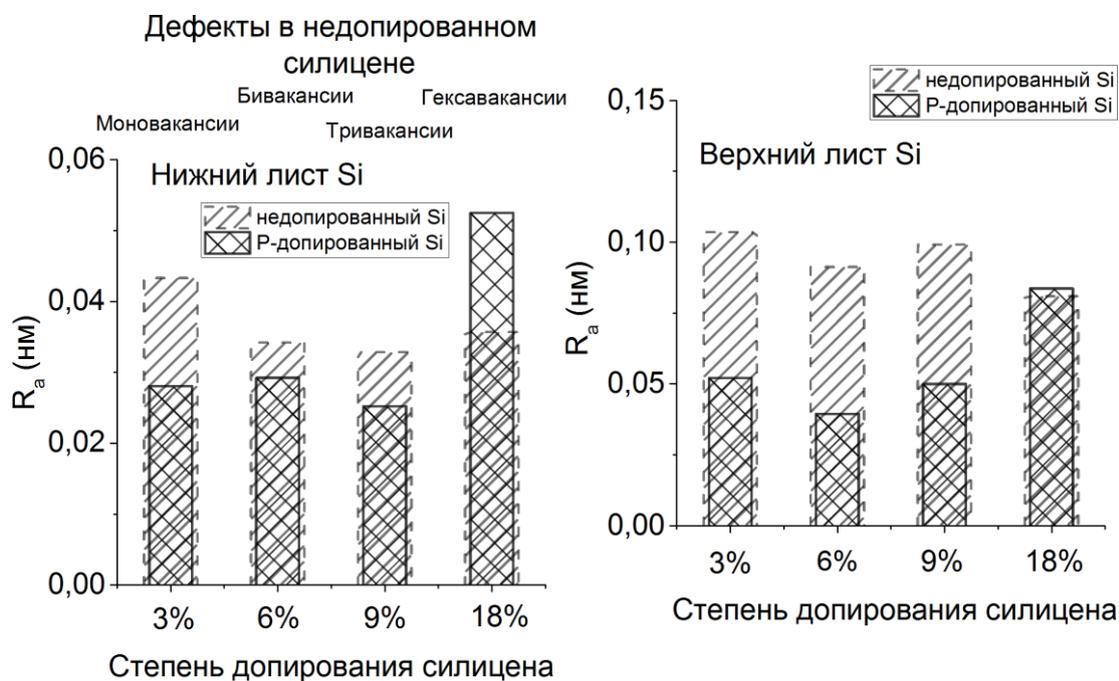
Рисунок 2 демонстрирует горизонтальные  $xu$ -проекции верхнего листа силицена в моменты времени 10 и 70 пс, для случая, когда степень легирования фосфором составляет 9%, а  $h_g = 0.75$  нм. Как видно из рисунка, уже к моменту времени 10 пс атомы фосфора оказываются вытолкнутыми из их первоначальных местоположений (тривакансий) на поверхность листа силицена. Каждый атом Р оказывается соединенным с тремя атомами Si (Рисунок 2, вставка). Каждая из образовавшихся пустот в листе силицена трансформируются в одно 9-звенное и два 5-звенных кольца. Такая структура оказывается стабильной вплоть до конца расчета, т.е. 100 пс.



**Рисунок 2 – Горизонтальные  $xu$ -проекции верхних листов силицевого канала со степенью легирования 9% и каналным зазором 0.75 нм в моменты времени 10 пс и 70 пс; на вставке показан пример относительного расположения атомов Si и P.**

Рассчитанные значения шероховатости  $R_a$  силицена, характеризующие степень отклонения атомов Si от плоского профиля поверхности [3], показаны на рисунке 3. Приведено сравнение значений  $R_a$  силицена, допированного фосфором в различной степени, и силицена, функционализированного вакансионными дефектами разного размера. Недопированный силицен всегда оказывается более шероховатым, чем допированный. После легирования силицен становится не только более плоским, но и менее напряженным.

В этом проявляется упрочняющее действие легирующего фосфора. Кроме того, нижний лист силицевого канала всегда менее изогнут, чем верхний.



**Рисунок 3 – Рассчитанные значения шероховатости листов силицина, формирующих канал, в зависимости от степени их допирования фосфором (или размера вакансионного дефекта).**

Проведенные МД расчеты показали, что функционализирование силицина путем трансмутационного легирования приводит к улучшению механических и электрохимических свойств двумерного кремниевого материала. Двухслойный силицен, расположенный на никелевой подложке, может быть использован в качестве эффективного анода ЛИБ нового поколения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.Y. Galashev, Yu.P. Zaikov J. Appl. Electrochem. 49 (2019) 1027. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01344-9>
2. A. Isakov, S. Khvostov, E. Kinev, M. Laptev, et al. J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 082515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab933c>
3. A.Y. Galashev, K.A. Ivanichkina, A.S. Vorob'ev, O.R. Rakhmanova, et.al. Int. J. Hydr. En. (2021)

Шеханов Р.Ф.,  
Гридчин С.Н.,  
Туркина Н.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ–ЖЕЛЕЗО И ЦИНК–ЖЕЛЕЗО

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений рН электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала рН может служить введение в электролит соединений, способных образовывать с ионами *d*-металлов устойчивые водорастворимые комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения железа, никеля, цинка и сплавов никель-железо, цинк-железо из комплексных электролитов на основе щавелевой и янтарной кислот.

Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов железа(II), никеля(II) и цинка(II) с анионами дикарбоновых кислот, и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются растворимые оксалатные и сукцинатные комплексы. При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов никель-железо и цинк-железо начальная концентрация  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  варьировалась от 0 до 54 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 6 г/л,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 50 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 120 г/л,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$  – от 0 до 87 г/л,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 10 г/л,  $\text{B}(\text{OH})_3$  – от 0 до 30 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 50 г/л,  $\text{ZnCl}_2$  – от 0 до 60 г/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – от 0 до 200 г/л,  $\text{KCl}$  – от 0 до 10 г/л.

Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широких областях значений рН.

Диапазон температуры составлял от 18 до 60 °С. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты щавелевокислого аммония и янтарной кислоты обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами никель-железо и цинк-железо, имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью.

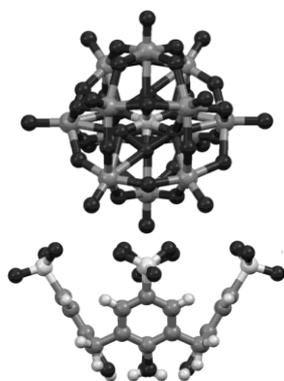
Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Шмыглева Л.В., Каюмов Р.Р.,  
Фрейман В.М., Леонова Л.С.  
Институт проблем химической физики Российской академии наук

## ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИТНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ И КАЛИКСАРЕНА

Одним из основных компонентов многих электрохимических устройств (таких как топливные элементы, аккумуляторы, газовые сенсоры и т.д.) является электролит. Твердые протонпроводящие электролиты представляют большой интерес не только с практической, но и с фундаментальной точек зрения.

Гетерополисоединения (такие как фосфорновольфрамовая кислота (ФВК) и ее соли (рисунок 1)) представляют собой класс перспективных материалов не только из-за их высокой протонной проводимости, но и наличия каталитических свойств, в том числе в реакциях с участием кислорода и водорода. При этом особый интерес вызывают водонерастворимые соли, такие как аммонийные, цезиевые, серебряные, способные образовывать упорядоченные микроструктуры с большой удельной площадью поверхности по сравнению с исходной



**Рисунок 1 – Структура  
аниона Кеггина ФВК  
(сверху) и  
каликсаренсульфокислот**

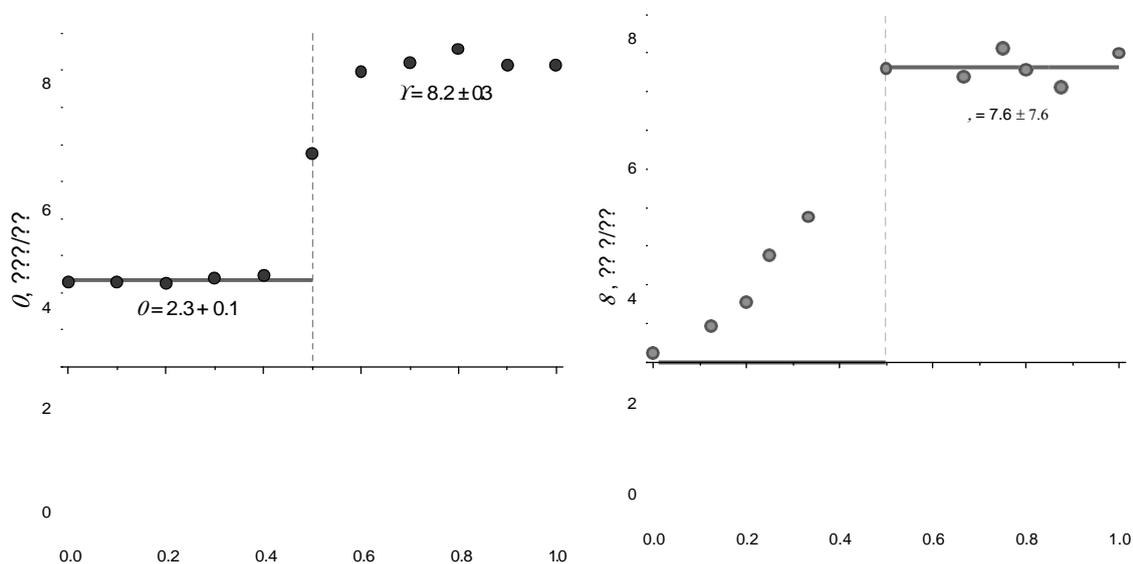
кислотой и ее водорастворимыми солями. Такие соединения хорошо зарекомендовали себя в качестве протонпроводящей мембраны в твердотельных потенциометрических сенсорах на водород и монооксид углерода за счет устойчивости к колебаниям температуры и влажности окружающей среды [1]. Однако практическое их использование затрудняется плохими механическими свойствами при прессовании (расслаивание готовых мембран), а добавление пластифицирующих

непроводящих добавок приводит к ухудшению показателей сенсора.

Заменой полимерного связующего на высокопроводящий протонный проводник удалось решить эту проблему [2]. Подходящим материалом оказалась каликс[4]аренсульфокислота (рисунок 1), обладающая не только протонной проводимостью  $\sim 0.1$  См/см, но и хорошей пластичностью.

Остается непонятным как зависят протонпроводящие свойства твердого электролита от его состава и метода получения. Поэтому целью данной работы было исследование особенной протонного транспорта в композитных органо-неорганических электролитах на основе аммонийных солей ФВК и каликсарена.

Были приготовлены две серии электролитов: первая серия на основе  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  была приготовлена методом механического перемешивания исходных компонентов [3], для второй серии электролитов  $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  пропитывалась водным раствором каликсарена с последующей сушкой до полного высыхания. Полученные данные говорят как о наличии схожих свойств, так и о существенной разнице между двумя исследуемыми сериями электролитов (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Зависимость протонной проводимости электролитов от содержания в них каликсарена: приготовленных механическим перемешиванием (слева) и пропитыванием (справа).**

В докладе будет представлен анализ данных сканирующей электронной микроскопии, синхронного термического анализа, исследования влагосодержания, а также исследования протонпроводящих свойств в широком интервале температур от +70 до -70 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00566.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. E. Ukshe, L. Leonova // *Solid State Ionics*, 1996 V. 86-88. P. 1379-1384.
2. L. Leonova, L. Shmygleva, A. Ukshe et al. // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 230. P. 470-476.
3. Shmygleva L.V., Freyman V.M., Vinyukov A.A. et al. // *Solid State Ionics*. 2020. V. 353. P. 115378-11584.

УДК 544.654.2

Т.А. Гевел,  
С.И. Жук,  
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук  
(УрФУ, г. Екатеринбург)

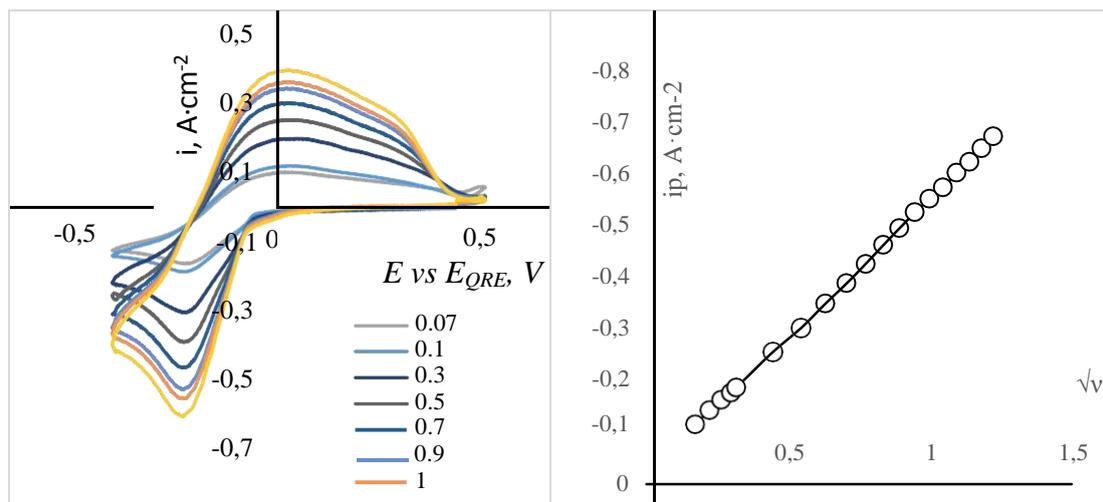
### ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

В последнее время набирает популярность развитие альтернативных источников энергии. Однако для ее развития необходимо наличие технологии дешевого и эффективного способа получения кремниевых материалов. На сегодняшний день промышленно реализованы газодиффузионные методы (Сименс-процесс) и методы, основанные на упорядоченной кристаллизации (метод Чохральского). Однако данные методы дорогостоящие и требовательные к чистоте исходных компонентов. Поэтому многие исследовательские группы стремятся получить высокочистый кремний электролизом расплавленных солей с кремнийсодержащими добавками (SiCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiO<sub>2</sub> и др.) [1-3].

Целью исследования является установление возможности получения кремниевых материалов из расплава KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, позволяющего сократить содержание химически агрессивных фторидные компоненты в своем составе.

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. Для определения параметров электроосаждения кремния предварительно исследовали кинетику его электровосстановления на стеклоуглероде из расплава (мол.%) 60KCl-40CsCl с добавкой до 0.18 мол.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 690°C. Исследования проводили при помощи циклической вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). Квазиэлектродом сравнения и противоэлектродом во всех экспериментах служил кремний.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы для системы KCl-CsCl (60-40 %моль), содержащей 0.18% моль. K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 690°C, характеризующие процесс осаждения/растворения кремния на поверхности стеклоуглерода. В катодной области вольтамперограмм в области потенциалов от -0.1 до -0.35 В наблюдается один катодный пик, соответствующий одностадийному процессу электровосстановления кремния.



**Рисунок 1 – Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве (мол.%) 60KCl-40CsCl с 0.18 мол.%  $K_2SiF_6$  при температуре 690°C и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1 В/с**

На основании уравнения Бержинса-Делахея [4] была построена диагностическая зависимость  $i_p \cdot v^{0.5}$ , представленная на рисунке 1. Ток пика линейно увеличивается с ростом корня скорости развертки потенциала, а величина отсекаемого отрезка по оси ординат не превышает 5% углового коэффициента функции, что указывает на протекание исследуемого процесса в условиях лимитирования доставкой электроактивного вещества к поверхности электрода. По уравнению Бержинса-Делахея был оценен коэффициент диффузии электроактивных кремнийсодержащих ионов к катоду, величина которого составила  $1.13 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Кремниевые материалы осаждали на стеклоуглеродном электроде в гальваностатическом режиме при плотностях тока 25-50  $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$ . Осаждение производили с растворимым анодом в течении 12 часов. Цвет полученных осадков бежевый, и с уменьшением плотностей тока наблюдался переход цвета от бежевого к охре. Полученный осадок плохо удерживается на поверхности электрода. Результаты электролизных испытаний представлены на рисунке 2.



А



Б

**Рисунок 2 – Кремний полученный электровостановлением из расплава  $\text{KCl-CsCl}$  с 0.18 мол.%  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $690^\circ\text{C}$  и разной катодной плотности тока: А –  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; Б –  $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .**

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Junli X. Electrodeposition of solar cell grade silicon in high temperature molten salts / X. Junli, G.M. Haarberg // High Temp. Mater.– 2013.– Vol. 32. – P. 97-105.
2. Kouji Y. Direct electrolytic reduction of solid  $\text{SiO}_2$  in molten  $\text{CaCl}_2$  for the production of solar grade silicon / Y. Kouji, N. Toshiyuki, H. Rika, H. Yukio // Electrochimica A.– 2007. – Vol. 53. – P. 106-110.
3. Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  / Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Грищенкова, В.А. Исаев // Расплавы. – 2016. – №5. – С. 441–454.
4. Электроаналитические методы. Теория и практика / Ред. Ф. Шольц. Пер. с англ. Под ред. В.Н. Майстренко. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 326 с.

УДК 666:546.41 185

Дорошенко А.Е., Крутько В.К.,  
Мусская О.Н., Кулак А.И.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**Введение.** В настоящее время в клинической практике широко используются синтетические биоматериалы для замены костной ткани на основе кальцийфосфатов (КФ), в частности гидроксиапатита (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , что связано с его сходством с минеральной компонентой костной ткани [1], биосовместимостью и биоактивностью. Брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является метастабильной в физиологических условиях КФ фазой [2], что позволяет его использовать в качестве матрицы для роста слоев ГА. Брушитное покрытие на имплантате значительно повышает его сродство к кости. Метод электрохимического осаждения позволяет получать однородные КФ покрытия на токопроводящих подложках при комнатной температуре [3]. Электрохимические реакции, протекающие на катоде, приводят к локальному повышению значения рН и последующему зарождению и росту КФ.

Электрохимический синтез КФ с использованием высокомолекулярных соединений является одним из способов регулирования их фазового состава, структуры и физико-химических свойств. Формирование структуры КФ происходит при взаимодействии ионов кальция с отрицательно заряженными функциональными группами высокомолекулярного соединения (гидроксильными, карбоксильными, сульфатными и др.). Такой механизм взаимодействия исходных компонентов в определенной мере подобен процессу биоминерализации при остеогенезе [4].

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из наиболее широко используемых полимеров в биомедицинской инженерии и фармацевтической технологии благодаря своей биосовместимости, способности образовывать сшитые структуры, а также простой структуре, которую можно легко адаптировать в зависимости от цели применения [5].

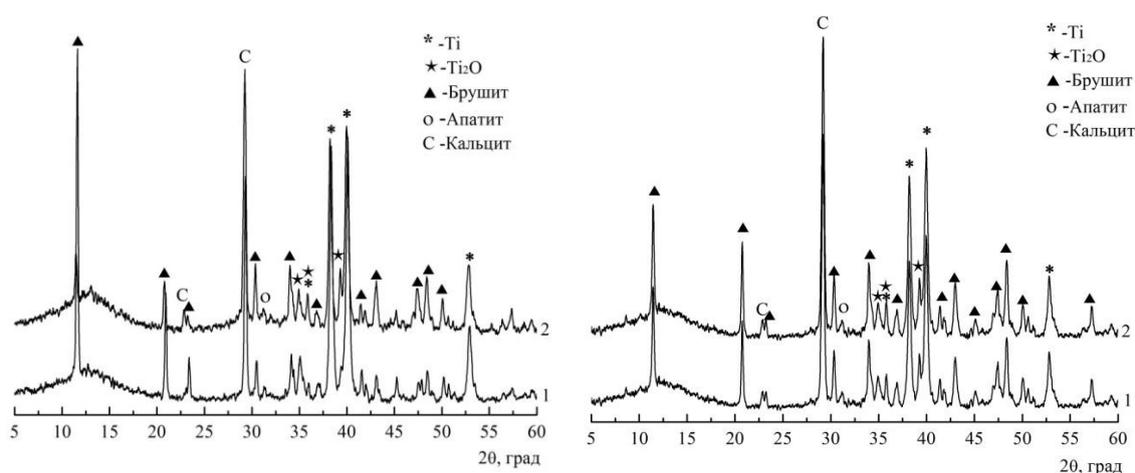
Целью данной работы являлось получение и исследование КФ покрытий, их состава и структуры поверхности в условиях электрохимического синтеза в присутствии ПВС.

**Экспериментальная часть.** Электрохимическое осаждение проводили в условиях постоянной плотности тока в электролите 0,776 М  $\text{CaCO}_3$  / 0,332 М  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (Carl Roth  $\geq 99\%$ , р.а.), при величине рН 5, комнатной температуре и постоянном перемешивании. Электроосаждение проводили с использованием системы электрофореза «CONSORT NV» (Бельгия) в электролитической ячейке с электролитом объемом 50 мл. В качестве анода и катода использовали титан (ВТ 1–0), который предварительно очищали механически и обезжировали этиловым спиртом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$  с использованием баз данных ICDD PDF-2.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия).

**Результаты и обсуждение.** Процесс электрохимического синтеза протекал интенсивно, сопровождался выделением большого количества газа и образованием значительного количества мелкодисперсного осадка в объеме электрохимической ячейки. На титане из электролита  $\text{CaCO}_3$  /  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  осаждались плотные и неоднородные покрытия. Осадок кроме не прореагировавшего карбоната кальция модификации кальцит содержал брушит и апатит.



а

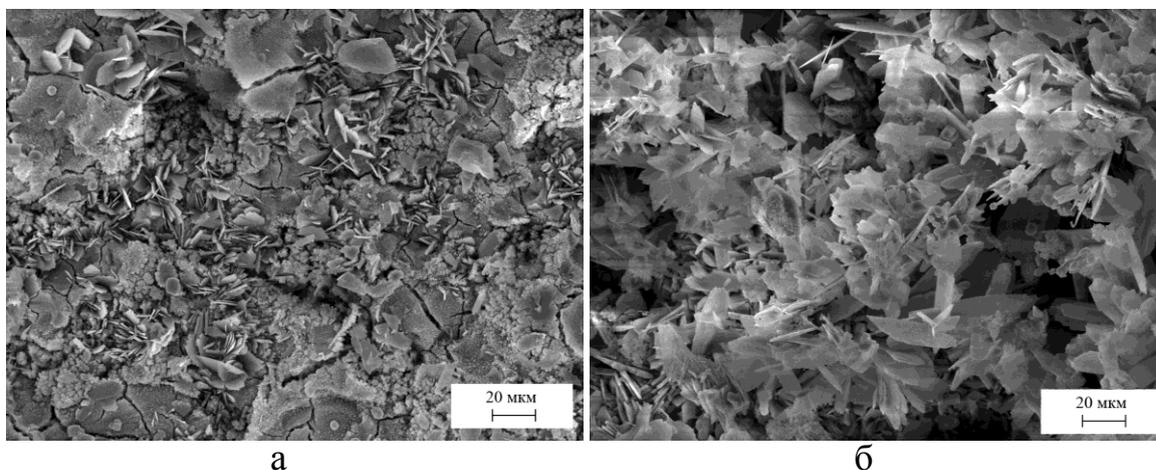
б

1– 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 2– 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;

**Рисунок 1 – Рентгендифрактограммы КФ покрытий, электроосажденных в течение 10 мин при различных плотностях тока без (а) и в среде 0,005% ПВС (б)**

Толщина и масса покрытий возрастала до 7 мг пропорционально увеличению плотности тока до  $30 \text{ мА/см}^2$  и времени осаждения до 20 мин. С увеличением времени осаждения КФ покрытие становится более неоднородным, его толщина и размер кристаллитов увеличиваются. Установлено, что КФ покрытия, полученные из электролита  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , помимо фазы брусита содержат карбонат кальция модификации кальцит и апатит (рисунок 1 а). Кроме того, на рентгендифрактограмме появляются пики оксида титана, что может свидетельствовать о частичном окислении титановой подложки. Введение 0,005–0,010% ПВС в электролит  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  не приводит к существенному изменению фазового состава КФ покрытия (рисунок 1 б). В присутствии ПВС процесс электроосаждения замедляется, количество непрореагировавшего карбоната кальция в покрытии увеличивалось, а брусита уменьшалось.

На СЭМ изображении КФ покрытия, электрохимически осажденного без ПВС видно (рисунок 2 а), что покрытие состоит из пластинчатых кристаллов брусита размером  $(2,6\text{--}3,0) \times (3,0\text{--}4,0) \text{ мкм}$ , ориентированных перпендикулярно титановой подложке, в которые внедрены конгломераты размером от 20 мкм и более аморфной фазы кальцита и апатита.



**Рисунок 2 – СЭМ изображения КФ покрытий, электроосажденных при  $40 \text{ мА/см}^2$  в течение 10 мин (а) и при  $20 \text{ мА/см}^2$  в течение 20 мин в среде 0,01% ПВС (б)**

Согласно СЭМ (рисунок 2 б) высокопористое покрытие, электрохимически осажденное в присутствии 0,01% ПВС, в основном состоит из рыхлых пластинчатых кристаллитов размером до 20 мкм, хаотично ориентированных относительно титановой подложки.

**Вывод.** Таким образом, в гальваностатическом режиме при  $20\text{--}40 \text{ мА/см}^2$  в течение  $10\text{--}20$  мин в электролите  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

при Ca/P=1,67 осаждаются композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, карбоната кальция модификации кальцит и апатита. Введение в такой электролит 0,005–0,010% ПВС приводит к разрыхлению поверхности покрытия.

Результаты работы имеют важное значение для развития как фундаментальных исследований, так и совершенствования технологических методов получения имплантатов, используемых для замены поврежденных костных тканей. Дальнейшие исследования в этой области позволят улучшить имеющийся метод электрохимического осаждения КФ покрытий на титане и повысить их адгезию к подложке.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Basu, S. Unravelling doped biphasic calcium phosphate: synthesis to application / S. Basu, B. Basu // *ACS Applied Bio Mater.* – 2019. – Vol. 12. – P. 5263–5297.
2. Ren D. Amelogenin affects brushite crystal morphology and promotes its phase transformation to monetite / D. Ren [et al.] // *Crystal Growth Design.* – 2016. – Vol. 9. – P. 4981–4990.
3. Kuo, M. C. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature / Kuo M. C., Yen S. K. // *Materials Science and Engineering: C.* – 2002. – Vol. 20. – P. 153–160.
4. Timofejeva, A. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine / A. Timofejeva, M. D'Este, D. Loca // *European Polymer Journal.* – 2017. – Vol. 95. – P. 547–565.
5. Крутько, В.К. Электрохимическое осаждение апатит-полимерных покрытий на поверхности титана / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская // *Межвуз. Сб. научн. трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».* Тверь. – 2015. – Вып. 7. – С. 322–328.

УДК 544.22+537.31/.32

Я.Ю. Журавлева, магистрант  
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Nd}(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными высокоэффективными (КПД  $\approx 60\text{--}80\%$ ) промышленными и бытовыми устройствами, преобразующими химическую энергию топлива в электрическую.

В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ в последнее время рассматриваются двойные кислороддефицитные перовскитоподобные оксиды  $\text{LnBa}(\text{Me}',\text{Me}'',\text{Me}''')_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln – редкоземельный элемент,  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$ ,  $\text{Me}'''$  – Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Функциональные характеристики этих материалов можно улучшить путем замещения катионов в их структуре, поэтому исследование влияния частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция и ионов кобальта ионами меди в структуре слоистого феррокобальтита неодима-бария  $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  является актуальной задачей, имеющей важное научное и практическое значение, при этом такие материалы также могут использоваться для разработки химических сенсоров газов, катализаторов окисления углеводородов, высокотемпературных термоэлектриков [1, 2].

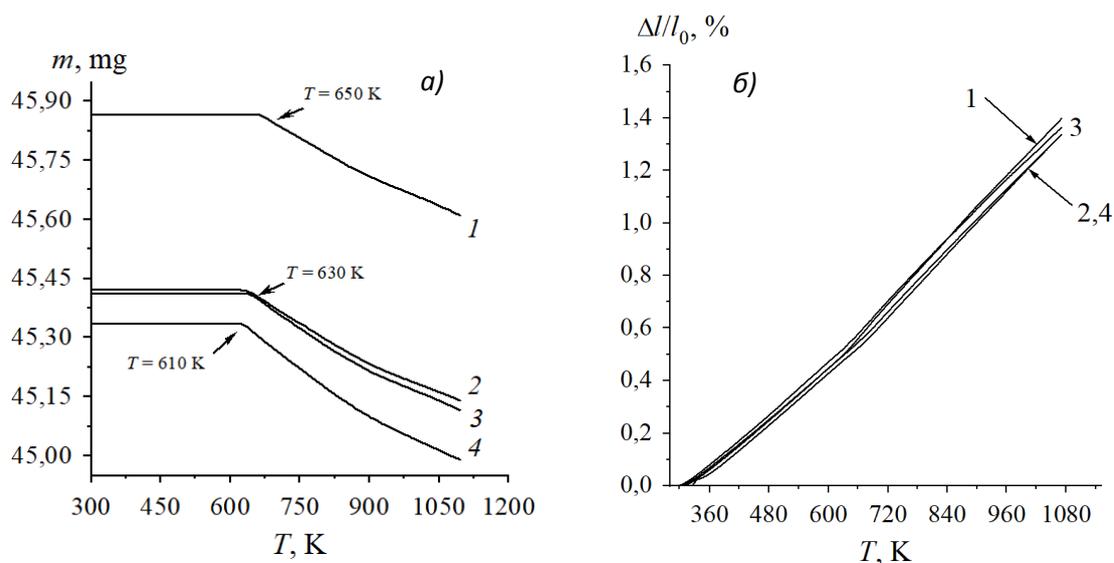
Целью настоящей работы являлось получение твердых растворов на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария с частичным замещением бария на стронций. Синтез образцов состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$ ) осуществляли керамическим методом из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{BaCO}_3$  (ч.),  $\text{SrCO}_3$  (ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{CuO}$  (ч.д.а.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), которые смешивали в стехиометрических соотношениях, прессовали и отжигали 40 ч. при температуре 1173 К. Спекание образцов осуществляли в интервале температур 1223–1273 К в течение 9 ч. [3].

Идентификация образцов методами рентгенофазового анализа (Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье спектрометр NEXUS E.S.P.) показала, что образцы являются однофазными и обладают тетрагональной структурой (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ). Параметры элементарной ячейки

изменялись в пределах  $a = 3,903 - 3,914 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,707 - 7,715 \text{ \AA}$ , несколько уменьшаясь с ростом  $x$ . На ИК-спектрах твердых растворов наблюдается смещение полос валентных колебаний связи металл–кислород в сторону больших частот, что свидетельствует об увеличении энергии связи и согласуется с уменьшением параметров кристаллической решетки. Значения открытой пористости образцов ( $P_{\text{откр}}$ ), определенной по водопоглощению, составили 10,4% ( $x = 0,02$ ), 8,4% ( $x = 0,05$ ), 11,5% ( $x = 0,1$ ) и 20,6% ( $x = 0,2$ ).

Исследование термической стабильности образцов производилось на воздухе (300–1100 К, 5°С/мин, термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). Результаты показали, что, начиная с температур 610–650 К до 1070 К (рисунок 1) происходит незначительное уменьшение массы образцов в пределах 0,25–0,75%, связанное с выделением из образцов в окружающую среду слабосвязанного кислорода.

Исследование теплового расширения проводилось на воздухе по методике [4]. На зависимости  $\Delta l/l_0 = f(T)$  наблюдается излом (рисунок 1), характеризующийся изменением КЛТР от  $\approx 1,6 \times 10^{-5}$  до величины  $\approx 2,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что обусловлено возрастанием роли вклада химического расширения при температурах выше 650 К, связанного с выделением из образцов слабосвязанного кислорода. КЛТР образцов в низкотемпературном ( $\alpha_{LT}$ ) и высокотемпературном ( $\alpha_{HT}$ ) интервалах приведены в таблице 1. При оценке величин КЛТР видно, что замещение бария на стронций до 20 масс. % мало влияет на величину КЛТР полученных твердых растворов.



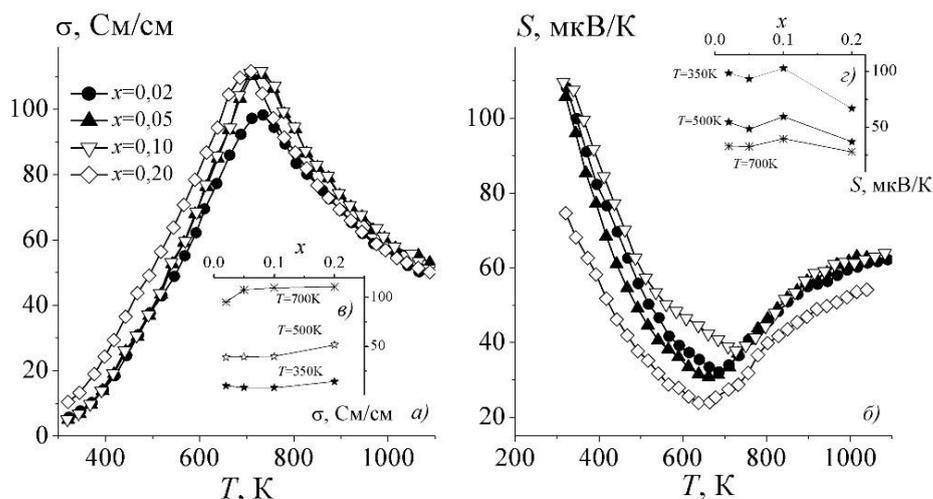
**Рисунок 1 – Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения керамики (б) состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+x}$ ,  $x = 0,02$  (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4)**

Удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС керамики определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [5]. Электропроводность образцов при невысоких температурах носила полупроводниковый, а при повышенных – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 710–735 К (рисунок 2), при этом с ростом степени замещения бария стронцием наблюдался рост удельной электропроводности образцов.

**Таблица 1 – Энергетические характеристики процессов электропереноса ( $E$ ), ( $E_S$ ), ( $E_m$ ) в твердых растворах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  и величины их КЛТР**

$x$	$E_\sigma$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ	$\sigma_{1100}$ , См/см	$S_{1100}$ , мкВ/К	$10^5 \times \alpha_{LT}$ , К <sup>-1</sup>	$10^5 \times \alpha_{HT}$ , К <sup>-1</sup>
0,02	0,190	0,047	0,143	56,2	59,8	1,58	1,93
0,05	0,203	0,044	0,159	59,3	62,1	1,63	2,00
0,10	0,200	0,054	0,146	59,3	61,4	1,66	1,91
0,20	0,167	0,038	0,129	56,2	52,9	1,64	2,04

Коэффициент термо-ЭДС образцов, определяемый относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным, следовательно, исследованные производные слоистого феррокобальтита неодима-бария являются проводниками  $p$ -типа. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для всех образцов проходила через минимум вблизи 650–750 К, температуры которых смещались в сторону меньших значений с ростом содержания стронция в образцах.



**Рисунок 2 – Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$**

Величины кажущейся энергии активации проводимости ( $E_\sigma$ ), и энергии активации носителей заряда ( $E_S$ ) найденные из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  составили 0,167–0,203 эВ и 0,038–0,054 эВ соответственно (таблица 1). Величины энергии активации миграции носителей заряда, рассчитанные как  $E_m = E_\sigma - E_S$ , были близки и изменялись в пределах 0,129–0,159 эВ.

Подводя итоги, можно заключить, что синтезированные и исследованные в настоящей работе керамические образцы твердых растворов двойных кислороддефицитных слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  характеризуются высокими значениями электропроводности и содержат в своей структуре слабосвязанный кислород, которым они могут легко обмениваться с окружающей средой при повышенных температурах, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для среднетемпературных ТОТЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A.I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications // in: Advances in Chemistry Research. V. 5. Ed. by J.C. Taylor. – Nova Science Publishers, New York. 2010. – P. 59–105.
2. Е.А. Чижова и [др]. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе  $\text{YBaCuFeO}_5$  / Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, Г.С. Петров, Л.А. Башкиров, О.В. Шваро, С.Л. Радюн // Мат. Межд. научно-технич. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», 26–28 ноября 2003 г., Минск. – Минск, БГТУ. – С. 311–313.
3. Журавлева Я. Ю. Структура и свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.20$ ) // Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс]: материалы XXIX междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 22–23 апр. 2021 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. – Гродно: ГрГУ. – 2021. – С. 45–47.
4. Preparation and characterization of  $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  solid solutions / Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I. // Chimica Techno Acta. – 2017. – Т. 4. – № 4. – P. 210–217.
5. Клындюк, А.И. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{NdMnO}_3$  / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 3. – С. 322–327.

УДК 620.197.6

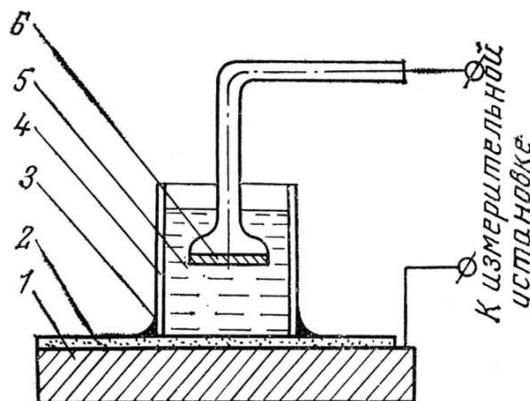
И. С. Макеева, Д. Ю. Смилянец  
Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна,  
Украина

## **ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ЕМКОСТНО-ОМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Для оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий существует ряд электрохимических методов [1-4]. Такие методы относятся к ускоренным методам определения коррозионной стойкости материалов в различных средах, так как для их реализации требуются сравнительно короткие промежутки времени. К электрохимическим методам оценки коррозии относят: измерения электродных потенциалов, снятие поляризационных кривых гальваностатическим или потенциостатическим методом, определение поляризационного сопротивления [5]. Наибольшее распространение получил емкостно-омический метод, который заключается в измерении емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите, изменяющихся под воздействием коррозионной среды.

За критерий оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий в этом методе принято изменение частотной зависимости емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите. Измерения проводили для двух окрашенных стальных образцов в виде пластин. Применяли стеклянные полые трубки диаметром 15 мм и высотой 25 мм, наклеиваемые на образец. В качестве измерительной установки применяли высокоточный измеритель параметров LCR с двойным дисплеем (модель: DE-500), который позволяет измерять индуктивность, емкость, сопротивление и вторичные параметры (тангенс угла потерь, добротность, угол сдвига фаз, эквивалентное/параллельное сопротивление). Ячейка схематически представлена на рис. 1.

В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Вспомогательный электрод опускали в электролит (3% раствор NaCl). При этом электрод не касался окрашенной поверхности. К измерительной установке подключались двумя контактами: вспомогательным электродом и участком образца с удаленным покрытием. Перед измерениями система выдерживалась в течении одного часа. Показания емкости и сопротивления снимали в начальный момент и после испытаний. Продолжительность испытаний установили 10 суток, ранее чем появились видимые изменения покрытия.



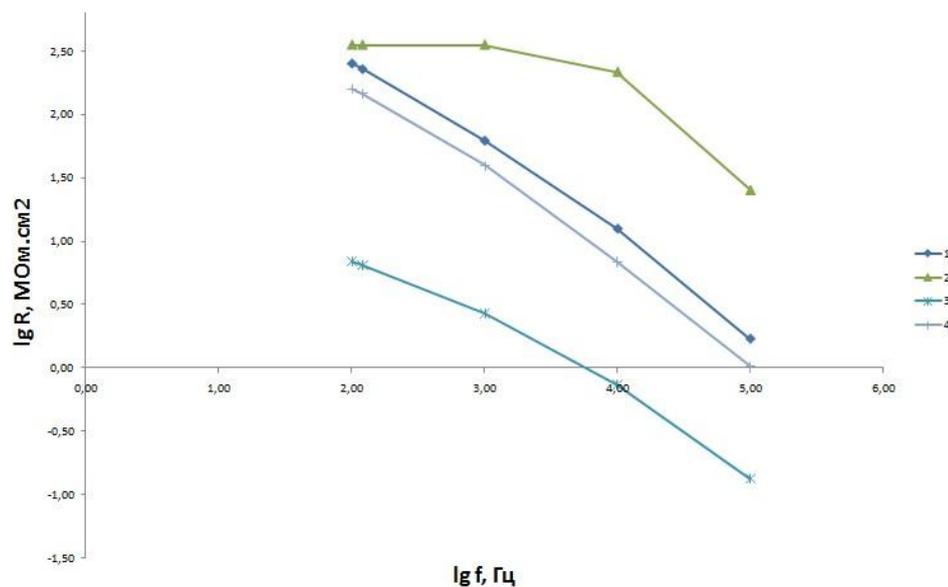
**Рисунок 1. – Электрохимическая ячейка для измерения емкости и сопротивления металла с лакокрасочным покрытием:**

1-металл; 2-покрытие; 3-уплотнительная замазка; 4-стеклянный стакан; 5-электролит; 6-вспомогательный электрод.

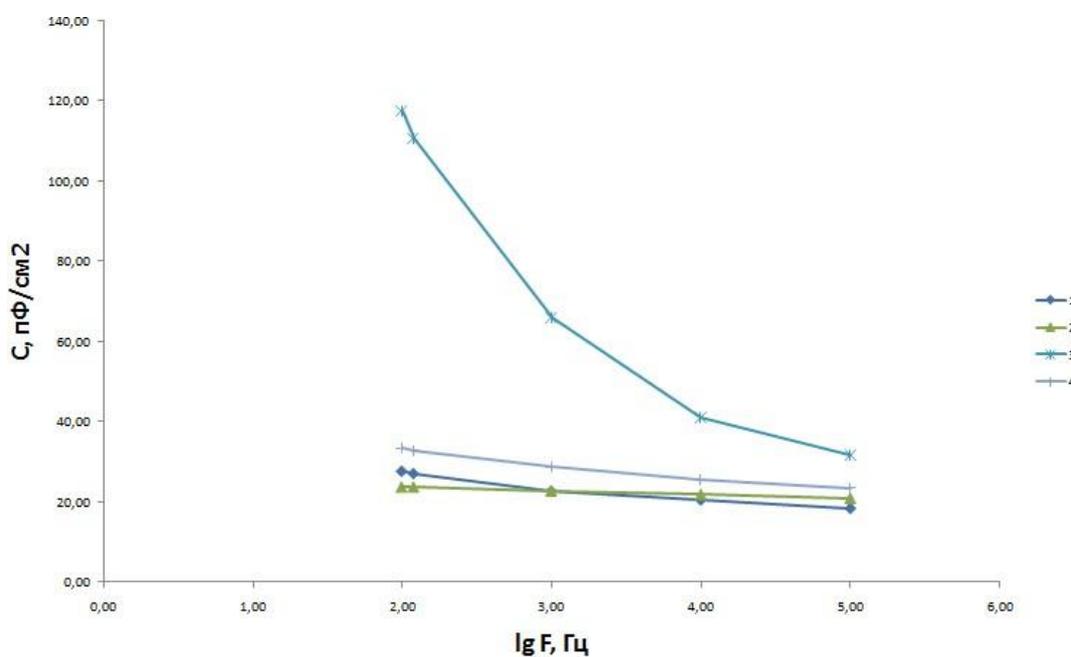
Металл с покрытием при погружении в электролит описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно. Иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой - лакокрасочное покрытие.

По мере увеличения разрушений покрытия и появления участков с прямой проводимостью электролит достигает поверхности металла, и измеряемая емкость будет определяться суммой электрической и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты, а электрохимическая емкость сильно зависит от частоты и возрастает по величине под воздействием электролита. Сопротивление зависит от частоты переменного тока в том случае, когда покрытие обладает высокими изоляционными свойствами, что характерно для начального момента воздействия электролита на лакокрасочное покрытие и для покрытий с высокими защитными свойствами. Для покрытий с низкими защитными свойствами характерно отсутствие или малая зависимость сопротивления от частоты.

Таким образом, защитную способность покрытий оценивали по характеру зависимости составляющих импеданса от частоты переменного тока, графически представляемой в координатах  $\lg R - \lg f$ ,  $C - \lg f$  (рис. 2 и 3). Для сопоставимости получаемых результатов измеренные значения сопротивления и емкости относили к единице поверхности.



**Рисунок 2 – Зависимость сопротивления покрытий (R) от частоты (f) переменного тока: 1 - для первого образца в начальный момент; 2 - для второго образца в начальный момент; 3 - для первого образца после испытаний; 4 - для второго образца после испытаний**



**Рисунок 3 – Зависимость емкости (C) покрытия от частоты (f) переменного тока: 1 - для первого образца в начальный момент; 2 - для второго образца в начальный момент; 3 - для первого образца после испытаний; 4 - для второго образца после испытаний**

Как видно из рисунков 2 и 3, покрытие первого образца обладает слабыми защитными свойствами. У этой системы сопротивление после испытаний снизилось более чем в два раза, а емкость, включающая в себя электрохимическую составляющую, резко возросла по величине и сильно зависит от частоты.

Для покрытия второго образца после испытаний исчезает площадка на зависимости сопротивления от частоты переменного тока. Емкость покрытия второго образца мало изменяется под влиянием коррозионной среды, следовательно, это покрытие является более стойким.

#### **Вывод:**

Емкостно-омический метод оценки защитной способности покрытий возможно применять для успешной борьбы с коррозией в современном производстве. Такой метод учитывает состав и свойства коррозионной среды, не вызывает изменение механизма коррозионного процесса и позволяет получить в возможно более короткий срок результаты оценки коррозионного поведения материалов в условиях эксплуатации. Преимуществом этого метода оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий является то, что он позволяет получить объективные данные о защитных свойствах покрытий и их изменении под влиянием коррозионной среды задолго до появления видимых коррозионных поражений.

#### **Список литературы**

1. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии.- М.: ФИЗМФТЛИТ, 2002. -336 с.
2. Корякина М. И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. -М.: Химия, 1988. -265 с.
3. Методы анализа лакокрасочных материалов: справочное пособие.- М.: Химия, 2003.
4. Тимофеев Ю. А. Контроль характеристик защитных покрытий. - Пенза: Из-во Пензенского государственного университета, 1999.-94 с.
5. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987, 224 с .

УДК 677.017

И.А. Ляшок, Е.В. Ищенко  
КНУТД, г. Киев

### **ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ**

Современные перевязочные средства должны иметь комплекс характеристик: фиксирующие и защитные функции для закрытия поврежденной поверхности, удержание лекарственного препарата, обладать определенными фармакологическими, физико-химическими, биофармацевтическими и потребительскими свойствами. Оправданно популярным есть применение в современных перевязочных материалах, препаратов на основе субстанций природного происхождения, как эффективных и безопасных средств для лечения раневых повреждений и ожогов [1].

Необходимость расширения ассортимента перевязочных материалов, обуславливает актуальность исследований в области получения нетканых волокнистых материалов методом электроформования с применением экстрактов лекарственных растений. Такие материалы обладают противовоспалительным и ранозаживляющим свойствами, что позволяет их использовать в косметологии и медицине. Это открывает перспективы получения биосовместимых материалов, которые имеют полезные свойства экстрактов лекарственных растений.

Известно, что экстракт подорожника используют при создании пластырей и салфеток для лечения ран с комплексными свойствами, обусловленными наличием биологически активных веществ, спектр местного воздействия которых включает антибактериальное, спазмолитическое и обезболивающее действие. Также, давно известными, являются противомикробные свойства зверобоя, способствующие регенерации тканей. Также хорошо выраженными противовоспалительными, кровоостанавливающими и ранозаживляющими свойствами обладает чабрец и тысячелистник [2]. Целью данной работы есть получение ультраволокнистых материалов на основе экстрактов зверобоя, подорожника, тысячелистника и чабреца. Для производства нетканых перевязочных материалов использовали метод электроформования, что дает возможность получить материал с большой удельной поверхностью и воздухопроницаемостью [3]. На основе экстрактов лекарственных растений, изготавливались растворы с концентрацией ПВС – 10 % от

массы раствора. Электроформование проводилось на лабораторной установке капиллярного типа с напряжением электрического поля 30 кВ, расстояние между электродами 14-19 см и диаметром капилляра 0.6 мм. Результаты исследования растворов ПВС на основе экстрактов подорожника, тысячелистника, чабреца и зверобоя были исследованы на электропроводность и стабильность процесса электроформования приведены в таблице.

**Таблица – Исследование процесса электроформования композиций ПВС на основе растительных экстрактов**

№ п/п	Растительный экстракт	Процесс электроформования	Относительная вязкость	Напряженность поля расчётная, кВ/см
1	Подорожник	±	38,55	5,531
2	Тысячелистник	+	38,06	3,894
3	Чабрец	+	79,12	4,097
4	Зверобой	±	284,08	9,632

«±» - *формирование нестабильное*; «+» - *формирование стабильное*.

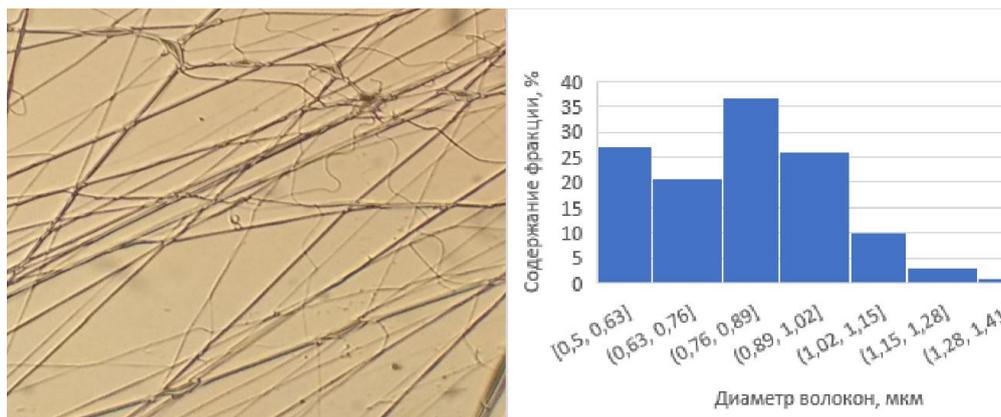
По результатам исследований установили, что стабильное электроформование происходит для образцов растворов ПВС на основе тысячелистника и чабреца, а нестабильное, но с образованием волокнистого покрова - для образцов с подорожником и зверобоем.

Чем ниже относительная вязкость формирующего раствора, тем стабильнее происходит процесс электроформования, при снижении коэффициента поверхностного натяжения раствора, можно уменьшить величину электрической напряженности на капилляре.

Учитывая влияние основных технологических параметров и свойств формирующего раствора на способность к электроформованию установлено, что при напряженности электрического поля больше  $\approx 4$  кВ/см происходит вытягивание струи и волокнообразования. Наибольшую относительную вязкость имеют 10% растворы ПВС на основе экстракта зверобоя 284,08.

Проведено морфологическое исследование материалов с применением поляризационного микроскопа марки Violam S-11. Морфологический анализ проводили методом анализа полученных цифровых изображений в программном пакете ImageJ [4] с последующей статистической обработкой и графическим анализом полученных данных в пакете Statistica [5].

Как пример, на рисунке показана микрофотография волокнистого нетканого материала, полученного из полимерных композиций ПВС на основе экстракта тысячелистника.



**Рисунок – Микрофотографии и статистическое распределение диаметров волокон материалов полученных методом электроформования из композиций ПВС на основе экстракта тысячелистника**

Анализ статистических данных показал, что диаметр волокон варьируется от 0,5 до 1,3 мкм в среднем для всех смесей. Для волокон, полученных методом электроформования из композиций ПВС на основе экстракта подорожника 57% составляют диаметры от 0,7 до 0,9 мкм, на экстракте тысячелистника - 28% диаметром 0,5 - 0,6 мкм, и 38% от 0,76 до 1,02 мкм. Диаметры волокон на основе чабреца 64% составляют 0,6 - 0,9 мкм, а для зверобоя 68% от 0,7 до 0,9 мкм.

Волокна полученные из композиций ПВС на основе экстрактов подорожника, тысячелистника, чабреца, зверобоя имеют диаметры, которые входят в диапазон ультратонких.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Snyder D, Sullivan N, Margolis D, et al. Skin Substitutes for Treating Chronic Wounds [Internet]. Rockville (MD): Agency for Healthcare Research and Quality (US); 2020 Feb 2. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK554220/>
2. Аннамухаммедова О.О. Лікарські рослини в таблицях та схемах: Навчальний посібник./О.О. Аннамухаммедова, А. О. Аннамухаммедов. - Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2016 - 187 с.
3. Іщенко О.В. Отримання полімерних біосумісних волокон методом електроформування / О.В. Іщенко, В. П. Плаван, О. В. Ковальчук, І. О. Ляшок, В. І. Власенко // Технологический аудит и резервы производства. - 2016. - № 4(4). - С. 22-26.
4. Pérez, José María Mateos, and Javier Pascau. Image processing with ImageJ. Packt Publishing Ltd, 2013.
5. Hill, Thomas, Paweł Lewicki, and Paweł Lewicki. Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining. StatSoft, Inc., 2006.

УДК 665.654+537.31/.32

Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук,  
Р.С. Латыпов, студ.  
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук,  
С.В. Шевченко, ст. преп., канд. хим. наук,  
БГТУ, г. Минск

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА БАЗЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ МЕДИ И ЕЕ ГЕМИОКСИДА

В связи с тем, что слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , характеризующийся высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, а также устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах, рассматривается как перспективная основа для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков, проблема поиска способов улучшения его термоэлектрических характеристик (фактора мощности, показателя термоэлектрической добротности) является актуальной. Функциональные характеристики этого сложного оксида могут быть улучшены использованием специальных «мягких» методик синтеза [1], частичным замещением ионов кальция или кобальта ионами других металлов [2], применением специальных методик спекания (спекание под давлением [3], в электрической дуге и т.д.), а также путем введения в керамику частиц металлов [4] или их оксидов. Интересным представляется изучение влияния сочетания введения частиц *d*-металлов и их оксидов с двухстадийной методикой спекания на термоэлектрические свойства образующихся композитов.

Целью настоящей работы являлась попытка повышения термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  за счет получения более плотных образцов спеканием в условиях перитектоидного распада, а также за счет введения в нее частиц металлической меди и ее гемииоксида ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксида кобальта (II, III) и карбоната кальция на воздухе при температуре 1073 К в течение 12 часов был синтезирован слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Затем к готовому кобальтиту кальция добавляли 3, 6, 9 мас. % порошка металлической меди или оксида меди (I). После помола и прессования образцы спекали на воздухе при

температурах 1173 в течение 24 ч; 1273 К, 1373 К или 1473 К в течение 6 ч. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [5] фазового состава керамики после спекания при температурах выше температуры перитектоидного распада (1199 К [5]) ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч. Образцы, содержавшие 9 мас.% Cu, при температуре 1473 К получить не удалось, поскольку их температура плавления оказалась ниже температуры отжига.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK $\alpha$ -излучение)). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{каж}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Изучение электротранспортных свойств (удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ )) проводили на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [2]. Величину фактора мощности ( $P$ ) керамики вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

На дифрактограммах композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мол.% Cu (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK $\alpha$ -излучение) наблюдались отчетливые рефлексы фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и слабовыраженные рефлексы примесных фаз, принадлежащих, вероятнее всего, меди и ее оксидам, образовавшимся в результате окислительного отжига образцов. Кажущаяся плотность керамики ( $\rho_{\text{каж}}$ ), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 2,99–4,52 г/см $^3$ , в целом, увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и температуры спекания (за исключением образцов, отожженных при 1473 К, для которых кажущаяся плотность была на уровне низкоплотной керамики, спеченной при 1173 К). Введение оксида меди в керамику не привело к снижению пористости образцов (кажущаяся плотность композиционной керамики с добавкой оксида меди ( $I$ ) варьировалась в пределах 2,99–3,67 г/см $^3$ ).

Удельная электропроводность композитов с добавкой металлической меди, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная перпендикулярно оси прессования ( $\sigma_{\perp}$ ), была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования ( $\sigma_{\parallel}$ ). Это связано с текстурированием образцов, выраженном в ориентации «чешуек» слоистого кобальтита кальция преимущественно перпендикулярно оси прессования. Интересно, что для керамики, спеченной при 1373К, наоборот, электропроводность  $\sigma_{\parallel}$  оказалась выше, чем  $\sigma_{\perp}$ . Величина энергии активации электропроводности, найденная из линейных зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , для всех образцов была ниже в направлении,

перпендикулярном оси прессования. Это свидетельствует о том, что перенос заряда вдоль слоев  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  связан с меньшими энергетическими затруднениями, чем поперек этих слоев.

Наибольшие значения удельной электропроводности наблюдались для керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$ , спеченной при 1273 К ( $\sigma_{\perp,1050} = 80,8 \text{ См/см}$ ), а наименьшие – для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$ , спеченной при 1273 К ( $\sigma_{\perp,1050} = 9,26 \text{ См/см}$ ). Удельная электропроводность керамики, содержащей 9 мас.% оксида меди (I), при 1050 К варьировалась в пределах 18,4–39,1 См/см.

Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) во всем изученном интервале температур для всех образцов был положительным, т.е. изученные материалы являлись полупроводниками  $p$ -типа. Значения коэффициента термо-ЭДС при 1050 К менялись в пределах 161–221 мкВ/К. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при температуре 1373 К, а наименьшее – для керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9 \text{ мас.}\% \text{ Cu}_2\text{O}$ , спеченной при 1473 К.

Наибольшее значение фактора мощности наблюдали для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$ , спеченного при 1273 К, в направлении, перпендикулярном оси прессования, он составил 323 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) при 1050 К, что более чем в 3 раза превышает фактор мощности керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой обычным твердофазным способом, и несколько уступает таковому для композита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 2 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$ , полученного методом горячего прессования [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мацукевич, И.В. Получение слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  растворными методами и его свойства / И.В. Мацукевич, А.И. Клындюк // Укр. хим. журнал. – 2013. – Т. 79. – Т 12. – С. 104–110.
2. Клындюк, А.И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $M - \text{Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$ ) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.
3. Термоэлектрические свойства фазово-неодородной керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученной методом горячего прессования / А.И. Клындюк [и др.] // Журн. прикл. хим.– 2020.– Т. 93, № 8.– С.1091–1097.
4. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А.И. Клындюк [и др.] // Неорган. матер.– 2020.– Т. 56, № 11.– С. 1263–1270.
5. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.

УДК 541.64, 544.023.522

Е.П. Криничная<sup>1</sup>, О.П. Иванова<sup>1</sup>,  
А.В. Кривандин<sup>1</sup>, С.А. Завьялов<sup>2</sup>,  
Т.С. Журавлева<sup>1</sup>,

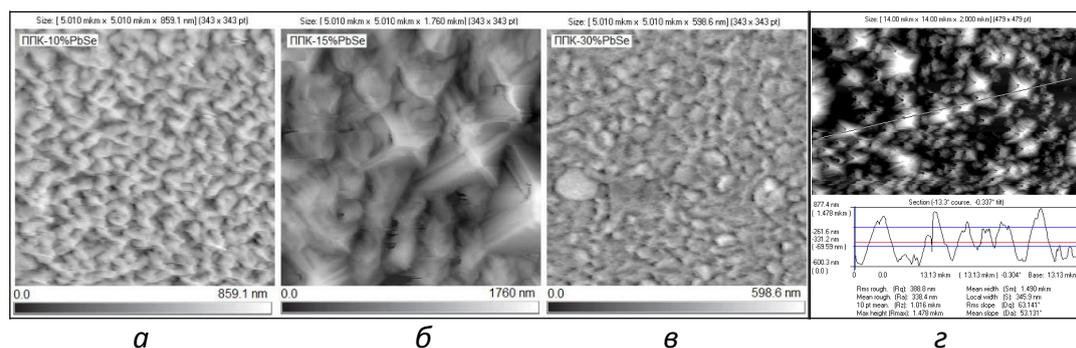
<sup>1</sup> ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва,  
<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Москва

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ PbSe НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Интерес к наноструктурированным материалам на основе полимерных матриц из полипараксилилена определяется возможностями их практического применения в сенсорах, катализаторах, солнечных батареях и др. Одним из наиболее перспективных методов получения одномерных наносистем – тонких пленочных покрытий высокой чистоты с регулируемой структурой и функциональными свойствами является твердофазный криохимический синтез [1].

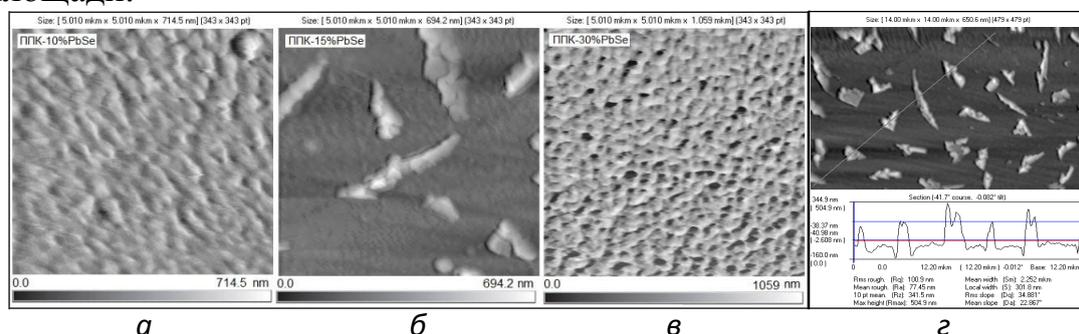
Наноструктурированные композиционные пленки (толщиной ~0.5 мкм) поли-*n*-ксилилен – селенид свинца (ППК–PbSe) с концентрацией наночастиц PbSe ( $C \approx 10 \div 50\%$ ), были получены совместным осаждением в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и паров частиц наполнителя PbSe на охлаждаемые (77 К) жидким азотом подложки ситаллового стекла и монокристаллического кремния с последующей полимеризацией соконденсата при разогреве до комнатной температуры. Концентрации наночастиц PbSe указаны в объемных процентах. С увеличением количества диспергированных наночастиц PbSe от 10% до 50% в объеме полимера цвет полученных нанокompозитных пленок менялся от оранжевого до темно-коричневого. Для сравнения этим же методом были получены пленки PbSe и ППК.

Морфологические особенности и структура поверхности модифицированных наночастицами PbSe пленок ППК были исследованы методом сканирующей атомно-силовой микроскопии и методом рентгеновской дифракции. Для анализа морфологии, включая двух- и трехмерные характеристики поверхности, использовали микроскоп (СММ-2000, Россия) и специальное программное обеспечение Scan Master. Увеличение процентного содержания диспергированных наночастиц PbSe до 15% в матрице полимера сопровождается заметным изменением размеров и формы элементов надмолекулярной структуры поверхности (рисунок 1,2).



**Рисунок 1 – АСМ-изображения рельефа поверхности нанокompозитных пленок, полученных криохимическим методом на подложках из ситалла: *a* – ППК–10%PbSe; *б* – ППК–15%PbSe; *в* – ППК–30%PbSe; *г* – приведен профиль сечения рельефа поверхности для ППК–15%PbSe. Область сканирования: *a*, *б* и *в* –  $5 \times 5$  мкм.**

На АСМ–изображении поверхности ППК–PbSe пленки, сконденсированной на подложке из ситалла (рисунок 1), наблюдается упорядочение структуры приповерхностного активного слоя с образованием периодического рельефа в виде заостренных «пирамид», которые равномерно распределены по всей исследуемой площади.



**Рисунок 2 – АСМ-изображения рельефа поверхности нанокompозитных пленок, полученных методом криохимическим методом на кремниевых подложках: *a* – ППК–10%PbSe; *б* – ППК–15%PbSe; *в* – ППК–30%PbSe; *г* – приведен профиль сечения рельефа поверхности для ППК–15%PbSe. Область сканирования: *a*, *б* и *в* –  $5 \times 5$  мкм.**

Важно отметить, что для ППК–PbSe пленки, с той же концентрацией наночастиц PbSe, но полученной на кремниевой подложке, на АСМ-изображении (рисунок 2) отчетливо видны локально упорядоченные, структурные элементы разной формы и разных размеров, распределенные на поверхности уже сформированного слоя и находящиеся на некотором расстоянии друг

от друга.

Следовательно, материал подложки, на поверхности которой при разогреве соконденсата одновременно происходят полимеризация *n*-ксилилена с образованием полимера ППК и формирование наночастиц PbSe с последующей их стабилизацией в полимерной матрице, оказывает «организующее» влияние на структурные параметры поверхности нанокompозитных покрытий ППК–PbSe.

С помощью программы Scan Master определены размерные характеристики элементов наноструктур, их форма, построены гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам, получены интегральные кривые гранулометрического состава и вычислены количественные значения среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок. Результаты количественного анализа шероховатости поверхности полимерных пленок ППК–PbSe показали, что формирование наиболее гладкой и однородной поверхности нанокompозитов ППК–PbSe на поверхности подложек происходит при концентрациях PbSe, равной 20 %.

Рентгенодифракционные исследования нанокompозитных плёнок ППК–PbSe проводились на рентгеновском дифрактометре HZG4 по рентгенооптической схеме Брэгга-Брентано (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Во всех исследованных пленках дифракционный пик PbSe ( $2\theta=28.6^\circ$ ) имеет большую ширину, что указывает на присутствие в пленках ППК–PbSe очень мелкодисперсных кристаллических включений PbSe, или низкоупорядоченных (аморфных) образований. Оценка среднего размера таких включений дает значения  $1.5\div 2$  нм.

На основании полученных результатов, показано, что введение модифицирующих добавок PbSe различной концентрации в процессе синтеза позволяет добиться их равномерного распределения в поли-*n*-ксилиеновой матрице и синтезировать качественные, с хорошей адгезией, пленочные покрытия высокой чистоты с регулируемой структурой и функциональными свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304) и поддержана РФФИ (грант №18-03-00582).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. ГПП синтез поли-*n*-ксилилен -металл (полупроводник) нанокompозиционных материалов для химических сенсоров // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58–70.  
УДК 621.355.9

Сидоров И.А., Жилинский В.В.  
Белорусский государственный технологический университет

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТАТА-ТИТАНАТА НАТРИЯ КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

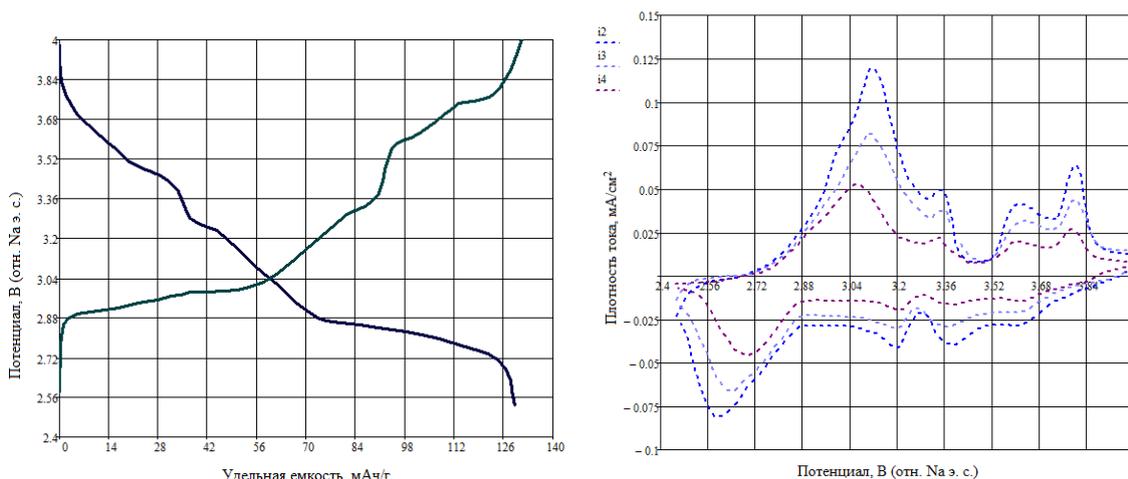
В последнее время все активнее обсуждается состояние исследований в области натрий-ионных аккумуляторов. Это связано тем, что запасы литиевого сырья ограничены – необходима его замена. По предварительным прогнозам, текущих запасов хватит лишь на ближайшие 150 лет. Натрий-ионная система по своей архитектуре аналогична литий-ионной, обладает высокой удельной энергией, но на сегодняшний момент не существует электродных материалов, которые удовлетворяли бы своими энергетическими и ресурсными характеристиками. Исследуются слоистые, шпинельные катодные материалы, катодные материалы со структурой NASICON.

На сегодняшний момент наибольший интерес исследователей к слоистым оксидам (марганца, кобальта, никеля) обуславливается их высокой удельной энергоемкостью. Кобальтат-титанат натрия  $\text{Na}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$  был синтезирован путем твердофазной реакции в муфельной печи на воздухе из стехиометрического количества диоксида титана, оксида кобальта и карбоната натрия по реакции:



После синтеза прессованный образец помещался в шаровую мельницу и перемалывался в среде этилацетата в течение 5 часов. После помола в пастоподобную массу добавлялся терморасширенный графит - так получалась активная масса.

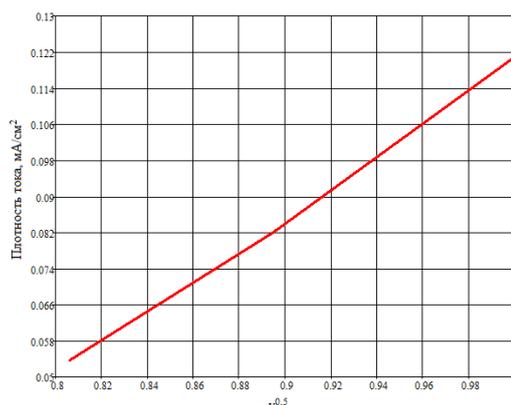
Электрохимическим испытаниям титанат-кобальтат натрия подвергался в тefлоновой ячейке, которая собиралась в перчаточном боксе с защитной атмосферой. На рисунке 1а представлена разрядная и зарядная кривая 3 цикла при нормированном токе разряда 0,2С, а на рисунке 1б циклические вольтамперограммы при скоростях развертки потенциала 1, 0,8, 0,65 мВ/с.



**Рисунок 1а. – Разрядная и зарядная кривая титаната-кобальтата натрия; 1б.- ЦВА при скоростях развертки потенциала 1; 0,8; 0,65 мВ/с.**

Из разрядной/зарядной кривой и ЦВА видно, что в процессе циклирования образец претерпевает множественные фазовые переходы, а анодные пики при потенциалах положительнее 3,52 В. (отн. На э. с.) имеют лишь незначительную обратимость.

При помощи уравнения Рэндлса-Шевчика можно численно определить коэффициент диффузии натрия в твердой фазе. На рисунке 2 представлена зависимость плотности тока анодных пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала.



**Рисунок 2 – Зависимость плотности тока анодных пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала**

Из тангенса угла наклона прямой был вычислен коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе при процессе заряда катодного материала. Коэффициент диффузии натрия в твердой фазе составил  $5,87 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

При внедрении ионов натрия в матрицу положительного электрода (катодный процесс) коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе составил  $1,67 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Исходя из профиля циклической вольтамперограммы, разрядной кривой и данных о коэффициенте диффузии натрия в твердой фазе можно сделать заключение о том, что хоть и катодный материал обладает довольно высоким коэффициентом диффузии натрия в твердой фазе, но процесс работы материала не является полностью обратимым. Это может предопределить его склонность к значительной деградации в процессе циклирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Скундин, А.М., Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / О.Н. Ефимов, О.В. Ярамоленко // Успехи химии, Т. 71. – 2002. – №4. – С. 378 -398.

2. Kubota, K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries / K. Kubota, S. Komaba J. –Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, P. A2538–A2550.

3. Способ получения терморасширенного графита: Пат.ВУ 17336: МПК C01B 31/04 / В.П. Новиков, С.А. Кирик. – опубл. 30.01.13

4. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability / Otaegui L. [et al.]. – A case of sodium-ion battery cathode. J. Power Sources, 2015. – Vol. 297, P. 168–173.

УДК 544.654.2

В.С. Никитин, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, Ю.С. Баталова  
(УрФУ ХТИ, г. Екатеринбург)

## ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТОКА НА ПОРИСТОСТЬ ВЫСОКОРАЗВИТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НИКЕЛЯ

Порошки никеля используют при изготовлении электродов источников тока, а пористые осадки в качестве электродов при получении водорода электролизом. Достоинствами рыхлых осадков никеля, полученных электролизом, являются высокая степень чистоты металла и разветвленная дендритная форма частиц. Однако при электроосаждении в условиях постоянного тока наблюдается изменение плотности и пористости по толщине дендритных осадков никеля [1]. На свойства пористых электродов оказывают влияние как макро-, так и микропоры. Представляют интерес разделение макро- и микропористости в осадках, оценка изменения пористости по толщине осадка и в зависимости от времени электролиза. Для количественной оценки пористости осадков никеля и характера изменения ее во времени может быть использована феноменологическая модель, разработанная ранее для описания процесса формирования рыхлых осадков цинка и меди [2].

В условиях высоких диффузионных ограничений (заданный ток превышает предельный диффузионный ток) разряд металла происходит на вершинах малого радиуса кривизны. При этом плотность тока металла равна предельной плотности тока сферической диффузии, что позволяет рассчитать радиус вершин:

$$r_B(t) = \frac{Dc_0\nu_{Me}}{dy/dt}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $c_0$  – концентрация разряжающихся ионов,  $\nu_{Me}$  – молярный объем металла.

Количество вершин дендритов в любой момент времени зависит от скорости роста сплошной гипотетической нити металла и реальной скорости роста рыхлого осадка ( $dy/dt$ ):

$$N(t) = \frac{a_{Me} \cdot I \cdot \text{Вг}_{Me}^d(t)}{\rho_{Me} \cdot \pi \cdot r_B^2 \cdot dy/dt}, \quad (2)$$

где  $a_{Me}$  – электрохимический эквивалент металла;  $I$  – сила тока;  $\rho_{Me}$  – плотность металла;  $\text{Вг}_{Me}^d$  – дифференциальный выход по току металла.

Дифференциальный выход по току металла  $\text{Вг}_{Me}^d$  характеризует скорость процесса восстановления ионов металла в конкретный момент времени. Дифференциальный выход по току водорода  $\text{Вг}_{H_2}^d$  определяли по объему выделившегося газа  $\Delta V_{H_2}$  за малый интервал времени  $\Delta t$ , а затем рассчитывали  $\text{Вг}_{Me}^d$ :

$$\text{Вт}_{\text{Me}}^{\text{d}}(t) = 1 - \text{Вт}_{\text{H}_2}^{\text{d}}(t) = 1 - 2 \cdot \Delta V_{\text{H}_2}(t) F / (\vartheta I \cdot \Delta t), \quad (3)$$

где  $\vartheta$  – молярный объем газа.

Полученные значения  $r_{\text{B}}(t)$  и  $N(t)$  позволили рассчитать площадь, занимаемую дендритами металла на поверхности осадка в момент времени ( $t$ ):

$$S_{\text{Ni}}(t) = \pi r_{\text{B}}^2(t) \cdot N(t) \quad (4)$$

На фото поверхности электрода с осадком выделяли  $K$  участков площадью  $\sigma$ , на которых определяли количество ( $n_j$ ) и диаметр макропор ( $d_j$ ). Долю внешней поверхности осадка, занятой макропорами в любой момент времени, оценивали по уравнению:

$$\theta_{\text{макро}}(t) = \frac{S_{\text{макро}}(t)}{S_{\text{oc}}(t)} = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \frac{\pi d_j^2}{4} n_j}{K \sigma}. \quad (5)$$

Здесь  $N_{\sigma}$  – количество макропор разного диаметра на участке площадью  $\sigma$ .

Площадь поверхности фронта роста осадка в каждый момент времени равна:

$$S_{\text{oc}}(t) = \frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} + \pi(d_0 + 2y(t)) \cdot (H + y(t)), \quad (6)$$

где  $y$  – толщина рыхлого слоя,  $d_0$  и  $H$  – диаметр и высота цилиндрического электрода.

Используя экспериментальные данные по доли макропор, определяли площадь, занятую макропорами:

$$S_{\text{макро}}(t) = S_{\text{oc}}(t) \cdot \theta_{\text{макро}}(t), \quad (7)$$

а с учетом площади металла находили площадь микропор:

$$S_{\text{микро}}(t) = S_{\text{oc}}(t) - S_{\text{Ni}}(t) - S_{\text{макро}}(t). \quad (8)$$

Доля микропор составляет:

$$\theta_{\text{микро}}(t) = S_{\text{микро}}(t) / S_{\text{oc}}(t). \quad (9)$$

Площадь всех пор на поверхности осадка в момент времени  $t$ :

$$S_{\text{общ}}(t) = S_{\text{oc}}(t) - S_{\text{Ni}}(t) = S_{\text{макро}}(t) + S_{\text{микро}}(t), \quad (10)$$

а общая пористость:

$$\beta_{\text{общ}}(t) = \theta_{\text{макро}}(t) + \theta_{\text{микро}}(t). \quad (11)$$

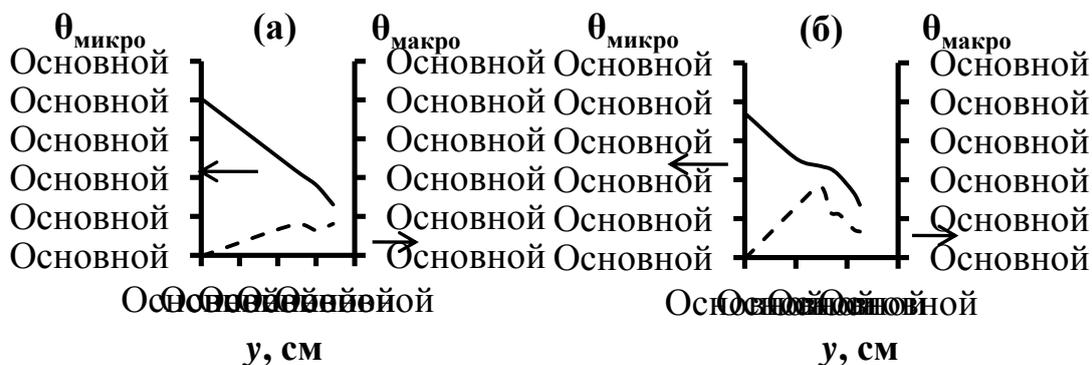
Цель настоящей работы заключалась в оценке изменения микро- и макропористости рыхлых осадков никеля во времени с помощью феноменологической модели при электроосаждении в режиме задания постоянного тока.

Рыхлые осадки никеля получали из сульфат-хлоридного электролита, содержащего 0,24 М NiSO<sub>4</sub>, 2,22 М NaCl и 0,62 М NH<sub>4</sub>Cl. В качестве рабочего электрода использовали никелевую проволоку диаметром  $d_0 = 1,9$  мм и высотой  $H = 6,4$  мм. Нерабочую поверхность рабочего электрода изолировали лентой из политетрафторэтилена. Электроосаждение проводили в течение 5 часов.

Для исследования использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить видеозапись процесса роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом.

С помощью электрохимической станции Solartron 1280С задавали ток  $I$ , превышающий в 3 и 9 раз предельный диффузионный ток  $I_d$  на электроде с гладкой поверхностью.

Расчеты по модели показали, что в режиме задания постоянного тока наблюдается уменьшение доли микропор и увеличение доли макропор по толщине дендритного осадка никеля (рис. 1). При этом доля микропор от общей пористости осадка значительно больше, чем доля макропор. Увеличение задаваемой силы тока приводит к увеличению времени активного роста и формированию более пористых осадков (рис. 1б).



**Рисунок 1.** Изменение микро- и макропористости по толщине рыхлого осадка никеля, полученного при разном соотношении  $I / I_d$ : (а) – 3, (б) – 9.

Для оценки однородности физических свойств осадков рассчитывали изменение общей пористости ( $\beta_{\text{общ}}^d$ ), используя экспериментальные данные по изменению во времени толщины рыхлого слоя и объема выделившегося водорода:

$$\beta_{\text{общ}}^d = 1 - \frac{\Delta m_{\text{ос}}}{\rho_{\text{Me}} \cdot \Delta V_{\text{ос}}} \quad (12)$$

где  $\Delta m_{\text{ос}}$  и  $\Delta V_{\text{ос}}$  – изменение, соответственно, массы и габаритного объема осадка.

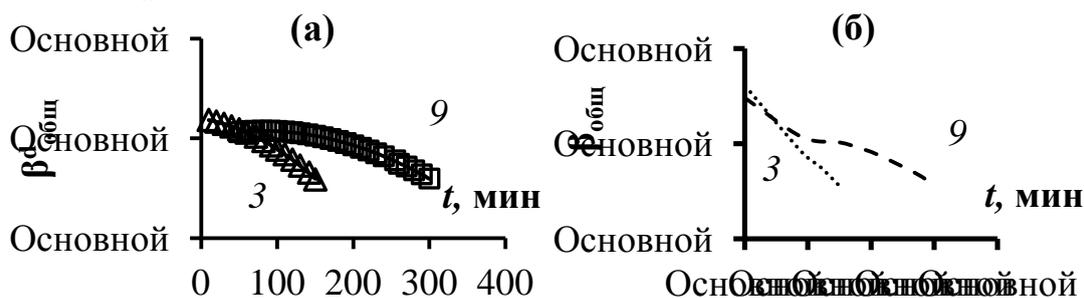
Массу осадка  $m_{\text{ос}}$  рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току и количества электричества.

Габаритный объем рыхлого осадка  $V_{\text{ос}}$  определяли как разницу объемов электрода с осадком и исходного электрода:

$$V_{\text{ос}}(t) = \left( \frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right) \cdot (H(t) + y(t)). \quad (13)$$

Полученные результаты (рис. 2а) свидетельствуют о том, что общая пористость рыхлых осадков никеля уменьшается со временем. При увеличении силы тока осадки никеля становятся более пористыми за счет образования более разветвленных дендритов с меньшим радиусом вершин.

Рассчитанные значения дифференциальной пористости осадков никеля коррелируют с модельными расчетами (рис. 2б), что свидетельствует о применимости модели для количественной оценки пористости рыхлых осадков никеля.



**Рисунок 2.** Изменение общей пористости никелевого осадка во времени по модельным расчетам (а) и дифференциальной пористости (б). Цифрами обозначено отношение  $I / I_d$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0836-2020-0037.

### Список литературы

1. Даринцева, А.Б., Патрушев, А.В., Останина, Т.Н., Малков, В.Б. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. С. 62-66.
2. Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Patrushev, A.V., Darintseva, A.V., Farlenkov, A.S. // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 750. P. 9-18.

Нузбаев К.П., Ченцова Е.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени

Гагарина Ю.А.»

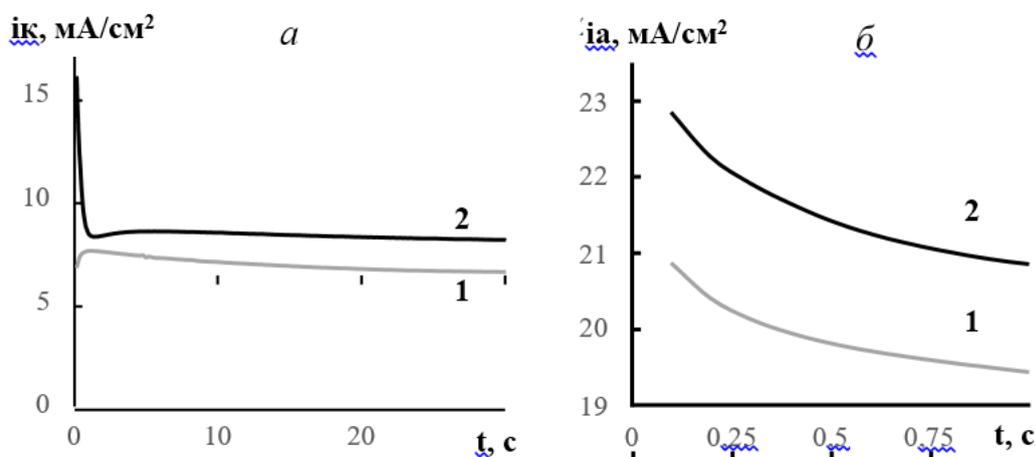
## **ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА НА СООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА И НИКЕЛЯ**

Разработка новых материалов, в частности, гальванических сплавов со свойствами, превосходящими монопокрытия, представляет возрастающий технологический интерес. Тонкие гальванические сплавы перспективны для промышленности, особенно в области компьютерных технологий и электроники, а также как декоративные и защитные покрытия. Согласно литературным данным [1–3], сплавы цинка с более благородными металлами, в основном с представителями группы железа (Ni, Co и Fe), характеризуются повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с цинком для защиты черных металлов. Кроме того, гальванические сплавы Zn-Co, Zn-Ni исследовались на их каталитическую активность. В ряде работ установлено, что сплавы цинка с металлами группы железа формируются, в основном, по аномальному типу соосаждения по определению Бреннера [1–3]. Однозначного объяснения это явление не получило. Сплавы цинк-никель существуют в различных фазах. Их структура и морфология определяют физико-химические свойства сплавов, в частности коррозионную стойкость осадка. Работы по исследованию тройных сплавов малочисленны по сравнению с бинарными сплавами [1]. К перспективным направлениям регулирования состава и микроструктуры гальванических покрытий относят применение нестационарных режимов электролиза [4]. Методы получения электролитических слоев наложением на гальваническую ванну прямоугольных потенциостатических импульсов позволяют практически мгновенно реализовать на электроде условия для осаждения металла или сплава необходимого состава. Целью данной работы являлось исследование влияние ионов кобальта в растворе на соосаждение цинка и никеля в слабокислом сульфатно-глицинатном растворе. Методика эксперимента приведена в работе [5].

Формирование покрытий проводили в потенциостатическом реверсивном режиме электролиза при варьировании величины анодного потенциала  $E_a$  (-400; -600 мВ) и длительности катодного потенциала  $t_k$  (20...60 с).

Согласно форме хроноамперограмм (рисунок 1) и предыдущим работам [5] осаждение покрытий протекает с диффузионными ограничениями с предшествующей химической стадией процесса разряда частиц на электроде. В присутствии ионов кобальта в растворе возрастает величина как катодного, так и анодного тока

(рисунок 1). Количественный анализ полученных образцов показал, что введение ионов кобальта в электролит также способствует повышению содержания никеля в гальваническом сплаве (рисунок 2 а). Кобальт включается в покрытие в небольшом количестве менее 1 % (рисунок 2 а). При длительных импульсах катодного потенциала отмечается снижение величины выхода по току образцов, полученных в растворе осаждения тройного сплава (рисунок 2 б). Таким образом, повышение содержания никеля в осадке может быть следствием как каталитического действия соосаждающегося кобальта, так и перемешивания приэлектродного слоя раствора выделяющимся водородом.



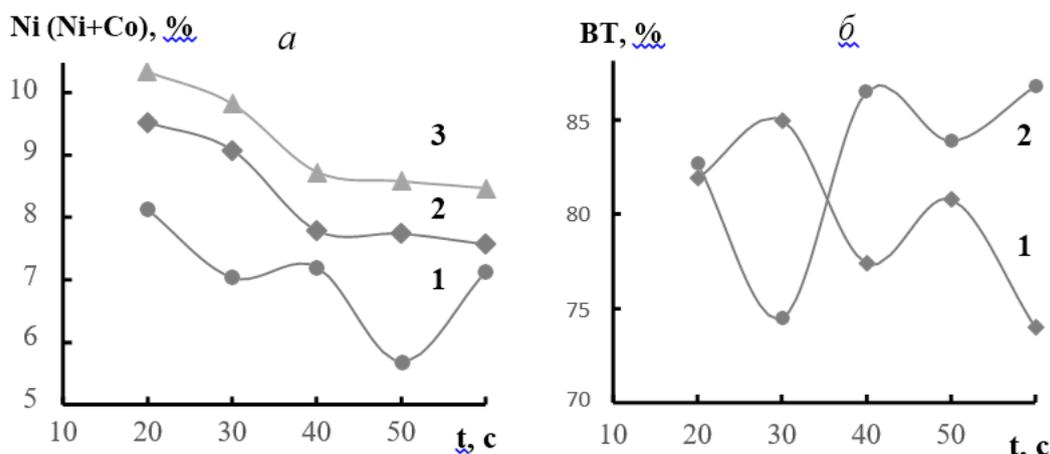
**Рисунок 1 – Хроноамперограммы 1 цикла осаждения покрытия Zn-Ni (1) и Zn-Ni- Co (2) на стали при режиме поляризации электрода  $E_k = -1200$  мВ  $\tau_k = 30$  с (а),  $E_a = -600$  мВ  $\tau_k = 1$  с (б)**

При увеличении длительности импульса катодного потенциала отмечается тенденция к снижению содержания никеля в образцах покрытий (рисунок 2 а) и повышению выхода по току сплава цинк-никель (рисунок 2 б). Аналогичное влияние состав раствора и длительность катодного импульса поляризации оказывает на соотношение металлов в образцах при их осаждении наложением анодного импульса  $E_a = -400$  мВ. В этом режиме осаждения выход по току двойных и тройных сплавов повышается с увеличением длительности катодного потенциала.

При повышении анодного импульса потенциала поляризации в покрытиях на 1...2 % увеличивается содержание никеля возможно в связи с более интенсивным селективным подрастворением цинка из осадка.

Отмечается некоторое снижение выхода по току образцов. Согласно микроструктурным исследованиям на поверхности образцов, полученных наложением коротких импульсов катодного

потенциала, присутствуют микроуглубления. Увеличение анодного импульса поляризации, длительности катодного импульса благоприятно влияют на равномерность гальванических покрытий. Включение кобальта в осадок способствует снижению размера зерен образцов.



**Рисунок 2 – Влияние длительности импульса катодного потенциала при режиме поляризации электрода  $E_k = -1200$  мВ тк,  $E_a = -600$  мВ тк = 1 с на содержание никеля (а) и выход по току (б) осадка Zn-Ni (1), Zn-Ni-Co (2), суммарное содержание Ni+Co (3) в осадке Zn-Ni-Co (а)**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fashu, S. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2019. V. 66. N 1. P. 45-60.
2. Effect of Fe and Co co-deposited separately with Zn-Ni by electrodeposition on ASTM A624 steel / R.P. Oliveira, D.C. Bertagnolli, L. da Silva and etc. // *Applied Surface Science*. 2017. V. 420. P. 53-62.
3. Abou-Krisha M.M. Influence of  $Ni^{2+}$  concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn-Ni-Co coatings / M.M. Abou-Krisha // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 125. N 3. P. 621-627.
4. Киреев, С.Ю. Интенсификация процессов электроосаждения металлов с использованием различных режимов импульсного электролиза / С.Ю. Киреев // *Перспективные материалы*. 2016. № 11. С.15.
5. Chentsova E.V. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycinate electrolyte / E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova, M.I. Lopukhova // *ChemChemTech*. 2019. V. 62. N 4. P. 128-134.

УДК 504; 556.388

<sup>1</sup>А.М. Музафаров, <sup>1</sup>Р.А. Кулматов,  
<sup>2</sup>Г.М. Аллаберганова.

<sup>1</sup>НУУЗ, г.Ташкент Узбекистан

<sup>2</sup>НГГИ, г.Навои Узбекистан

## ЭФФЕКТИВНАЯ ГОДОВАЯ ДОЗА В ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ УРАНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Систематический мониторинг и оценка мощности эффективной дозы в техногенных объектах урановых производств предоставляет научно- методический интерес, с целью определения механизма изменения этих величин и предсказания закономерностей их динамики. На основании этих полученных значений можно проводить полноценные расчеты годовых эффективных доз (техногенная) для персонала, для ограниченной части населения и для населения расположенных вокруг этих объектов.

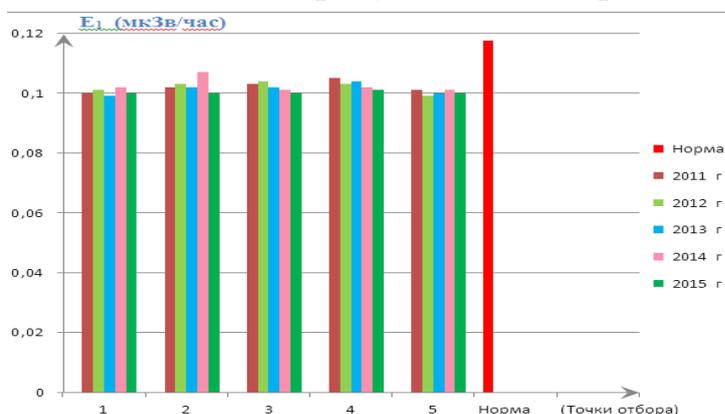
**Основными задачами** мониторинга и оценки мощности эффективной дозы в техногенных объектах являются:

- выявление участков с повышенными значениями мощности эффективной дозы и установление границ контролируемых территории;
- систематический контроль уровней мощности эффективных доз пределах контролируемых территории, в том числе, на рабочих местах персонала и прилегающих населенных пунктах;
- прогнозирование и расчет годовых доз облучения работников (персонала) и населения прилегающих населенных пунктов;
- определение фоновых значений мощности эффективной дозы в окружающей среде в районе расположения предприятия;
- оценка реальной радиационной обстановки на объектах и разработка мероприятий по снижению мощности эффективной дозы для персонала, и для населения;
- анализ фактической эффективности мероприятий по обеспечению радиационной безопасности и выполнения норм, правил и гигиенических нормативов в области радиационной безопасности.

**Техника и методы эксперимента** мощности эффективной дозы (МЭД) в объектах проводили дозиметрами-радиометрами ДКС-96, эквивалентной равновесной объёмной активности радона (ЭРОА) в атмосферном воздухе определяли приборами «Поиск» и радон-WL-метр, долгоживущих альфа-нуклидов (ДАН) в объектах, с отбором проб на аспирационные фильтры на приборе «Прогресс».

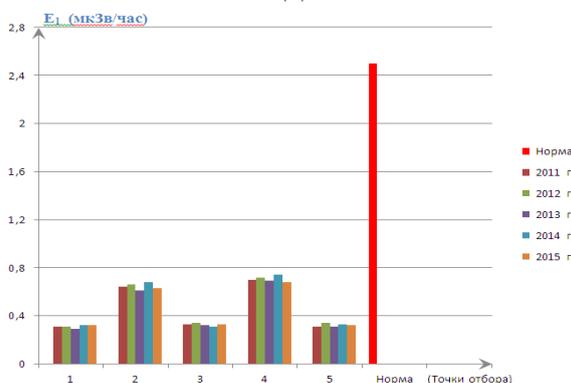
**Полученные результаты и их обсуждение** Эффективная годовая доза от всех радиационных факторов состоит из трех составляющих - среднегодовой мощности эквивалентной дозы - (МЭД), эквивалентной равновесной объемной активности радона - (ЭРОА) и объемной активности среднегодовых долгоживущих радионуклидов. На основании полученных значений этих факторов можно проводить расчет эффективной годовой дозы. В таблице 1 приведены значение установленной нормы и формулы расчета вклада от всех радиационных факторов в эффективной годовой дозы по СанПиН-0193-06 Республики Узбекистан.

На основании полученных средних значений МЭД во всех исследованных объектах в течение 2011-2015 годах построили гистограммы рисунок 1 (для населения), рисунок 2 (для ограниченной части населения), рисунок 3 (для персонала).



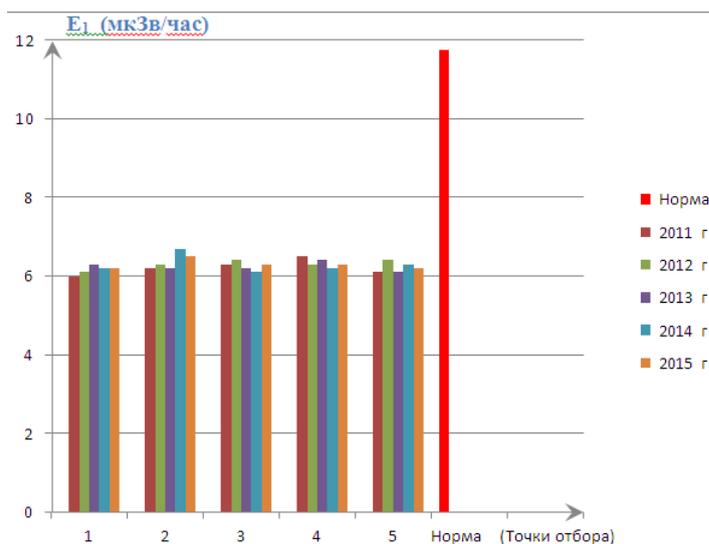
**Рисунок 1 – Изменения средней значение МЭД в течение 2015-2020 годах для населений.**

Как видно из рисунка 1, для исследования определены пять точек наблюдений. Во всех пяти точка наблюдений значение между собой сильно не отличается и всегда менее установленной нормы. Это показывает что, техногенный объект не несет техногенного влияния на наблюдательные точки.



**Рисунок 2 – Изменения средней значение МЭД в течение 2011-2015 годах для ограниченный часть населений.**

Как видно из рисунка 2, для исследования определены пять точек наблюдений. Из пяти точек наблюдений в точках 1,3,5 значение между собой сильно не отличаются, а в точках 2 и 4 значение больше, чем в точках 1,3,5 и всегда менее установленной нормы. Из-за близости точек наблюдение 2,4 к источнику загрязнения средней значение МЭД относительно выше, чем в точках 1,3,5. Это показывает, что техногенный объект несет техногенное влияние на близкое расстояние.



**Рисунок 3 – Изменения средней значение МЭД в течение 2011-2015 годах для персонала (категория А).**

Как видно из рисунка 3, для исследования определены пять точек наблюдений. Во всех пяти точках наблюдений значение между собой сильно не отличается и всегда менее установленной нормы. Техногенного влияния ограничивается на территории техногенного объекта. Из полученных данных видно, что персонал надежно защищен от радиационного влияния.

Таким образом, из проведенных наблюдений видно, что техногенные объекты урановых производств не является объектом радиоактивного загрязнения, а являются объектом оказывающего умеренного влияния на экосистему. На основании проведенных исследований и обобщений можно сделать вывод что, техногенное влияния данных объектов не выходит из территории данного объекта, персонал и окружающая среда надежно защищена от радиационного влияния. Норм и требований СанПиП-0193-06 Республики Узбекистан целиком и полностью выполняется.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Возжеников Г.С., Бельшев Ю.В.// Радиометрия и ядерная геофизика. Учебное пособие. – Екатеринбург, 2006. - С.418.

2. Пивоваров Ю.П., Михалев В.П.// Радиационная экология. – М.: Академия, 2004. – С.240.

3. Бекман И.// Радиоактивность, радионуклиды и радиация. – М.: PALMARIUM, 2014. – С.498.

4. Юинг Г.// Инструментальные методы химического анализа(перв. с англ Е.Н. Дороховой и Г.В. Прохоровой). - М.: «Мир», 1989. – С.630.

5. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Кадиров Ф.М., Латышев В.Е. Методы оценки техногенного влияния хвостохранилищ промышленных предприятий на окружающую среду. //Горный вестник Узбекистана. 2002 г. – Вып.№2.- С.85-90.

6. Санитарные нормы и правила радиационной безопасности СанПиН №0193-06, (НРБ и ОСПОРБ -2006). Ташкент. –С.86.

7. Музафаров А.М., Темиров Б.Р., Саттаров Г.С. Оценка влияния техногенных факторов на экологию региона //Горный журнал. Москва. 2013. - Вып. №8.(1). – С.65-68.

8. Музафаров А.М., Темиров Б.Р., Саттаров Г.С. Экологический мониторинг техногенных факторов при добыче и переработке урана и золота. //Экологический вестник, 2013. Вып.№12.(152). – С.24-33.

9. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Ослоповский С.А. Радиометрические исследования техногенных объектов //Цветные металлы. Москва. 2016. №2. - С. 15-18.

УДК 504; 621

<sup>1</sup>А.М. Музафаров,

<sup>2</sup>Р.А. Кулматов

<sup>1</sup>НГГИ, г.Навои Узбекистан

<sup>2</sup>НУУЗ, г.Ташкент, Узбекистан

## **ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИН ТЕХНОГЕННОЙ ВЛИЯНИЕ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

В своей деятельности каждая подразделения производящее урановых продуктов решает специфическую задачу горно-металлургического производство - от разведки полезных ископаемых в геологических объектах до получения готовой продукции на уровне изотопов.

Для оценки величин техногенной влияние уранового производства на окружающую среду применяются различные инструментальные приборы с разной чувствительностью, разрешающей способностью, эффективностью регистрации и возможностью одновременного определения химических элементов и их изотопов. Классификация этих инструментальных приборов предоставляет возможность оперативной ориентации в выборе нужного прибора для решения конкретной задачи аналитики и радиоэкологии.

**Основными задачами** оценки возможности применения аналитических и радиометрических приборов для контроля процессов горно-металлургических производств и их вклада в экосистему являются:

- пригодность для контроля технологических (геотехнологических) схем извлечения золота, урана и других сопутствующих элементов;
- пригодность для контроля анализа готовой урановой продукции подразделений различных комбината;
- применение для разработки методик и стандартов предприятия с целью включений в реестр аттестованных методик в Агентстве различных госстандартов;
- выполнение проведение анализов для решения актуальных аналитических и радиоэкологических задач;
- применения в разработке методик выполнения измерений (МВИ) по определению элементного состава готовой продукции урана, технологических проб и экологических проб экосистемы;
- включения в области аккредитации аналитических и радиоэкологических лаборатории.

Для выполнения поставленных основных задач мы проводили анализ исследуемых объектов и для их контроля оценили возможности применения нижеперечисленных инструментальных приборов.

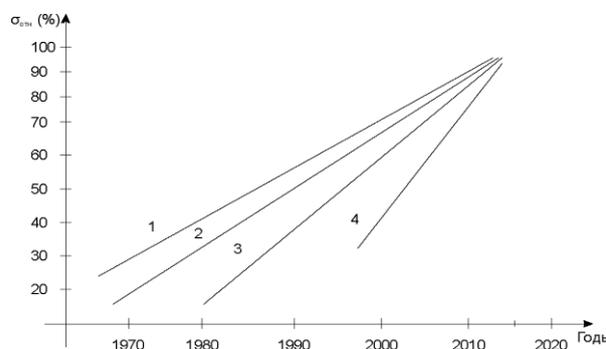
Анализ урана, мышьяка, железа и других элементов в твердых пробах можно проводить на приборах «EDX-7000», «XRF-1800» фирмы SHUMADZU – рентгенофлуоресцентным методом. Общее количество анализированных проб на этих приборах в году в среднем составляет – 4000 штук с содержанием урана от 0,0073% до 0,11%; мышьяка от 0,087% до 1%; железа от 0,5% до 56%.

Примеси в закиси-окиси урана определялись атомно-эмиссионным методом на анализаторе ICP-8920. Некоторые полученные результаты – Fe, - В, - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca, Mg, К и Na приведены в таб 1. В этих же пробах анализированы и получены следующие результаты: SiO<sub>2</sub> (<0,0086), Mo (<0,004), Ti (<0,004) и Zr (<0,004).

**Таблица 1 – Содержание примесей атомно-эмиссионным методом в закиси-окиси урана, ( %).**

№№	Fe	В	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca	Mg	К	Na
1	0,005	0,0003	0,002	0,005	0,002	0,002	0,003
2	0,005	0,0003	0,002	0,006	0,003	0,004	0,004
3	0,02	0,0003	0,002	0,007	0,002	0,004	0,004
4	0,005	0,0003	0,002	0,008	0,004	0,004	0,009
5	0,01	0,0003	0,002	0,007	0,002	0,004	0,003

В течении прошедшего более полувека проводились целенаправленные технологические и перспективные анализы урана и её изотопного состава - <sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U и <sup>238</sup>U. Ниже на рис 1 приведена динамика изменения относительного количества анализов на уран в твердых, уран в жидких фазах, уран в смолах и изотопов урана по сравнению с количеством анализов.



**Рисунок 1 – Динамика изменения относительного количества анализов на уран в твердых, уран в жидких фазах, уран в смолах и изотопов урана по сравнению с количеством анализов выполненных в 2015 года (отн. %).**

Как видно из 1 – линия рисунка 1. анализ урана в твердых пробах начался с 1970 годов и составляло приблизительно 30-40 штук, из 2 – линия рисунка 1. анализ урана в жидких фазах начался с 1970 годов и составляло приблизительно 25-30 штук, из 3 – линия рис 1. анализ урана в смолах начался с 1980 годов и составляло приблизительно до 20 штук и из 4 – линия рисунка 1. анализ изотопов урана начался с 2000 годов и составляло приблизительно 40-50 штук,

В изотопный анализ в закиси-окиси урана и в химконцентрациях урана проводился на  $\alpha$ -анализаторах «CANBERRA» и «ДОЗА» отобранных из пробах более 10 подразделениях уранового производства.

Определение эффективной удельной гамма-активности и суммарной удельной альфа-активности исследуемых почв. Определение удельной активности  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  проводили методом гамма-спектрометрии на приборе типа «CANBERRA». Для измерения суммарной удельной альфа-активности почвогрунтов применяли метод измерения скорости счета импульсов от альфа-частиц на сцинтилляционной установке БДИА с низкофоновым альфа-счетчиком.

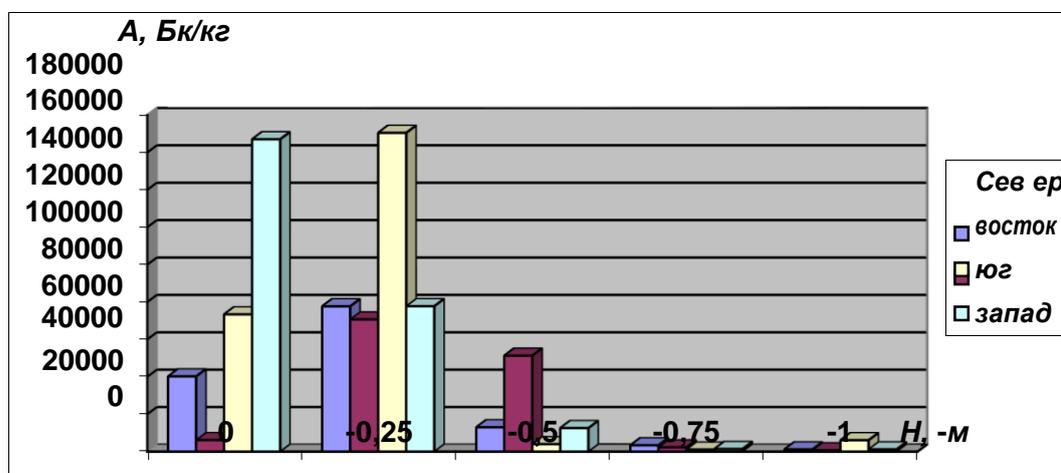
Проведены анализы почв отобранных из более 10 промобъектов и из населенных пунктов. Результаты исследований радиоактивности почвы приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты анализов почв отобранных из более 10 промобъектов и из населенных пунктов**

№ п/п	Место отбора	Удельная активность в почве, Бк/кг				Удельная суммарная альфа-активность почв, Бк/кг
		$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	Аэфф	
<b>Промышленные объекты</b>						
1	ЦФХЛ	1223	1319	33	1472	9666
2	ГТР база	11614	92	22	225	1019
3	ГТР	1096	99	15	217	3736
4	ЛСУ - 3	861	245	22	351	2564
5	ЛСУ - 4	761	339	21	435	3853
6	ЛСУ - 5	864	673	17	773	5890
7	ЛСУ "А"	872	969	31	1088	7634
8	ЛСУ - 102	902	215	13	313	2604
9	ЛСУ-"М"	1003	166	17	279	3342
10	ЗБ «Отвал»	1382	1865	39	2040	14821
<b>Пробы отобранные из населенных пунктах</b>						
11	Гор-ЖЭК	514	41	18	221	811
12	13-мик	621	36	21	187	565

Как известно, удельную альфа - активность почв характеризует ее естественного фона.

Распределение суммарной удельной альфа активности почв по глубинам отбора проб (№1) приведен в рисунке 2.



**Рисунок 2 – Распределение суммарной удельной альфа активности почв по глубинам отбора проб (№1).**

Таким образом проведенные исследования возможности применения имеющихся в лабораториях инструментальных приборов в оценки величин техногенной влияние уранового производства на окружающую среду предоставляет возможность оперативной ориентации в выборе нужного прибора для решения конкретной радиоэкологической задачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа (перев. с англ Е.Н. Дороховой и Г.В. Прохоровой). - М.: «Мир», 1989. - 630 с.
2. Бекман И. Радиоактивность, радионуклиды и радиация. –М.: PALMARIUM, 2014. – 498 с.
3. Музафаров А., Темиров Б.Р., Саттаров Г.С. Оценка влияния техногенных факторов на экологию региона //Горный журнал. Москва. 2013. №8.(1). – С.65-68.
4. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Ослоповский С.А. Радиометрические исследования техногенных объектов //Цветные металлы. Москва. 2016. №2. - С. 15-18.
5. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Черчиева Е.О. Возможности применения инструментальных приборов для решения технологических и радиоэкологических задач урановых производств /Сборник тезисов 9-ой международной конференции. «Ядерная и радиационная физика». Алматы. Казахстан. 24-26 сентября 2013. стр 182-183.

УДК

<sup>1</sup>Мисиров З.Х., <sup>2</sup>Бекназаров Х.С.<sup>1</sup>Термезский филиал Ташкентского государственного технического университета<sup>2</sup>Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

## ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА

Хорошо известно, что низкоуглеродистая сталь применяется в производственных оборудованьях и водооборотных системах из-за ее высокой механической прочности и низкой стоимости [1]. Однако он имеет плохую коррозионную стойкость при воздействии агрессивной среды, таких как промышленное травление и очистка кислотой, кислотная обработка нефтяных скважин, высокая температура и многие другие [2]. Эффекты коррозии огромны, и ее подавление до безопасного уровня очень желательно. Многие исследователи работали над получением различных методов смягчения коррозии мягкой стали, среди которых - ингибирование поверхности мягкой стали с помощью органических и неорганических ингибиторов. Вторичные отходы производства привлекла больше внимания, потому что поощряет использование вторичных материалов во всех сферах жизни. Это, в свою очередь, снижает риск для здоровья человека и загрязнения окружающей среды. Вторичные отходы применялась для ингибирования коррозии различных металлов. Сообщалось, что кротоновую фракцию с аминсодержащими соединениями можно использовать в качестве ингибиторов коррозии, поскольку они могут легко адсорбироваться на поверхности металла за счет свободных электронов, ароматических колец,  $\pi$ -связей, полярных функциональных групп, которые присутствуют в них и служат центрами адсорбции [3].

В данной работе изучены олигомерные ингибиторы коррозии на основе полиэтиленполиамина с кротоновым альдегидом (ПКА-1). Использовалась низкоуглеродистая сталь ( $\sim 1\text{см} \times 1\text{см} \times 0,1\text{см}$ ) с массовым содержанием С (0,15%), Мп (1,00%), Р (0,035%), S (0,035%), Si (0,30%) и Fe (98,48%). для этого исследования.

Все использованные образцы мягкой стали были очищены, промыты ацетоном, высушены на воздухе и предварительно взвешены перед погружением в растворы 1М HCl (контроль) и 1М HCl, содержащие ингибиторы коррозии с концентрацией 15, 30 и 50 г/л. Образцы были испытаны в трех экземплярах для каждой концентрации при различных температурах 301, 313 и 323 К. Изменение веса мягких сталей проверяли каждые 2 дня в течение 16

дней. Скорости коррозии (CR) мягкой стали, покрытие поверхности  $\theta$  и эффективность ингибирования IE были рассчитаны с использованием уравнений 1, 2 и 3 соответственно.

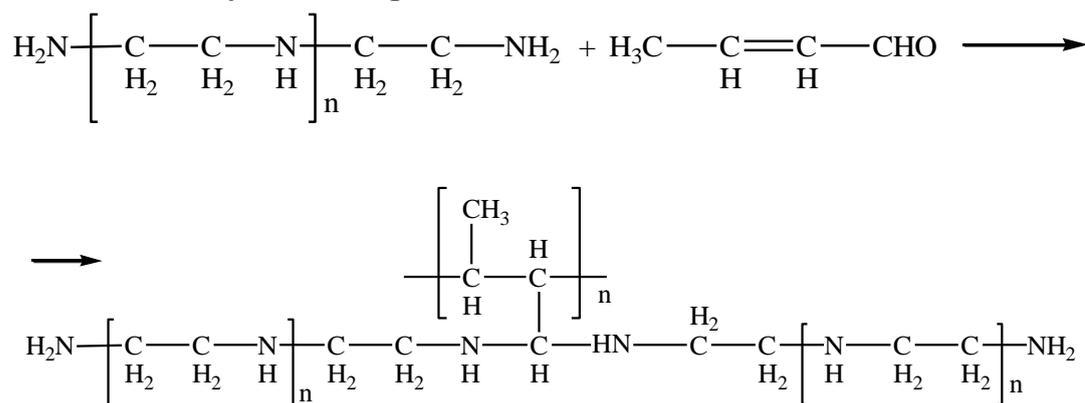
$$CR = \frac{K\Delta w}{\rho At} \quad (1)$$

$$\theta = \left(\frac{w_1}{w_2}\right) \quad (2)$$

$$IE = \left(\frac{w_1}{w_2}\right) \times 100 \quad (3)$$

$\Delta w$  - изменение веса в мг, K - постоянная коррозии (87,6),  $\rho$  - плотность мягкой стали в г/см<sup>3</sup>, A - площадь образца мягкой стали в см<sup>2</sup>, а t - время в часах. Потеря массы купона в электролите с ингибитором равна  $w_1$ , а  $w_2$  - потеря массы купона в электролите без ингибитора.

Реакцию полиэтиленполиамина (ПЭПА) с кротоновым альдегидом (КА) проводили в диметилфороамиде при 50 °С в течении 2 часа, при мольном соотношении 1:1. Схему реакции ПЭПА с КА можно представить следующем образом:



Из рисунка 1 видно, что в ИК-спектре ПКА-1 появляются характерные полосы -N-CH- при 1663 см<sup>-1</sup>, а также концевые NH<sub>2</sub>-группы появляются в области 657 см<sup>-1</sup>. В области 2935 и 2808 см<sup>-1</sup> и 1091 см<sup>-1</sup> появляются характерные полосы для CH- и CH<sub>2</sub>- групп, а также деформационные колебания в области 1440 см<sup>-1</sup>. В области 1384 см<sup>-1</sup> появляются полосы относящейся CH<sub>3</sub>-группам.

В таблице 1 показаны скорости коррозии и эффективность ингибирования, полученные в результате испытаний на основе гравиметрического метода. Результаты показали, что с повышением температуры среды потеря веса испытуемого образца уменьшается. Аналогичным образом, когда концентрация ингибитора увеличивается, потеря веса уменьшается, несмотря на повышение температуры. Используя холостые образцы (0,0 г/мл) в качестве ссылки на результаты с образцами, содержащими ингибитор, было видно, что ПКА-1 действует как эффективный ингибитор коррозии на

мягкой стали. Чем ниже скорость коррозии, тем выше эффективность ингибирования коррозии.

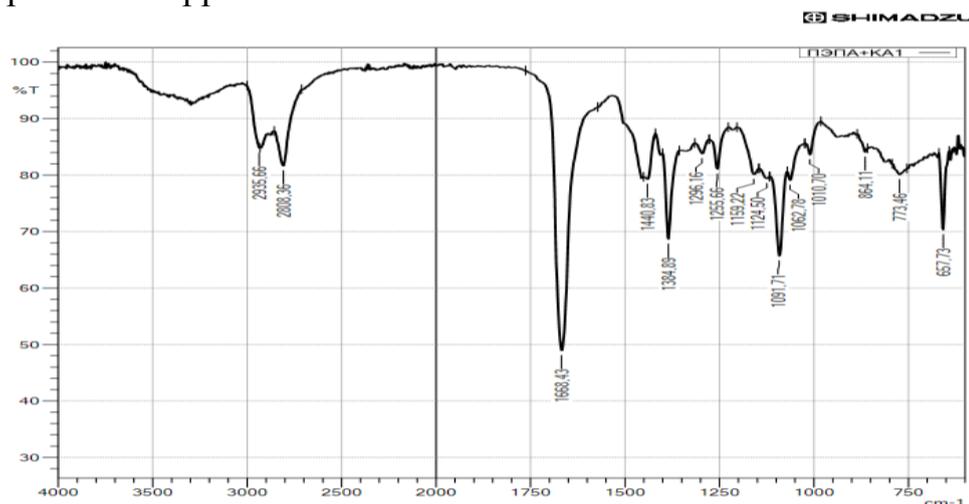


Рис. 1. ИК-спектр олигомера ПЭПА с КА (ПКА-1).

Таблица 1. Скорость коррозии и эффективность ингибирования ингибитора ПКА-1

Температура (К)	Концентрация (г/л)	$\Delta w$ (г)	Покрытие поверхности ( $\theta$ )	Эффективность ингибирования (% ИЕ)	Скорость коррозии (мм/год)
301	0.0	0.7156	-	-	3.7865
	15	0.4756	0.7554	75.54	2.8654
	30	0.3678	0.8344	83.44	2.3103
	50	0.1867	0.9365	93.65	1.2061
313	0.0g	0.6051	-	-	3.6798
	15	0.3235	0.7386	73.86	2.1986
	30	0.2673	0.8132	81.32	1.3214
	50	0.1994	0.9108	91.08	1.1865
323	0.0	0.5806	-	-	3.4559
	15	0.3137	0.7172	71.72	2.1655
	30	0.2366	0.7930	79.30	1.3894
	50	0.2158	0.8753	87.53	1.231

Изотерма адсорбции часто применяется для изучения типа взаимодействия молекул с поверхностью металла при определенных условиях (температуре). Изотермы Ленгмюра и Темпкина были использованы для анализа наилучшего соответствия реакции ингибирования между молекулами ПКА-1 и поверхностью мягкой стали. Данные анализа потери веса были подогнаны к модифицированной форме изотерм Ленгмюра и Темпкина для определения адсорбционного поведения ингибитора на поверхности мягкой стали, и данные соответствуют обеим изотермам. Параметры, полученные из изотерм, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры изотермы

Температура (К)	Параметры изотермы Ленгмюра			Параметры изотермы Темкина		
	$K_{\text{адс}} \cdot 10^4$ (/мг)	1/год	$\Delta G_{\text{адс}}$ (кДж/моль)	a	K	$\Delta G_{\text{адс}}$ (кДж/моль)
301	3.65	0.63	-37.34	-1.6871	167.14	-23.02
313	3.01	0.91	-36.47	-2.7613	188.96	-24.35
323	2.42	0.86	-37.07	-2.2314	172.73	-24.61

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- Скорость коррозии снижается с увеличением концентрации ингибитора.
- Эффективность ингибирования увеличивается с увеличением концентрации, но уменьшается с повышением температуры.
- Наивысшая эффективность ингибирования 93,65% была достигнута при 301 К и концентрации 50 г/л.
- Экспериментальные данные соответствуют изотермам Ленгмюра и Темкина.
- Адсорбция ингибитора на поверхности металла была самопроизвольной в результате как физического, так и химического взаимодействия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M.N. Rahuma, M.B. EL-Sabbah, I.M. Hamad, Effect of serine and methionine on electrochemical behavior of the corrosion of mild steel in aqueous solutions. Hindawi Publishing Corporation, ISRN, Corrosion: (2013) pp 1-7.
2. Нуриллов З.И., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Исследование ингибирование коррозии стали 20 в 1М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, исследованных методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2019. No 2(59). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6947>
3. R. Karthikaiselvi, S. Subhashini, Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline). J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci., 16 (2014) 74–82

Давыдов Д.В., Мельников С.С.,  
Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

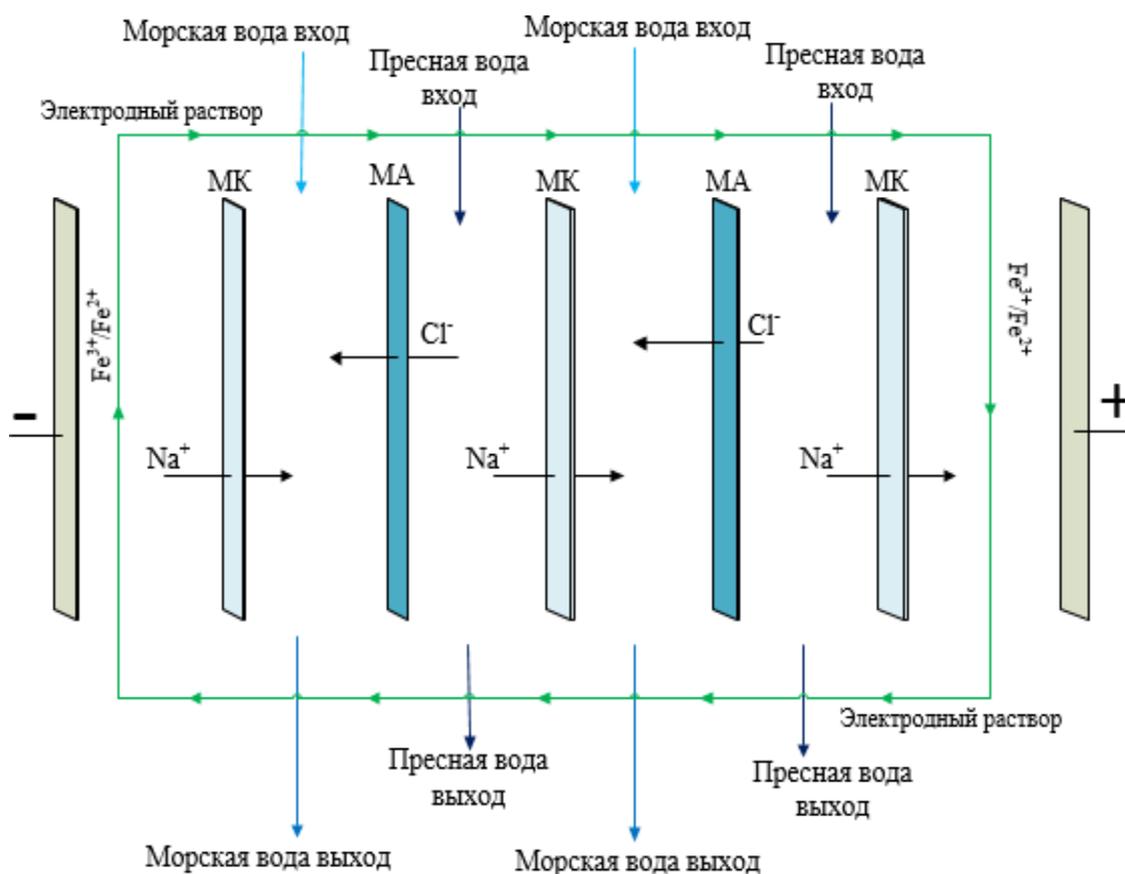
## **ОБРАТНЫЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ИЗ ГРАДИЕНТА СОЛЕННОСТИ**

Обратный электродиализ (RED) в настоящее время является одним из перспективных источников альтернативной электроэнергии. RED – основан на преобразовании градиента концентрации соли в электроэнергию. Градиент концентрации, который наблюдается, например, при смешивании соли морской и речной воды в мембранной ячейке, в которой их потоки разделены ионселективными мембранами, приводит к возникновению разности потенциалов, которые суммируются и могут применяться в качестве источника энергии при использовании электродов, на которых протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция, где ионный ток преобразуется в электрический. Принципиальная схема процесса обратного электродиализа представлена на рисунке 1. Парная камера состоит из отделения для разбавления и отделения для концентрата, разделенных ионообменными мембранами. В качестве исходных растворов используются морская вода и пресная вода.

При определении мощностных характеристик RED большую роль играет гидродинамический режим в каналах аппарата, который задается используемым сепаратором-турбулизатором, расположенном между мембранами. Его роль состоит в турбулизации потока раствора, уменьшении концентрационной поляризации, приводящей к уменьшению внутреннего сопротивления аппарата. Увеличение толщины камеры с пресной водой приводит к возрастанию омических потерь, а уменьшение межмембранного расстояния к затратам на прокачивание раствора, что может превысить полезную работу и снизить эффективность процесса.

Теоретический потенциал всех впадающих речных вод на Земле в морскую равен 2400 ГВт из которого технически можно использовать около 42 % энергии [1].

Существуют различные технологии превращения градиента солёности в электроэнергию к ним относят: осмос с противодавлением (PRO), обратный электродиализ (RED), Биполярный мембранный обратный электродиализ (BMRED). Такие технологии эффективно использовать в прибрежных районах, где устья рек впадают в моря и океаны.



МК – катионообменная мембрана,  
 МА – анионообменная мембрана

**Рисунок 1 – Принципиальная схема обратного электродиализа.**

Широкому практическому применению RED препятствует ограниченное количество ионообменных мембран, обладающих высокой селективностью по невысокой цене, большое электрическое сопротивление ячейки, приводящее к низким удельным мощностям процесса, высоким капитальным затратам и высокой стоимости получаемой электроэнергии.

Решением данных проблем является разработка новых, высокоэффективных ионообменных материалов по доступной цене. Такие мембраны могут применяться и в других электрохимических системах, таких как электродиализ (ED) [2], водные электролизеры [3], топливные элементы [4] и батареи [5].

В настоящее время усилия по созданию более эффективных технологий RED направлены на совершенствование новых типов мембран, оптимальных гидродинамических режимов и параметров каналов электродиализатора. В результате могут быть увеличены мощностные характеристики, что приведет к расширению использования данной технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского Научного Фонда в рамках научного проекта №МФИ-20.1/110

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuleszo J., Kroeze C., Post J. W., Fekete B. M., // Journal of Integrative Environmental Sciences 2010, 7, (S1), 89-96.
2. Warsinger D. M., Chakraborty S., Tow E. W., Plumlee M. H., Bellona C., Loutatidou S., et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. Prog Polym Sci 2018;81:209-237
3. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis-history, current status and perspective. Electrochim. Acta 2016;209:737-56.
4. Pan Z., An L., Zhao T., Tang Z. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. Prog Energ Combust. 2018;141-175.
5. Li X., Zhang H., Mai Z., Zhang H., Vankelecom I. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. Energy Environ Sci 2011;4:1147-60.

УДК 541.546

М.В. Костыря, с.н.с., к.т.н.,  
 С.В. Корпач, вед. инженер  
 Н.Д. Кошель, проф., д-р хим. наук  
 ИТСТ НАНУ, г. Днепр, Украина

## ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Железо-оксидные электроды Fe/Fe(OH)<sub>2</sub> обладают рядом преимуществ в применении для источников тока. Их свойства зависят от геометрических свойств частиц порошков. А геометрию частиц удобно количественно изучать методом *фрактального анализа*, объектами которого являются фотографии шлифов, фотографии эмульсий и суспензий, порошков, имеющие сложную хаотичную форму [1]. Фрактал – это фигура, в которой определенный фрагмент повторяется при каждом уменьшении масштаба. Это обозначает, что геометрическая структура в малом масштабе выглядит почти так же, как и в большом.

Масштабные свойства объектов классической геометрии характеризуются фундаментальной целочисленной Хаусдорфовой мерой,  $s=1,2,3$ , которую называют *топологической размерностью*. Это число показывает, что при увеличении масштаба объекта в  $\lambda$  раз размер объекта (длина линии, площадь двумерной фигуры или объем трехмерного объекта) увеличивается в  $\lambda^s$  раз. Объекты фрактальной геометрии отличаются от евклидовых тем, что их размерность дробная и превышает топологическую размерность. **Фрактальную размерность**  $D>1$  изломанной линии ( $s=1$ ) определяют как показатель степени в выражении, определяющем ее длину  $L$ , измеренную жесткой масштабной линейкой длиной  $l$ :

$$L \approx l(R/l)^D. \quad (1)$$

где  $R$  – расстояние по прямой между краями линии. Из (1) формально следует, что при уменьшении масштаба  $l \rightarrow 0$  значение  $L \rightarrow \infty$ .

Порошки, тоже могут обладать фрактальными свойствами. Для описания неоднородных структур используют другое понятие – *мультифракталы*. Мультифрактальные объекты характеризуются системой специальных статистических функций,

Статистический анализ одномерных объектов (контуры) производится компьютерными программами над двоичными (бинарными) изображениями. Изображение представляет собой двумерную область, имеющую определенный размер  $G$  в пикселях – единичных элементах изображения, точках. Пиксели в бинарном изображении имеют два цвета – черный (учитываемые) и белые (фон).

Упрощенно схема статистического анализа для одномерных ( $s=1$ ) систем может быть представлена так. Область  $G$  разбивается сеткой на квадратные ячейки, каждая со стороной  $\varepsilon \ll L$ , и площадью  $\varepsilon^2$ , где  $L$  – линейный размер области  $G$ . Далее в расчетах учитываются только те ячейки, в которых находится хотя бы один рабочий пиксель. Занятые ячейки нумеруются в пределах  $i=1, 2 \dots N(\varepsilon)$  где  $N(\varepsilon)$  – их общее число. Основой последующих расчетов служит вероятность нахождения произвольной точки (рабочего пикселя) в ячейке с номером  $i$ :

$$p_i(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i(\varepsilon)}{N}, \quad (2)$$

где  $n_i(\varepsilon)$  – количество точек в ячейке  $i$ . Все значения  $p_i(\varepsilon)$  связаны очевидным соотношением

$$\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) = 1. \quad (3)$$

Дальше в мультифрактальном анализе вводится понятие *обобщенной статистической суммы*  $Z(Q, \varepsilon)$ ,

$$Z(Q, \varepsilon) = \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^Q(\varepsilon), \quad (4)$$

куда вероятности  $p_i(\varepsilon)$  входят с показателем степени  $Q$ , который может принимать значения в интервале от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Поведение функции (4) при изменении масштаба изображения ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow \infty$ ) характеризуется не фрактальной размерностью, как у регулярных монофракталов, а в пределе бесконечным *спектром обобщенных фрактальных размерностей*  $D_Q$  (рис.1):

$$D_Q = \frac{\tau(Q)}{Q-1}, \quad \tau(Q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln Z(Q, \varepsilon)}{\ln \varepsilon} = (Q-1) \cdot D_Q. \quad (5)$$

Спектры получают, подсчитывая количество «черных» пикселей в сериях сеточных покрытий изображения. В сериях изменяется размер ячейки  $\varepsilon$  и после подсчетов анализируют статистические параметры полученных рядов чисел (средние значения, среднеквадратичные отклонения, коэффициенты корреляции, и т.д.). Кроме спектров  $D_Q(Q, \varepsilon)$  и  $\tau(Q, \varepsilon)$ , среди статистических характеристик изображения фигурируют другие важные функции (спектры), по форме которых можно оценивать качество и математическую корректность обработки, определяющие надежность статистических оценок [7]. Укажем некоторые наиболее полезные из этих функций:

$$\mu(Q, \varepsilon) = p_i^Q(\varepsilon) / Z(Q, \varepsilon); \quad (6)$$

$$\alpha(\varepsilon, Q) = \left[ \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} \mu(Q, \varepsilon) \cdot \ln p_i(\varepsilon) \right] / \ln \varepsilon; \quad (7)$$

$$f(Q) = \left[ \sum_{i=1}^N (\mu(Q, \varepsilon) \cdot \ln \mu(Q, \varepsilon)) \right] / \ln \varepsilon; \quad f(\alpha) = Q\alpha(Q) - \tau(Q), \quad (8)$$

Порошки готовили осаждением из растворов сульфата железа и восстанавливали в токе водорода при температуре 650°C 1,5 часа. Образцы для фотографирования готовили растиранием порошка между двумя стеклянными пластинками в жидком масле. Фотографировали с помощью оптического микроскопа МБИ-11, с оптическим увеличением до  $\times 400$ . Порошок с добавкой 3% масс углеродных нанотрубок после сушки восстановлен в токе водорода при 580 С. Для обработки изображений использовали специальные программы ImageJ, FracLac и Fiji.

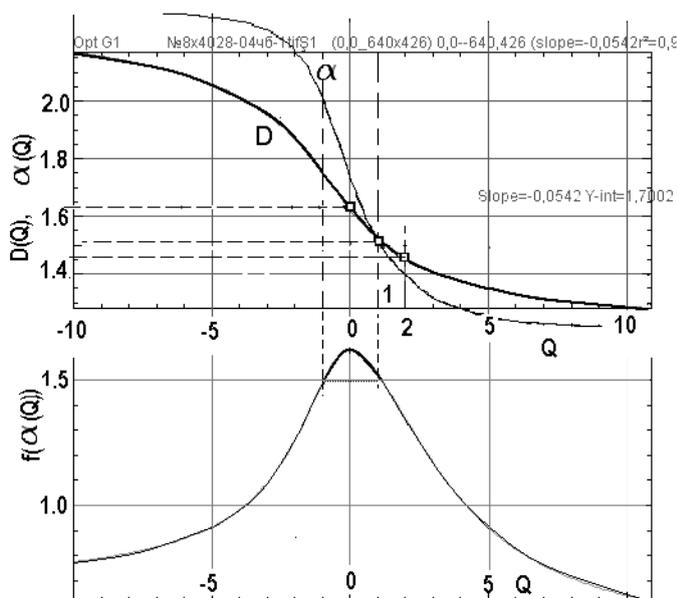


Рис.1. Оптимизированные мультифрактальные спектры  $D(Q)$   $\alpha(Q)$  и  $f(\alpha(Q))$  для порошка восстановленного гидроксида железа.

Статистический анализ фотографий порошка гидроксида железа дает заключение о наличии у него фрактальных свойств самоподобия. Это указывает на существование элементов воспроизведения структуры кристаллической основы в процессе образования новых фаз при высокотемпературном восстановлении гидроксида. Базовая структура в определенной мере сохраняется как при образовании агломератов в процессе синтеза, так и при их механическом разрушении.

Результаты статистического анализа порошка в форме мультифрактальных спектров и числовых констант могут изменяться в зависимости от выбранного алгоритма предварительной обработки

изображения. Для минимизации влияния обработки необходимо обрабатывать серию однотипных изображений объекта с малой концентрацией частиц, а для сравнения разных объектов использовать единый стандартизованный алгоритм обработки.

Заключение о наличии фрактальных свойств и количественных параметрах их уровня делается на основании статистической обработки изображений множества частиц. Точность, согласованность по разным критериям и достоверность оценок в соответствии с известными статистическими закономерностями увеличивается по мере возрастания количества частиц (и количества изображений) и набора методов обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1.Н.Д. Кошель, М.В. Костыря, С.В. Корпач. Мультифрактальный анализ порошков гидроксида железа. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, No. 1, pp. 22-30.

Печенова Г. Г., Черник А. А.  
кафедра Х, ТЭХП и МЭТ, БГТУ

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

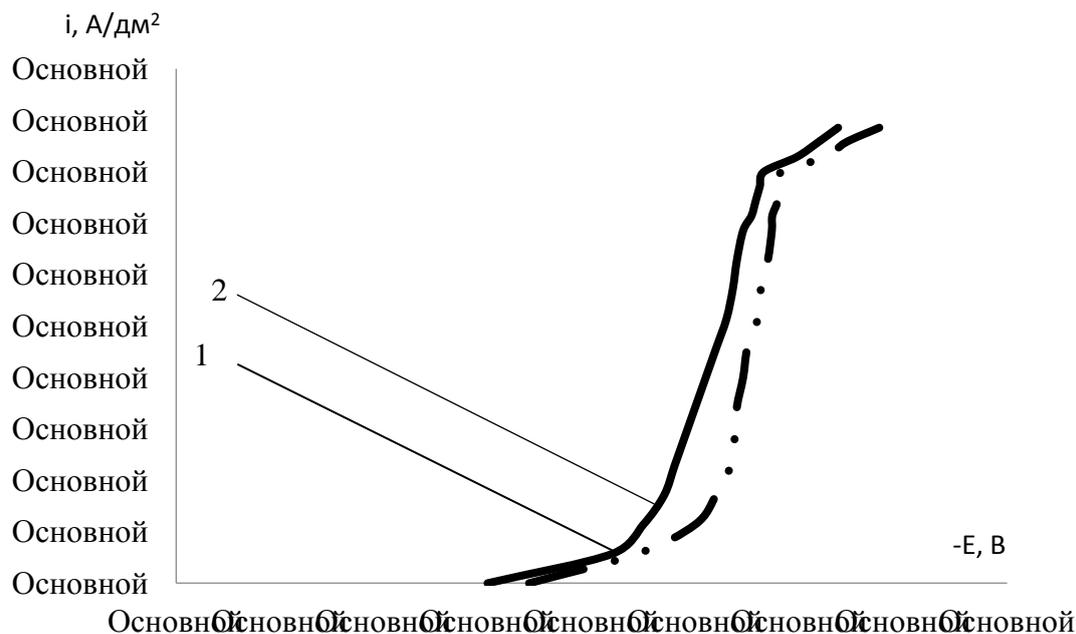
По приблизительным подсчётам около 15 000 тонн батареек в РБ ежегодно отправляется на свалки. Результаты современных исследований показывают, что батарейки являются наиболее токсичным компонентом бытового мусора и требуют особого обращения после использования. Добывать металлы из батареек гораздо легче, чем из руды. Кроме того, переработка позволяет предотвратить загрязнение окружающей среды и сохранить природные ресурсы. Исследования данной научной работы направлены на переработку активной массы использованных марганцево-цинковых источников тока и разработка предложений альтернативных путей уменьшения попадания в окружающую среду тяжёлых металлов из отработанных МЦ ХИТ.

В данной работе произведен анализ процесса разряда источника тока и его переработки.

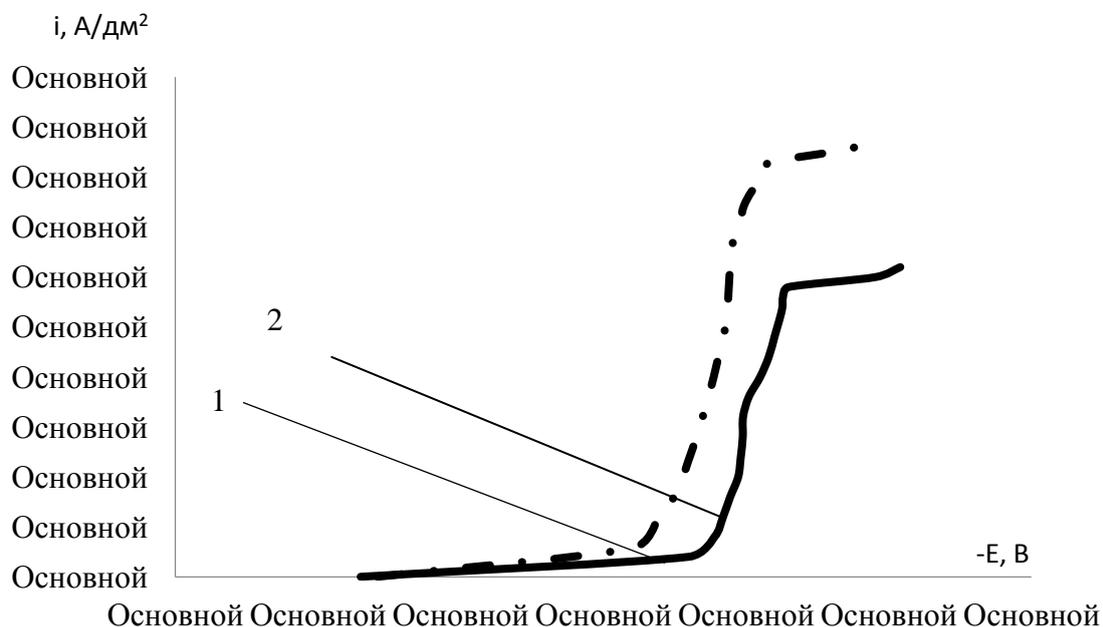
Далее приведены решения для улучшения использования, данного ХИТ.

По электрохимическим свойствам цинк и кадмий относятся к группе металлов, выделяющихся на катоде при сравнительно малом перенапряжении и обладающих высоким током обмена. Вследствие этого осадки цинка из простых кислых растворов получаются крупнозернистыми. Высокое перенапряжение водорода на обоих металлах обеспечивает возможность их катодного осаждения с высокими выходами по току.

Исследование катодной поляризации раствора 10% раствора щелочи NaOH после выщелачивания активной массы со временем выдержки 5 минут выяснило, что цинк осаждается при более высокой поляризации и с лучшим распределением тока и металла по катодной поверхности, формируются светло-серые мелкокристаллические осадки. Оптимальное значение кислотности  $\text{pH} = 7-8$ , выход цинка по току достигает 60%. Поляризационные кривые на стальной катодной поверхности с графитовым анодом видно, что поляризационная кривая смещается в электроотрицательную сторону, что говорит о том, что в растворе присутствует большое количество ионов цинка из-за наличия растворения цинкового анода. Выделение цинка как в щелочных так и в солевых МЦ ХИТ с цинковым Zn анодом, поляризация происходит при потенциале  $E = -0,7 \text{ В}$  (рисунок 1).



**Рисунок 1. – Поляризационные кривые катодного процесса на стальном катоде с цинковым анодом в 10% растворе NaOH после выщелачивания активной массы: 1) солевые МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк); 2) щелочные МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк)**



**Рисунок 2. – Поляризационные кривые катодного процесса на стальном катоде с цинковым анодом в 10% растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после выщелачивания активной массы: 1) солевые МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк); 2) щелочные МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк)**

В растворе 10% кислоты  $H_2SO_4$  с активной массой, со временем выдержки 5 минут, цинк выделяется на катоде, в результате разряда простых гидратированных ионов, но при этом параллельно идет реакция выделения водорода. Процесс протекает при низкой катодной поляризации, но благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на цинке, выход по току стремится к единице. При этом образуются крупнокристаллические осадки. Выход по току цинка достигает 60-70%, но при этом образуются крупнокристаллические осадки, также это видно на поляризационных кривых стальной катодной поверхности с цинковым анодом. Выделение цинка как в щелочных так и в солевых МЦ ХИТ с цинковым Zn анодом, поляризация происходит быстрее при потенциале  $E = -0,6$  В, (рисунок 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химические источники тока: Справочник / под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. - М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
2. Акалиновые батарейки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xn--80aabsug3boo.xn--plai/elementpitanija/83-alkalinovye-batareyki.html>. – Дата доступа: 23.09.2019.

УДК 544.6

Н.М. Хлынова, М.Г. Шевелёва.  
ТИУ, г.Тюмень

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЙОДИД -ИОНОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Йод находит широкое применение в медицине, ветеринарии, в различных отраслях промышленности. Мировое потребление йода составляет 15 тыс. т/год. Текущее потребление в России оценивается до 1500 т/год. В Российской Федерации основным источником йода являются подземные воды. Единственный в России завод по производству йода действует в Краснодарском крае.

В Тюменской области открыто Черкашинское месторождение йодных вод, разведанные запасы которого оцениваются в 870 т/год. Наличие такого крупного месторождения создает предпосылки для организации производства йода именно в Тюменской области.

В связи с изложенным выше разработку простых, экспрессных и экономичных методик определения йодид-ионов в природных водах является актуальной задачей.

Определение йодид-ионов проводили ионометрическим методом. В качестве индикаторного электрода использовали йодид-селективный электрод ЭЛИС-1311. Данный электрод характеризуется стабильностью и быстрым установлением потенциала. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М4 с насыщенным раствором КСl.

Потенциал йодид-селективного электрода измеряли с помощью иономера рН-150М. Время установления равновесного потенциала составило 3-5 минут.

Содержание йодид-ионов определяли методом добавок в соответствии с [1]. Величина добавки составляла 2-5 мл стандартного раствора. Стандартный раствор готовили из препарата KI квалификации ч.д.а. с добавлением раствора для регулирования общей ионной силы (БРОИС). В качестве БРОИС использовали раствор 0,1М  $KNO_3$ .

Концентрацию йодид-иона рассчитывали по формуле:

$$Cx = \Delta C (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}$$

где  $\Delta C$ - прирост концентрации йодид-ионов за счет введения добавки стандартного раствора, моль/л;

$\Delta E$ - изменение потенциала йодид-селективного электрода после введения добавки, мВ;

S-крутизна электродной функции.

Крутизну электродной функции предварительно устанавливали по градуировочному графику зависимости  $E-pC$ . Для построения градуировочного графика измеряли потенциал йодид-селективного электрода в стандартных растворах с концентрацией  $I^-$ -ионов  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  моль/л.

Обработку экспериментальных результатов проводили методами математической статистики.

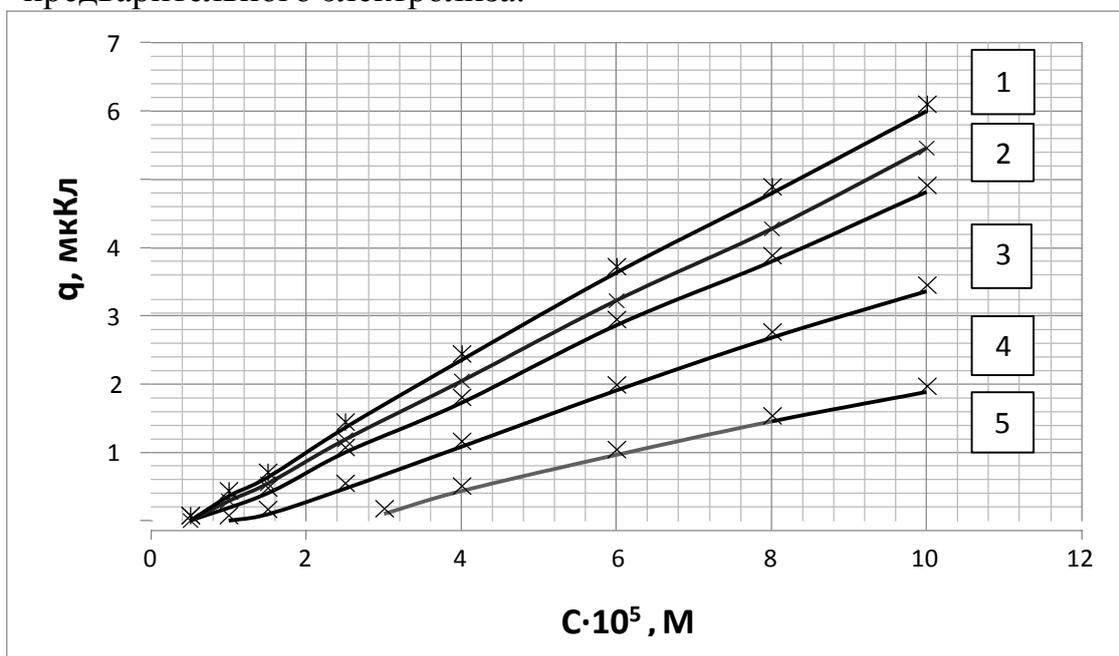
Для определения йодид-ионов в растворах с меньшей концентрацией, чем  $10^{-4}M$ , представляется перспективным метод инверсионной вольтамперометрии. На вольтамперограммах электрорастворения осадков, образующихся на серебряном электроде в растворах, содержащих йодид-ионы, регистрируется один пик тока. Имеется линейная зависимость количества осадка от концентрации йодид-ионов в растворе, которая может быть использована для их аналитического определения.

Серебряный электрод диаметром 2 мм был изготовлен из спектрально чистого серебра, имеющего форму цилиндрического стержня, впаянного в тефлон. Перед проведением серии измерений электрод подвергали механической полировке и тщательно промывали трижды перегнанной водой.

Поляризационные кривые электрорастворения предварительно сформированных на электроде осадков регистрировали на полярографе ПУ-1 с трехэлектродной схемой измерений. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Стандартные растворы, содержащие йодид-ионы, готовили из реагентов марки ч.д.а., фоновые растворы – из реагентов марки о.с.ч; для приготовления растворов использовалась трижды перегнанная вода. Раствор в электрохимической ячейке тщательно деаэрировали аргоном марки х.ч., скорость протекания газа контролировали водяным манометром. Для перемешивания раствора и поддержания постоянных гидродинамических условий использовали магнитную мешалку.

Электроосаждение проводилось из растворов  $0,1M KNO_3$ , содержащих  $10^{-6} \div 10^{-4} M I^-$  при варьировании параметров: потенциала и времени электроосаждения, рН раствора. Установлено, что малорастворимое соединение на поверхности электрода образуется при потенциалах более положительных, чем  $-0,05 V$  и в диапазоне рН=6,0  $\div$  7,0.

На рисунке 1 приведены начальные участки экспериментальных зависимостей количества образовавшегося на серебряном электроде осадка от концентрации йодид-ионов в растворе. Зависимости не выходят из начала координат и отсекают на оси абсцисс отрезки, величины которых не зависят от времени электроосаждения, а определяются потенциалом предварительного электролиза. Чем более отрицателен потенциал, тем больше отсекаемый отрезок, т.е. тем больше концентрация, при которой начинается образование йодида серебра на электроде. Величины отрезков, отсекаемых на оси абсцисс можно считать пределами обнаружения йодид-ионов в растворе при данном потенциале предварительного электролиза.



**Рисунок 1 – Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка от концентрации йодид-ионов в растворе 0,1 М  $\text{KNO}_3$ .  $w=2$  мВ/с;  $t_2=3$  мин;  $-E_2, \text{В}$ : 1 – 0,31; 2 – 0,35; 3 – 0,37; 4 – 0,41; 5 – 0,45.**

С увеличением количества осадка на электроде зависимости  $q(C_A^0)$  меняют свой вид. При достижении определенной концентрации йодид-ионов в растворе количество осадка на электроде перестает быть линейной функцией концентрации анионов.

Зависимости количества образовавшегося на серебряном электроде галогенида серебра от концентрации галогенид-ионов в растворе получены последовательной регистрацией инверсионных

вольтамперограмм без обновления поверхности электрода. Если поверхности электрода обновлять после каждого акта электрорастворения, то линейная зависимость количества образовавшегося на электроде соединения имеет место в значительно большем диапазоне концентраций и сохраняется практически до значений  $q \sim 2 \cdot 10^{-2}$  Кл.

Можно предположить, что увеличение локальной шероховатости поверхности, возникающее при электрорастворении фазового осадка галогенида серебра, приводит при последующем электроосаждении к образованию более мелкокристаллической и менее пористой пленки в анодном процессе. Изменение структуры пленки вызывает уменьшение величины эффективного коэффициента диффузии в пленке и, следовательно, снижает общую скорость процесса роста пленки. Таким образом, состояние поверхности твердого серебряного электрода оказывает значительное влияние на структуру образующейся на его поверхности пленки малорастворимого соединения.

Рекомендованы оптимальные условия электрохимического определения йодид-ионов в растворах при различных концентрациях; определено содержание  $J^-$ -ионов в геотермальных водах Черкашинского месторождения (Тюменская область).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Электрод ионоселективный ЭЛИС-131J. Паспорт ГРБА.418422.015-15 ПС.
2. Чеботин, В.Н. Химическая диффузия в твердых телах / В.Н. Чеботин. М.: Наука. 1989. 208 с.

УДК 675.92.026.7

И .И. Курило<sup>1</sup>, А. А. Касач<sup>1</sup>,  
М. А. Осипенко<sup>1</sup>, Д. С. Харитонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ХИТОЗАН–TiO<sub>2</sub> НА СПЛАВАХ МАГНИЯ**

Хитозан является биосовместимым полимером природного происхождения с антибактериальными свойствами, что обуславливает его использование в качестве покрытий для имплантационных материалов. Хитозан хорошо растворим в уксусной и соляной кислотах. Процесс растворения хитозана в кислых средах сопровождается протонированием его аминогруппы. При рН свыше 6,5 аминогруппа хитозана депротонируется и он переходит в нерастворимую форму. Осаждение покрытий на основе хитозана проводят в слабокислых средах, что вызывает некоторые затруднения при их несении на сплавы магния, которые используются для изготовления биodeградируемых имплантатов. Магний и его сплавы в кислых средах подвержены интенсивному коррозионному разрушению, протекающему с водородной деполяризацией. Выделяющиеся при этом пузырьки водорода приводят к образованию микро- и микродефектов в хитозановом покрытии.

В данной работе предложен способ получения бездефектных композиционных покрытий хитозан–TiO<sub>2</sub> на сплаве магния AZ 91.

Для приготовления растворов для нанесения покрытий хитозан–TiO<sub>2</sub> были использованы следующие вещества: хитозан (99,9%), молекулярной массы 50–190 кДа (NANOSHEL); наночастицы TiO<sub>2</sub> марки р25; ледяная уксусная кислота; NaOH. При приготовлении рабочего раствора в 20 мл дистиллированной воды вводили 2 г оксида титана(IV). Полученную суспензию обрабатывали при помощи гомогенизатора ультразвукового UP 200 Ht (Hielscher Ultrasonics) в течении 5 мин. Затем при тщательном перемешивании вводили 1 г порошка хитозана и 200 мкл ледяной уксусной кислоты. Композиционные покрытия хитозан–TiO<sub>2</sub> получали методом прямого погружения образцов сплава магния AZ91 в приготовленную вязкую суспензию при времени экспозиции 10 с. После нанесения покрытия образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течении 2 ч.

На рисунке 1 *а* представлена фотография поверхности полученного покрытия. В структуре покрытия можно выделить характерные дефекты в виде пор и отслаиваний. Стоит отметить, что полученное покрытие характеризуется низкой адгезией к подложке. Это объясняется тем, что в процессе сушки остатки раствора уксусной кислоты активно взаимодействуют с магниевой подложкой, в результате чего выделяется большое количество водорода, что приводит к ее отслаиванию покрытия и образованию в нем сквозных пор.

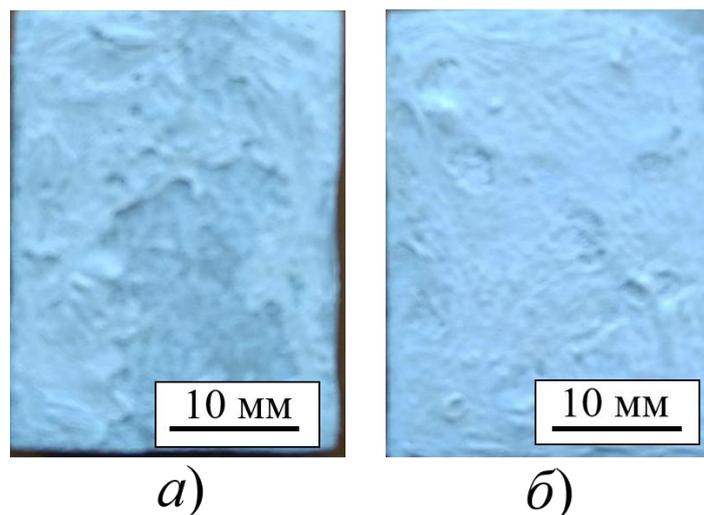


Рисунок 1 – Фотографии поверхности покрытия

С целью уменьшения степени дефектности покрытия и улучшения его адгезионных свойств был разработан способ формирования покрытий хитозан– $\text{TiO}_2$ , включающий стадию предварительного нанесения подслоя хитозана из щелочных растворов. Для этих целей были приготовлены растворы 1М NaOH (раствор А) и хитозана с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> (раствор Б). Пленка хитозана наносилась методом последовательного погружения сплава AZ 91 в растворы А и Б. Количество циклов погружения – 5. После нанесения покрытия, образец подвергали сушке в течение 1 ч в сушильном шкафу. Визуальный осмотр покрытия показал отсутствие видимых дефектов. На поверхность полученного образца наносили покрытие хитозан– $\text{TiO}_2$  (рисунок 1 *б*). Полученное двухслойное покрытие обладает существенно меньшим количеством дефектов и характеризуется более высокой адгезией к подложке, что обусловлено нейтрализацией уксусной кислоты гидроксидом натрия, примеси которого содержатся в подслое хитозана.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать на сплавах магния малодефектные композиционные покрытия хитозан– $\text{TiO}_2$  с высокими адгезионными свойствами к подложке.

УДК 621.794.61+621.794.5

М.А. Осипенко, Д.Е. Потихонин, И.И. Курило  
(БГТУ, г. Минск)

## ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА МАГНИЯ AZ31 В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТА НАТРИЯ

Магний и его сплавы благодаря их отличной формуемости, низкой плотности и оптимальному соотношению прочности и массы находят применение в различных областях промышленности, таких, как аэрокосмическая, военная, автомобильная. Однако широкому использованию сплавов магния препятствует их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокой реакционной способностью. В настоящее время для повышения коррозионной стойкости сплавов магния широко используют ингибиторы на основе растворимых соединений переходных металлов.

Цель данной работы – установление зависимости коррозионной устойчивости сплава магния AZ31 в растворах хлорида натрия от содержания в нем молибдата натрия.

Для изучения защитных свойств использовали метод линейной поляризации в 0.05 М растворе хлорида натрия в отсутствие и при наличии молибдата. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +700 мВ относительно стационарного потенциала.

Установлено, что в растворе хлорида натрия в отсутствие молибдата натрия на границе раздела фаз *исследуемый образец /электродлит* потенциал разомкнутой цепи (ОСР) составляет –1.55 В. Введение в систему  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в начальный момент времени приводит к смещению потенциала в электроположительную область с последующим выходом на плато. Установлено, что значения ОСР становились более положительными при увеличении концентрации ингибитора в растворе, что может быть связано с ростом толщины адсорбируемой пассивной пленки на поверхности образца сплава магния AZ31.

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых показал, что при отсутствии в растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  значение плотности тока коррозии составляет  $i_{\text{корр}} = 1.12 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> (таблица). При введении в систему молибдата натрия в количестве 5 ммоль/дм<sup>3</sup> плотность тока коррозии увеличивается, что обусловлено частичной пассивацией поверхности образца из-за недостаточного количества ингибитора в коррозионной среде.

Увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в растворе от 50 до 100 ммоль/дм<sup>3</sup> приводит к уменьшению значений плотностей токов коррозии, что свидетельствует о том, что образуемая на поверхности образца магниевом сплава пассивная пленка обеспечивает достаточную защиту от воздействия хлорид-ионов на магниевую подложку.

Таблица – Параметры коррозии сплава магния AZ31, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

Концентрация $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$E_{корр}$ , В	$i_{корр}$ , А/см <sup>2</sup>	$EI$ , %
0	-1.388	$1.12 \cdot 10^{-6}$	–
5	-1.300	$9.95 \cdot 10^{-5}$	–
50	-1.249	$3.31 \cdot 10^{-7}$	70
100	-1.218	$2.67 \cdot 10^{-7}$	75

Для оценки эффективности ингибитора использовали величину защитного эффекта  $EI$ , рассчитанную по уравнению:

$$EI, \% = \frac{i_{корр}^0 - i_{корр}}{i_{корр}^0} \cdot 100$$

где  $i_{корр}^0$ ,  $i_{корр}$  – значения плотности тока коррозии образца в растворе 0.05 NaCl без ингибитора и в его присутствии соответственно.

Расчет защитного эффекта показал, при концентрации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  100 ммоль/дм<sup>3</sup> в растворе хлорида натрия был достигнут максимальный защитный эффект, который составил 75 % (таблица).

Таким образом, проведенные исследования показали, что молибдат натрия при концентрации более 50 ммоль/дм<sup>3</sup> может использоваться в качестве эффективного ингибитора процесса коррозии сплава магния AZ31 в хлоридсодержащих средах.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

## САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Пянко А.В., Черник А.А., Алисиенок О.А.,  
Сакович А.С., Чернявская Е.Ф.

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время существует проблема дезинфекции и обеззараживания металлических поверхностей. По данным Европейского комитета по здравоохранению ежегодно порядка 15% населения заражаются больничными инфекциями. Контактный косвенный путь, суть которого заключается в том, что человек заражается через контактный предмет, является одним из основных способов передачи инфекций. В связи с этим разработка и исследование гальванических покрытий, обладающих антибактериальными свойствами, является перспективным направлением для исследования.

Для электрохимических покрытий, используемых для контактных поверхностей, повышенные износо- и коррозионная стойкость являются необходимыми требованиями.

Таким образом, целью работы являлось разработка электрохимических покрытий с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами, обладающими при этом свойствами самоочистки и антибактериальности без необходимости ультрафиолетового излучения [1, 2].

В качестве объекта исследования было выбрано композиционное электрохимическое покрытие на основе сплава олово-никель, который содержал в своем составе композит «ядро-оболочка».

Диоксид титана и композиты на его основе имеют высокие фотокаталитические свойства, которые могут придать поверхности антибактериальные свойства [3].

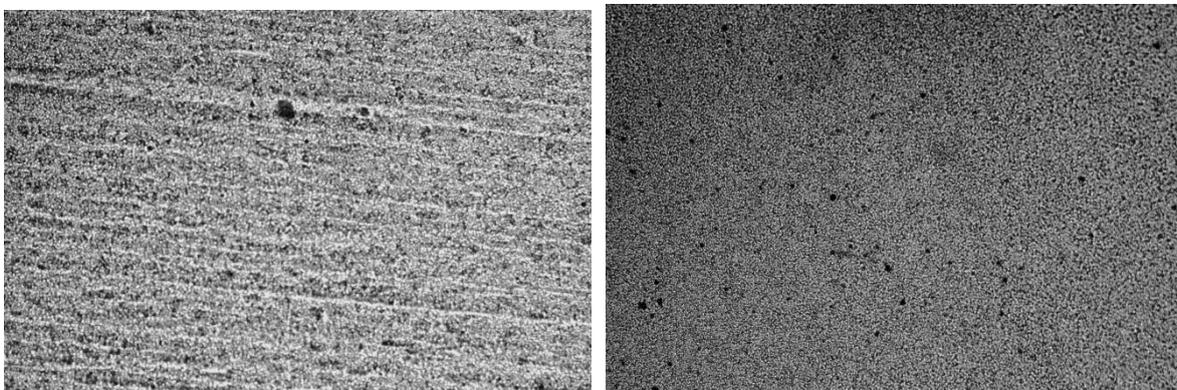
Для электрохимического осаждения композиционных покрытий использовали фторид-хлоридный электролит нанесения сплава олово-никель в состав которого вводился композит «ядро-оболочка».

Исследовано влияние температуры осаждения и рН фторид-хлоридного электролита электрохимического формирования покрытия никель-олово-диоксид титана на ход поляризационных кривых электрохимического осаждения. Установлено, что присутствие диоксида титана влияет на ход поляризационных кривых. При увеличении концентрации в электролите композита происходит

смещение поляризационных кривых в более электроположительную сторону по сравнению со сплавом [4].

Установлено, что включение диоксида в состав покрытия приводит к незначительному снижению выхода по току электроосаждения покрытия никель-олово (1-2 %).

Исследовано влияние температуры на электрохимическое осаждения покрытия никель-олово-«ядро-оболочка». При превышении допустимого температурного диапазона (60-70<sup>0</sup>С) наблюдается подгар покрытий, а при повышении рН электролита (выше 3,5) диоксид титана значительно хуже распределяется в электролите, что влечет за собою образование матовых, неравномерных покрытий.



а

б

Рисунок 1 – Изображение поверхности полученных покрытий:  
а) Sn-Ni, б) Sn-Ni-композит «ядро-оболочка»

На рисунке 1 представлено изображение структуры сформированных покрытий. Установлено, что композиционные электрохимические покрытия однородные, блестящие без видимых трещин.

Для определения антибактериальных свойств фотокаталитических покрытий использовали метод, изложенный в ISO 27447:2009. Перед исследованием образцы помещали в чашки Петри, заливали ~ 20 мл этанола (96%) и стерилизовали в течении 2 ч, затем чашки помещали под ультрафиолетовую лампу, сливали спирт и высушивали поверхность пластинок при комнатной температуре под UV облучением.

Оценку бактерицидной активности защитных покрытий (способность обуславливать гибель клеток) оценивали с помощью фактора редукции (FR), который определяли по формуле:

$$FR = \log \left( \frac{K_2}{K_1} \right), \quad (1.1)$$

где  $K_1$  – концентрация жизнеспособных клеток после инкубирования в присутствии биоцидного препарата, КОЕ/см<sup>3</sup>;

$K_2$  – концентрация жизнеспособных клеток в питательной среде без биоцида, КОЕ/см<sup>3</sup>.

Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям *St. aureus ATCC 6538*

Образец	Концентрация бактериальных клеток С, КОЕ/мл	
	Под UV облучением	Без UV облучения
Sn-Ni	$8,0 \cdot 10^1$	$5,3 \cdot 10^5$
Sn-Ni-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (2 г/л)	$5,0 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^5$
Sn-Ni-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (4 г/л)	$1,0 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^5$
Sn-Ni-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (6 г/л)	$4,0 \cdot 10^1$	$5,9 \cdot 10^5$

По результатам опыта все образцы оказывают сильное воздействие на тест-бактерии и проявляют бактерицидные свойства; их применение совместно с обработкой УФ-светом позволяет снизить на четыре порядка концентрацию микроорганизмов.

Таким образом, проведен подбор электролита для осаждения антибактериальных покрытий на основе сплава олово-никель. Установлены кинетические зависимости, выявлено влияние температуры и рН электролита на физико-химические и механические свойства сформированных композиционных покрытий.

### Список литературы

1. Lačnjevac U.Č., Jović V.D., Jović B.M. // *Zaštita materijala*. – 2011. – V. 52. – P. 153–158.
2. Пянко А.В., Макарова И.В., Харитонов Д.С., Макеева И.С., Алисиенок О.А., Черник А.А. // *Неорг. матер.* 2019. Т. 55. № 6. С. 609-616.
3. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Maksimovskikh A.I., Fedorova O.V. // *INMA*. – 2016. – Т. 52, № 3. – P. 294-300.
4. Пянко А.В., Черник А.А., Алисиенок О.А. // «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019»

УДК 541.138.2

А.В. Пospelов, науч., сотр.,  
А.А. Касач, асп.,  
С.С. Ветохин, доц., к.ф.-м.н.,  
(БГТУ, Минск)

## **КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВАСТЬ СТАЛИ МАРКИ AISI 316 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОЗОНА И ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ**

Использование дезинфекции систем водоснабжения, в качестве меры общественного здравоохранения, привело к значительному сокращению количества людей, заражающихся инфекционными заболеваниями через питьевую воду. Многие дезинфицирующие средства при передозировке или неправильном использовании в процессе очистки воды могут оказывать сильное коррозионное воздействие металлические конструкции систем водоснабжения, что может приводить к их более быстрому выходу из эксплуатации.

Хлор является наиболее распространенным химическим дезинфицирующим средством для очистки воды. Хлор для этих целей используют в виде сжиженного газообразного вещества, либо в виде растворов гипохлоритов щелочных и щелочноземельных металлов.

Хлорсодержащие вещества используются не только, как основное дезинфицирующее средство при очистке воды, но также в качестве остаточного дезинфицирующего средства при хранении воды в распределительных системах. Металлы и их сплавы при длительном контакте хлорсодержащими средами подвержены более быстрой коррозии, чем в чистой воде [1,2].

В настоящее время озон является альтернативой хлорсодержащим дезинфицирующим средствам. Озонсодержащие дезинфицирующие растворы обладают низкой коррозионной активностью по отношению к металлическим конструкциям систем водоснабжения. Низкая коррозионная активность озонированных сред обусловлена коротким временем жизни озона [3].

Нержавеющие стали наиболее часто используются для изготовления элементов систем водоснабжения, вследствие их высокой коррозионной устойчивости в различных средах. Известно, что нержавеющие стали склонны к точечной (питтинговой) коррозии в хлоридсодержащих средах [4].

Цель данной работы – исследование коррозионной устойчивости стали марки AISI 316 в водных растворах озона и гипохлорита кальция.

В качестве дезинфицирующих средств использовались: 2% раствор гипохлорита кальция и растворенный в воде озон. Генерация озона проводилась при помощи каскадного турбоозонатора марки ВГО-15. Параметры процесса озонирования воды: концентрация озона в газовой смеси – 2,7 г/м<sup>3</sup>; расход газовой смеси – 13,2 дм<sup>3</sup>/мин; производительность по озону – 2,14 г/ч. Обработку воды проводили в течение 30 минут. Объем обрабатываемой воды – 1000 дм<sup>3</sup>. Концентрация озона в воде составляла 6,21 мг/дм<sup>3</sup>. Элементный состав нержавеющей стали марки AISI 316 определяли с помощью искрового оптико-эмиссионного спектрометра GNR.ML150 (MiniLab 150). Элементный состав исследуемой стали приведен в таблице.

Таблица – Элементный состав нержавеющей стали марки AISI 316

Содержание элементов, мас. %									
C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Fe
0,018	1,531	0,484	0,051	0,022	16,15	2,093	11,27	0,011	ост.

Снятие поляризационных кривых стали марки AISI 316 в дезинфицирующих средах проводили на потенциостате-гальваностате р-40х в стандартной трехэлектродной ячейке при линейной скорости развертки 1 мВ/с. Рабочая площадь поверхности рабочего электрода составляла 1 см<sup>2</sup>. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку.

На рисунке представлены поляризационные кривые стали AISI 316 в исследуемых коррозионных средах.

На анодных ветвях поляризационных зависимостей стального электрода, снятых в озонированной и водопроводной воде в области потенциалов 0,4–1,38 В присутствует широкая пассивная область. Установлено, что озонирование воды приводит к уменьшению значений плотности тока коррозии от  $2,75 \cdot 10^{-8}$  до  $2,4 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> и плотности тока пассивной области  $1,30 \cdot 10^{-5}$  до  $9,24 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Уменьшение значений плотности тока коррозии, а также плотности тока в пассивной области обусловлено пассивацией поверхности стали озоном. Более высокая скорость коррозии стали марки AISI 316 наблюдается в водном растворе гипохлорита кальция. При потенциале 0,92 В на анодной ветви поляризационной зависимости происходит пробой пассивной пленки, что приводит к активному растворению стали в водном растворе гипохлорита кальция.

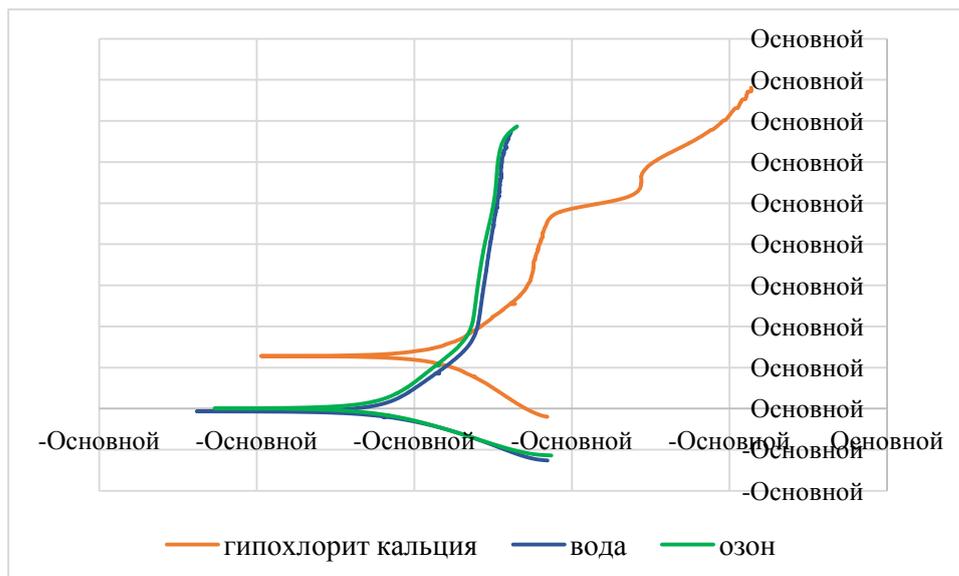


Рисунок – Поляризационные кривые стали марки AISI 316  
в исследуемых дезинфицирующих средствах

Таким образом, с точки зрения коррозионной активности, использование водных растворов озона в качестве дезинфицирующих средств более целесообразно, чем хлорсодержащих растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Romanovski, V. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective / V. Romanovski, P.M. Claesson, Y.S. Hedberg // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – 27(11). – 12704–12716.

2 Romanovski, V.I. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems / V.I. Ramanouski, A. D. Gurinovich, Yu. N. Chaika, P. Wawzhenyuk // *Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances*. – 2013. № 3. – P. 51–56.

3 Романовский, В.И. Технические аспекты использования озона в водоподготовке / В.И. Романовский [и др.]. // *Вода Magazine* – 2016. – Т. 2. – С. 36–41.

4 Романовский, В.И. Сравнительный анализ эффективности дезинфекции сооружений водоснабжения дезинфицирующими растворами / В.И. Романовский, И.В. Рымовская, С. Янь Фэн // *Вода magazine*. – 2015. – №10(98). – С. 18–21.

УДК 544.478, 621.382.049.77

Алисиенок О.А.<sup>1</sup>, Лавицкая А.С.<sup>1</sup>, Шумская Е.Е.<sup>2</sup>, Жидко Т.В.<sup>2</sup>,  
Хорошко Л.С.<sup>3</sup>, Ворошкевич Д.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

## КАТАЛИТИЧЕСКИ- АКТИВНЫЕ ПЭТФ-МЕМБРАНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

**Введение.** Структуры на основе диоксида титана находят широкое применение в качестве сорбента или фотокатализатора. В  $\text{TiO}_2$  под действием ближнего УФ-излучения происходит образование электрон-дырочной пары, с последующим выходом носителей заряда на поверхность частицы, и мигрируют по поверхности, принимая участие в химических реакциях. Это приводит к образованию свободных радикалов, которые могут окислять (минерализовать) практически любое органическое соединение до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Принимая во внимание невысокую цену и фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$ , перспективным видится его применение для очистки воды или воздуха от органических соединений. С точки зрения практического применения наиболее эффективным видится использование  $\text{TiO}_2$  не в виде индивидуального соединения, а в качестве покрытия, нанесенного на пористую матрицу. При таком подходе молекулы органических веществ, содержащиеся в потоке воды или воздуха будут адсорбироваться на поверхности  $\text{TiO}_2$  и под действием света от УФ-источника окисляться до углекислого газа и воды. Кроме того, образующиеся свободные радикалы будут губительными для вредных микроорганизмов, которые в обычных условиях обладают устойчивостью к ультрафиолету.

В работе получены системы «ПЭТФ ТМ +  $\text{TiO}_2$ », исследованы морфология и структурные характеристики полученных систем, изучена фотокаталитическая активность.

**Методика эксперимента.** ПЭТФ пленки с толщиной 123 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)), облучались на циклотроне DC-60 ионами Kr с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом  $10^4 \text{ см}^{-2}$ , сенсибилизировались УФ-лампой (253,7 нм), полученные треки растравливались в 2,2 М растворе NaOH при температуре 85°C в течении 5 минут. ТМ промывали в

нейтрализующем растворе и дистиллированной воде. Поверхность ТМ изучалась сканирующим электронным микроскопом JEOL-7500F (СЭМ) на 50 порах на каждом образце, в результате чего было показано, что поры после травления имеют диаметр 500 нм.

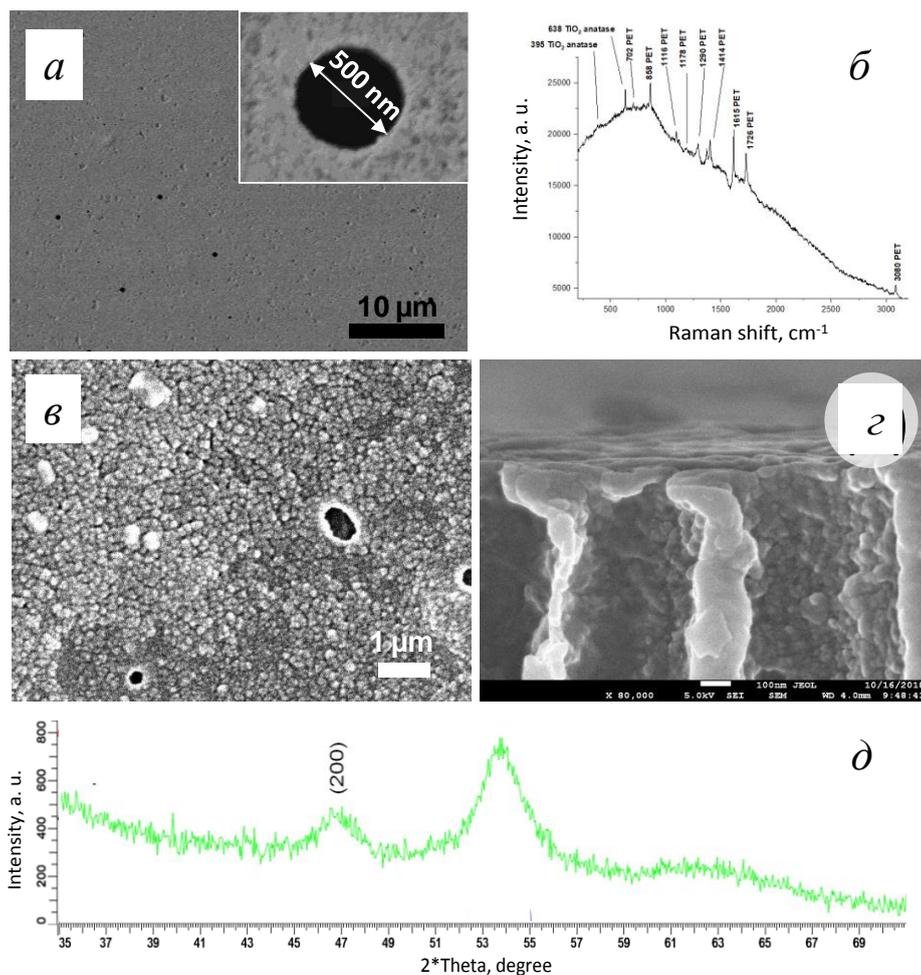
Гидрозоли диоксида титана получали двухступенчатым методом. На первом этапе проводили осаждение гидратированного диоксида титана из растворов тетрахлорида титана (растворы в воде и изопропиловом спирте). Полученные осадки фильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. На втором этапе полученный осадок гидратированного диоксида титана подвергался пептизации. В качестве кислоты-пептизатора использовали сильные одноосновные неорганические кислоты: азотную и хлороводородную. ПЭТФ ТМ предварительно промывали в ацетоне, сушили. Затем погружали в золь с концентрацией 0,5 мас.% выдерживали в течение 60 сек. Далее пленки промывали в дистиллированной воде методом погружения. Цикл «нанесение золя – промывка» повторяли три раза. Термообработку ПЭТФ ТМ с осажденным  $\text{TiO}_2$  проводили в сушильном шкафу при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 минут.

Результаты осаждения диоксида титана контролировали посредством изучения поверхности образцов «ПЭТФ-мембрана +  $\text{TiO}_2$ » методами СЭМ. Состав и структурные особенности исследовались методами энергодисперсионного анализа (ЭДА, Oxford Instr.), рентгенофазового анализа (РФА, D8 ADVANCE ECO) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС, INTEGRA Spectra).

Фотокаталитическую активность исследуемого образца в отношении органических загрязнителей изучали по степени декомпозиции модельного загрязнителя – красителя Родамина В в водном растворе с концентрацией 2,5 мг/л. Экспонирование осуществляли облучением растворов источником ультрафиолетового излучения ( $\lambda_{max} = 365\text{ нм}$ ) в течение 4 ч. Изменение концентрации красителя в растворе определяли по оптическим спектрам его поглощения в диапазоне длин волн 400–800 нм, записанным на одноканальном спектрофотометре Proscan MC122 при комнатной температуре. Влияние абсорбции красителя мембраной на спектры поглощения растворов инструментально не зарегистрировано.

**Результаты и обсуждение.** Были получены ионно-трековые мембраны с диаметрами пор  $500 \pm 15\text{ нм}$  (рис. 1). Из СЭМ-изображения (рис. 1в) видно, что в результате двухступенчатого гидролиза диоксида титана на поверхности полимерной мембраны формируется достаточно равномерное покрытие, состоящее из НЧ  $\text{TiO}_2$ , равномерно распределенных по поверхности мембраны. СЭМ-

изображение высокого разрешения скола модифицированной мембраны (рис. 1г), показывает, что на поверхности мембран формируются отдельные НЧ  $\text{TiO}_2$  с размерами до 50 нм. На стенках пор также локализуется  $\text{TiO}_2$  в виде отдельных НЧ, однако, НЧ имеют более гладкую форму, чем НЧ на поверхности у которых наблюдаются острые кристаллические грани. Также сколы (рис. 1е) позволяют оценить толщину слоя диоксида титана на поверхности мембраны, которая не достигает 100 нм.

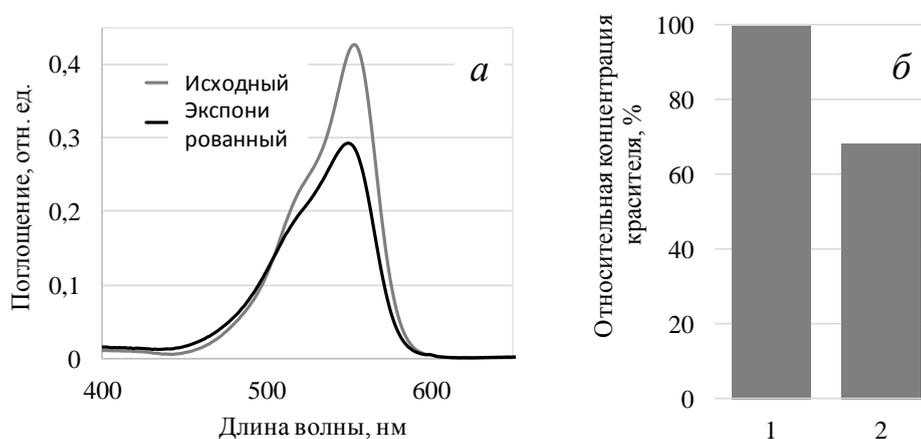


**Рисунок 1.** Морфологические и структурные особенности системы «ПЭТФ-мембрана +  $\text{TiO}_2$ »: СЭМ-изображение мембраны (а), КРС-спектр системы «ПЭТФ-мембрана +  $\text{TiO}_2$ » (б); СЭМ-изображение системы (в) скола (г), РФА (д).

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 1д) присутствуют пики характерные для  $\text{TiO}_2$ -анатаза, которая имеет тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой  $I4_1/amd(141)$  и параметрами решетки  $a=3,88426$ ,  $c=9,63115$   $d=1,95029$ . Размеры кристаллитов составляют  $L=12,05$  нм при степени кристалличности

диоксида титана 53,7 %. Спектр КРС системы «ПЭТФ-мембрана +  $\text{TiO}_2$ » подтвердил присутствие на поверхности ПЭТФ-пленок наночастиц  $\text{TiO}_2$ -анатаза, характерные полосы комбинационного рассеяния кристаллической формы анатаза наблюдаются при 395, и 638  $\text{cm}^{-1}$ . Другие колебательные моды анатаза (140, 190, 350 и 520  $\text{cm}^{-1}$ ), очевидно перекрываются спектром полимера.

На рис. 2, а приведены спектры поглощения исходного тестового раствора и раствора после экспонирования в присутствии мембраны с  $\text{TiO}_2$ . Относительное уменьшение концентрации Родамина В в растворе ( $C/C_0$ ), оцененное по отношению пиковой интенсивности поглощенного излучения в облученном растворе к пиковой интенсивности поглощения излучения в исходном растворе (на длине волны 553 нм), составило 31 % (рис. 2, б).



**Рисунок 2.** Спектры поглощения тестовых растворов (а) и изменение относительной концентрации Родамина В (б) после экспонирования

**Выводы.** Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность покрытия поверхности ПЭТФ ТМ наночастицами диоксида титана. Размер частиц  $\text{TiO}_2$ , получаемых на поверхности ПЭТФ ТМ при концентрации золя 0,5 мас. %, составляют 50 нм, указывает на перспективность их использования для создания дышащего активного функционального материала, который может быть использован для упаковки пищевых продуктов или стерильных медицинских пластырей, имеющих антибактериальную и самоочищающуюся поверхность. Используемый фотокаталитический процесс дает уникальную возможность окислять органические соединения и позволяет рассчитывать на широкие перспективы использования фотокатализа на практике. Также стоит отметить, что важным преимуществом реализуемых систем «ПЭТФ ТМ +  $\text{TiO}_2$ » будет являться то, что катализатор может быть использован повторно.

УДК 541.13:621.315.592.3

Л.П. Милешко  
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

## **АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Электроника анодных оксидных пленок (АОП) нанометровой толщины является перспективным научным направлением [1].

Анодные оксидные пленки (АОП) этих материалов являются перспективными наноматериалами и могут применяться в технологии создания элементов кремниевых интегральных микросхем в качестве диффузанта [2, 3] и диэлектрика [1].

Исходные наноструктуры Si (111) - термические оксидные пленки (ТОП) толщиной 80 нм получали термическим окислением кремния р- и n-типа с удельным сопротивлением 1 и 15 Ом·см соответственно, в сухом кислороде при температуре 1423 К [4].

Толщину пленок измеряли при длине волны света 541 нм на эллипсометре Э-3 по ненулевой методике. Разрешающая способность со степенью надежности 0,95 была не хуже 1-2 нм.

Конверсия ТОП в АОП осуществлялась при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> в электролитах на основе тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС):

- боратном (1,5 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> + 0,04 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + ТГФС);
- фосфатном (1,5 М Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> + 0,04 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + ТГФС).

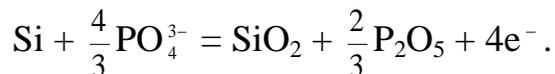
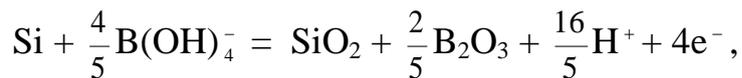
Средняя скорость прироста ТОП до АОП толщиной 106 и 102 нм составляла 0,072 и 0,092 нм/с соответственно, т.е. в фосфатном электролите в 1,3 раза выше, чем в боратном.

Исходные АОП кремния [5] выращивали также в электролите без добавок борной и ортофосфорной кислот.

В боратном электролите реанодирование АОП толщиной 101 нм до 109 нм происходило со скоростью, превышающей в 1,25 раза скорость роста исходной пленки.

В фосфатном электролите реанодирование АОП толщиной 85 нм до 88 нм протекало со скоростью в 2,7 раза выше, чем образование исходной пленки.

Повышение скорости роста АОП во время повторного анодирования может быть обусловлено образованием дополнительного количества диоксида кремния согласно парциальных анодных реакций:



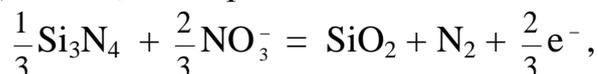
Пленки нитрида кремния толщиной 77 нм [6] были получены азотированием силана аммиаком в потоке водорода при температуре 1323 К

Процесс электролитического анодирования в диапазоне плотностей тока 100-300 А/м<sup>2</sup> проводили при комнатной температуре в электролитической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными кварцевой мембраной анодным и катодным пространствами, размещенной в вытяжном шкафу. Объем электролита (этиленгликоль с добавками 0,04 М азотной кислоты и 0,1 М воды) составлял 75 мл, расстояние между анодом и платиновым катодом (2×10 мм) было равно 2 см, между анодом и вспомогательным электродом (насыщенный каломельный электрод) - 0,5 см. После полного прокисления пленки нитрида кремния скорость последующего анодирования кремния при плотностях тока выше 150 А/м<sup>2</sup> превышает скорость анодного окисления нитрида кремния.

Это хорошо согласуется с тем обстоятельством, что изменение энергии Гиббса для реакции:



составляет 767,1 кДж/моль, а для реакции:



552,9 кДж/моль, т.е. в 1,4 раза меньше.

Ниже приведены примеры практического применения анодного окисления окисления наноструктур в микро- и нанoeлектронной технологии.

Последовательность операций заключается в следующем:

- а) локальное утонение пленки термического SiO<sub>2</sub>;
- б) анодирование термического диоксида кремния;
- в) формирование р-п-перехода диффузией примеси из легированных АОП (ЛАОП);

г) травливание легированной АОП (ЛАОП) в диодных окнах и нанесение алюминиевой металлизации.

Основные этапы маршрутной технологии изготовления диодной структуры многодиодной матрицы с употреблением диффузии бора или

фосфора из анодно-окисленной пленки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приведены ниже:

- а) вскрытие диодных окон;

- б) осаждение пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- в) конверсия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в ЛАОП и формирование p-n-перехода диффузией примеси из неё в кремний;
- г) травление ЛАОП в диодных окнах и нанесение алюминиевой металлизации.

При использовании в качестве твердого диффузанта анодноокисленных пленок нитрида, нелегированных АОП и термического диоксида кремния можно вскрывать контактные окна после диффузии, без фоторезистивной маски, за счет более высокой скорости травления ЛАОП, чем маскирующего покрытия, что позволит исключить одну фотолитографическую операцию при создании диодных структур фотодиодных матриц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Милешко Л. П. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах : монография, 2 изд., перераб. и доп. / Л. П. Милешко ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2019. – 188 с.
2. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Совместная диффузия мышьяка с фосфором или бором из анодных оксидных пленок в кремний // Физика и химия обработки материалов. 2004. №2. С. 84-86.
3. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Влияние процесса анодного окисления кремния на параметры диффузии примесей бора и фосфора из легированных оксидных пленок // Известия вузов. Электроника. 2004. №5. С. 25-32.
4. Милешко Л.П. Анодное электролитическое легирование термических оксидных пленок // Физика и химия обработки материалов. 2002. №6. С. 55-59.
5. Милешко Л. П., Авдеев, С. П. Реанодирование анодных оксидных пленок в легирующих электролитах // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 4. С.61-63.
6. Милешко Л.П., Варзарев Ю.Н. Анодное окисление пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на кремнии в боратных и фосфатных электролитах на основе этиленгликоля // Физика и химия обработки материалов. 2002. №3. С. 38-44.

УДК 620.143

Никитина Е.В.<sup>1,2</sup>, Карфидов Э.А.<sup>1,2</sup>,  
Мазанников М.В.<sup>1,2</sup>, Потапов А.М.<sup>1</sup>, Зайков Ю.П.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,  
Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

В настоящее время для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) используют водные технологии, обладающие такими минусами как: длительную выдержку ОЯТ до начала переработки, существенное количество жидких отходов. Высокотемпературная электрохимическая технология переработка ОЯТ лишена ряда недостатков существующих ныне технологий, расплавленные соли практически не подвергаются радиолизу и поэтому выдержка ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года.

Солевые расплавы как среды для пирохимических и пирометаллургических методов переработки отработавшего топлива обладают рядом достоинств. Это радиационная стойкость; высокая термическая устойчивость; возможны высокие концентрации делящихся материалов; соли, применяемые, применимые для переработки топлива, не являются замедлителями нейтронов; отсутствуют кинетические затруднения химических процессов, за счет высоких скоростей.

Конструкция реактора на расплавленных солях обладает рядом преимуществ по сравнению с наиболее распространенным вариантом водяного охлаждения: работа происходит при более низком давлении в активной зоне и более высокой температуре; соли фторидов и хлоридов являются перспективными теплоносителями, в результате чего позволяют расширить рабочий температурный интервал установок; при утечке топлива, аварии не образуются взрывоопасные газовые смеси при контакте с водой и влажной атмосферой.

При разработке жидкосолевого реактора одной из наиболее острых проблем является проблема выбора конструкционного материала, стойкого по отношению к окислителям, присутствующим в топливной соли. Для выбора наиболее подходящего из ряда кандидатных материалов, целесообразно расчетно-теоретическое исследование значений изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия компонентов кандидатных материалов

(никель, медь, молибден, хром, железо, ниобий) с солевой средой фторидных расплавов на основе фторидов лития, натрия, калия (FLiNaK) с содержанием фторидов актиноидов и их имитаторов (фториды плутония, неодима, церия, урана). Расчет равновесия помогает определить направление движущей силы процесса коррозии в данных системах, а также позволяет учитывать реальные концентрации компонентов и их распределение по фазам. Многовариантные расчеты позволяют сопоставить различные материалы и системы между собой по коррозионной стойкости и коррозионной активности соответственно и выбрать наиболее подходящий конструкционный материал.

Для всех реакций окисления компонентов кандидатных конструкционных материалов фторидами компонентов соли изобарно-изотермические потенциалы принимают положительные значения. Это означает, что во всех таких реакциях равновесие смещено в сторону исходных реагентов, то есть в сторону металла. Однако есть некоторые реакции, изотермический потенциал которых близок (по сравнению с другими) к нулю, что означает, что заметная часть металла должна перейти в окисленную форму для поддержания равновесия. При отводе продуктов реакции из системы процесс окисления конструкционного материала может продолжаться. Среди рассмотренных кандидатных конструкционных материалов наименьшее значение изобарно-изотермического потенциала соответствует реакциям окисления хрома, наибольшее – никеля. Среди рассмотренных окислителей наименьшее значение изобарно-изотермического потенциала соответствует реакциям восстановления урана (IV).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00022;

Funding: The reported study was funded by RFBR and ROSATOM, project number 20-21-00022.

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, ст. научн. сотр.  
Е.М. Шембедь, зав. НИЛ ХИТ  
(ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр)

## ВАНДАТЫ КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА АНОДЕ ДЛЯ Li-АККУМУЛЯТОРОВ

Оксид ванадия  $V_2O_5$  используют как катодный материал в литиевых аккумуляторах (ЛА) [1]. В процессе обратимой интеркаляции ионов лития в оксиде  $V_2O_5$  осуществляются фазовые переходы, в которых фазы показывают различную степень структурных изменений. Существует проблема потери разрядной емкости при циклировании  $V_2O_5$ , связанная с необратимой перестройкой кристаллической решетки оксида.

Установлено, что в слоистых ванадатах щелочных металлов и калий-ванадиевой оксидной бронзе осуществляется более стабильное электрохимическое преобразование в редокс-реакции с литием, чем в оксидах ванадия. Различные ванадаты широко различаются по электрохимическому преобразованию в зависимости от способа их синтеза. В катодах для литиевых аккумуляторов испытывали ванадаты  $K_3V_5O_{14}$ ,  $KV_3O_8$ ,  $K_2V_8O_{21}$  и  $KV_5O_{13}$ ,  $K_4V_6O_{16+\delta} \cdot nH_2O$  и др. В их числе ванадат калия  $K_2V_{18}O_{45}$  [2], приготовленный простым ионообменным способом из раствора метаванадата калия с целью получения пленок толщиной выше субмикронного уровня.

Большинство высокоэнергоемких ванадатов калия со стабильной высокой кулоновской эффективностью циклирования получено с частицами нанометрового измерения с применением сложных технологических приемов, требующих значительных финансовых затрат. Высокие разрядные характеристики ванадий-содержащих соединений достигнуты с образцами малой массы (менее  $1-2 \text{ мг/см}^2$ ). Однако, разрядная емкость снижается с увеличением массы активного компонента, которая в реальных ЛА выше.

Мотивацией данной работы является выяснение возможности использования в реальных ЛА К-ванадатов, полученных в соответствии с простой технологией электроосаждения.

Известно, что оксиды ванадия можно выделить электролизом из насыщенных растворов метаванадата аммония [4]. Получение соединения определенного состава электролизом является непростой задачей, поскольку в водной среде ванадий может быть окисленным до разной степени ( $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ). Редокс-потенциалы различных ионных пар ванадия и их превращения зависят от pH среды. В

нейтральной среде метаванадат-ионы перемещаются к аноду, образующийся при подкислении сложный поликатион  $V^{5+}$  движется к катоду. Колебания рН среды могут приводить к непостоянству состава осадка и его электрохимических свойств. С изменением рН в интервале 4,0-6,5 в растворе меняется соотношение мета-, орто-, пированадатов. Это диктует определение и сужение интервалов технологических параметров электролиза для получения однородных по составу осадков калий-ванадатов со стабильными исходными электрохимическими свойствами.

Электроды для Li-аккумуляторов изготавливали намазкой активной массы (%: синтезированного материала – 80, ацетиленовой сажи – 10, фторопластового связующего Ф4-Д – 10 с этиловым спиртом) на сетку из нержавеющей стали 18Н12Х9Т размером 1×1 см или вырезку с диаметром 1,6 см. Электроды сушили при 250° С (7 ч) в атмосфере воздуха. Состав и структуру продуктов синтеза определяли с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2 в  $Cu K_{\alpha}$ -излучении. ИК-спектры поглощения получены, используя спектрофотометр Specord-75 IR в условиях регистрации обзорного спектра в пределах волновых чисел 4000-500  $cm^{-1}$ .

Разрядно-зарядные характеристики синтезированных материалов определяли в герметично изолированной двухэлектродной ячейке с Li-противоэлектродом и в макетном Li-аккумуляторе. Для изготовления электролитов использовали реактивы:  $LiClO_4$  (Иодобром), пропиленкарбонат (Sigma-Aldrich), диметоксиэтан (ALFA-AESAR),  $LiAsF_6$  (FMC), диметилкарбонат (ДМК, Merck), диэтилкарбонат (ДЭК, Merck).

Проблемой электрохимического осаждения ванадатов является нестабильность электролитов при электролизе. Авторами [5] получены сведения о влиянии условий стационарного электролиза, а также активных и фоновых добавок на стабильность электрохимического получения оксидных ванадиевых соединений из водных насыщенных растворов метаванадата аммония, скорость получения осадков, их качество, морфологию и состав.

В данной работе в определенных оптимальных условиях осаждения на аноде получены калий-содержащие ванадиевые оксидные соединения из раствора метаванадата калия, определены их состав, химические связи, и проведена апробация продуктов синтеза в катодах прототипа литиевого аккумулятора.

Синтез K-ванадий-оксидных соединений осуществляли в соответствии со следующей технологией. 16 г метаванадата калия ( $KVO_3$  – 0,5 моль/л) растворяли в 500  $cm^3$  дистиллированной воды,

доведенной до pH 7,5 с помощью сухого гидроксида калия, при температуре 40-65° С, с перемешиванием раствора. Раствор охлаждали до комнатной температуры и медленно добавляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, доводя pH до 2. Раствор фильтровали и использовали для электролиза.

Осаждение из раствора KVO<sub>3</sub> проводили на аноде из нержавеющей стали 18Н12Х9Т, катодом служила Ni-фольга. Соотношение площадей S<sub>анод</sub> : S<sub>катод</sub> = 1: (8-10); S<sub>анод</sub> = 8 см<sup>2</sup>.

Условия электролиза: i<sub>анод</sub> = 3,5-4,0 А/дм<sup>2</sup>; температура электролита 80-85° С; время выдержки – 2,5 ч. Собранный со дна электролизера осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 110° С (24 ч) и затем обрабатывали при 300° С (2,5 ч).

В составе не термообработанного осадка содержатся обводненные оксиды ванадия V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>·12H<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O и ванадат калия KV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. После нагревания осадка при 350° С в его составе содержатся KV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O.

На ИК-спектрах осадка, выдержанного при 500° С, полосы поглощения при 1028 см<sup>-1</sup> и 720 см<sup>-1</sup> указывают на наличие оксидов ванадия, полоса при 540 см<sup>-1</sup> – на наличие оксидной ванадиевой бронзы.

В гальваностатическом разрядно-зарядном циклировании испытывали образцы с массой активного компонента 30-40 мг/см<sup>2</sup> и с большой массой, порядка 90 мг/см<sup>2</sup>. Образец 1 с массой активной составляющей 28,8 мг/см<sup>2</sup> испытывался в электролите LiClO<sub>4</sub> 1 моль/л, ПК, ДМЭ, образец 3 с массой 40,0 мг/см<sup>2</sup> – в электролите LiAsF<sub>6</sub> 1 моль/л, диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ДЭК).

НРЦ источников тока в двух случаях превышает 3,80 В. Разрядный профиль кривых в интервале напряжения 3,80-2,0 В характеризуется монотонным спадом напряжения до 2,6 В, переходящим в горизонтально-наклонный протяженный участок вблизи 2,6-2,4 В (Рис. 1) при величине i<sub>разр</sub> = i<sub>заряд</sub> = 0,1 мА/см<sup>2</sup>. Разрядные характеристики образцов отличаются разницей в стартовой емкости 9,3%, которая снижается при циклировании. Емкость достигает 185-190 мАч/г композита или 237 мАч/г активного компонента в 8-15 циклах.

Образцы с большой массой активного компонента (I – 88 мг/см<sup>2</sup>, II – 91 мг/см<sup>2</sup>) были испытаны в электролите LiAsF<sub>6</sub> 1 моль/л, ДМК : ДЭК (3 : 1 масс). Образец I был загерметизирован в габаритах источника тока 2325. Образец II испытывали в изолированной ячейке в свободном объеме электролита. НРЦ образцов: I – 3,75В, II – 3,79 В.

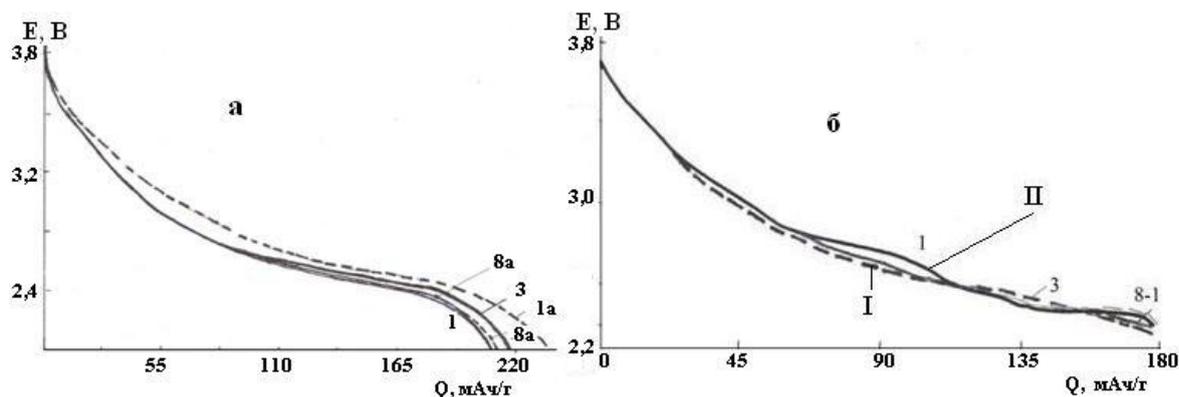


Рис. 1 – Разрядные кривые образцов, масса  $\text{мг}/\text{см}^2$ : а) 28,8 и 40,0, б) 88,0 и 91,0

Все синтезированные калий-ванадаты показали способность к обратимому электрохимическому преобразованию с Li-противоэлектродом в разных Li-содержащих апротонных электролитах на протяжении более 10-15 циклов, осуществляемых в разрядно-зарядном гальваностатическом режиме. Изначально они были в менее выгодных условиях при сравнении с нанометровыми аналогами массой  $1 \text{ мг}/\text{см}^2$ , представленными в литературных источниках. С увеличением массы разрядная емкость и скорость процесса интеркаляции/деинтеркаляции снижаются. Синтезированные ванадаты калия проявляют определенную конкурентоспособность при сопоставлении с аналогами массой  $1 \text{ мкм}/\text{см}^2$ . Значения разрядной емкости литературных аналогов приведены для разряда в интервале напряжения НРЦ–(1,0-1,5) В. Выявлена способность синтезированных авторами К-ванадатов в определенных условиях синтеза и эксплуатации с литиевым противоэлектродом отдать более  $200 \text{ мАч}/\text{г}$  в интервале напряжения НРЦ–2,4 В. В таком случае они могут обеспечить более высокую энергию, чем аналоги. Полученная скорость разряда ( $0,1 \text{ мА}/\text{см}^2$ ) ванадатов калия с массой  $30\text{-}40 \text{ мг}/\text{см}^2$  приравнивается скорости разряда нанометрового ванадата  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$  с массой  $1 \text{ мг}/\text{см}^2$ , равной  $50 \text{ мА}/\text{г}$ . Эти данные свидетельствуют о перспективности синтезированных материалов, принимая во внимание то, что в коммерческих литий-ионных батареях удельная масса активной составляющей электрода приравнивается  $10 \text{ мг}/\text{см}^2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. McNulty D., Buckley D.N., O'Dwyer C. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes // J. Power Sources. – 2014. – 267. – P. 831–873.
2. Апостолова Р.Д. Ванадат калия, полученный как гель, в редокс-реакции с литием / Материалы Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019» 13-17 мая 2019 г., г Минск, Республика Беларусь, С.149-152.
3. Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия. М.: Металлургия, 1969, 173 С.
4. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra on inorganic compounds. New York and London: Academ. Pres. 1971. 240 P.
5. Электролитическое получение оксида ванадия (V) из насыщенных растворов метаванадата аммония / Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Литвин П.М., Шембель Е.М. // Журн. Прикл. Хим. – 2001. – Т. 74. – №9. – С.1433-1437.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Л.Н. Новикова, В.А. Ашуйко, В.Г. Матыс</i> Некоторые свойства цинксодержащих краскок, полученных из отходов производства горячего цинкования стали .....	7
<i>А. В. Егошина, Н.А. Колпакова</i> использование инверсионной вольтамперометрии для определения содержаний платины и родия ...	12
<i>Е.В. Дорожко, Липских О.И., Короткова Е.И</i> Вольтамперометрические иммуносенсоры с использованием биоконъюгатов наночастиц серебра для оценки качества иммунобиологических фармпрепаратов.....	14
<i>А.С. Воробьёв, Галашев А.Е.</i> Первопринципное моделирование силицевого анода для литий – ионных батарей.....	16
<i>И.О. Григорьева, А.Д. Калистратова, Д.М. Геймадинова, А.Ф. Дресвянников</i> Электрохимическое окисление железа с образованием дисперсных оксидных систем.....	20
<i>А.М. Гиро</i> Программно аппаратный технологический комплекс синтезирующий импульсы стабильного тока произвольной формы для процессов нестационарного электролиза .....	25
<i>С.Г. Дерибо, С.А.Лещенко, В.П.Гомозов, Т.В.Школьников</i> Влияние пав на осаждение сплава олово- цинк в полилигандном электролите на основе цитратно-аммиакатных комплексо .....	299
<i>А.Ф. Дресвянников, А.Н. Ахметова, До Тхи Тху Хоа</i> Повышение устойчивости к коррозии пассивирующихся металлов путем электрохимического нанесения локального покрытия в виде наноразмерных субиндивидов .....	33
<i>Дурдубаева Р.М., Бекназаров Х.С.</i> Исследование ингибирование коррозии олигомерного ингибитора PSK-1.....	377
<i>К.А. Иваничкина, А.Е. Галашев, А.В. Исаков</i> Компьютерное моделирование процесса элетролитического получения однослойной пленки кремния на серебряной и графитовой подложках .....	41
<i>О.В.Кислова</i> Исследование модификатора активности алкогольдегидрогеназы как потенциального стабилизатора фермента при иммобилизации .....	45
<i>М. Ю. Конон, Т. В. Антропова, доц., Т. Г.Костырева Н. А. Золотов</i> Особенности выщелачивания двухфазных стекол системы $Na_2O-V_2O_5-SiO_2-Fe_2O_3$ в водных растворах минеральных кислот.....	50
<i>Д.С. Кудашова, И.В. Фалина</i> Изучение физико-химических характеристик мембраны мф-4ск до и после ее работы в составе .....	54

<i>М.А. Марков, Быкова А.Д.</i> Комбинированные технологии получения функциональных покрытий для изделий авиационной и морской техники .....	577
<i>О.Б. Павленко, Ю.А. Устинова, С.И. Жук, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков</i> Применение легкоплавкой системы LiCl-KCl-CsCl для электролитического осаждения кремния.....	63
<i>Пикулев В.Б., Логинова С.В., Мокеев Д.А., Маккоева О.А.</i> Спектроскопический анализ углеродных и кремниевых наночастиц, сорбированных на шунгите.....	677
<i>Е.С. Рутковская, Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, А.Г. Тульская</i> Обоснование технологических показателей применения газодиффузионного катода в электрохимическом синтезе растворов гипохлорита натрия.....	71
<i>А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков</i> Синтез лигатур алюминия при электролизе оксидно-фторидных расплавов.....	75
<i>А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков</i> Электродные процессы в расплаве KF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
<i>Я.В. Толмачёв, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян Мавас Мелад, Т.А. Ваграмян</i> Гидрофобизация поверхности алюминиевого сплава Д16..	82
<i>И.А. Адудин, К.А. Орлова, М.А. Шелухин, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</i> Исследование влияния соотношения компонентов аминоксодержащего щелочного электролита на состав покрытия сплавом цинк-никель....	85
<i>М.А. Плетнев</i> Десорбция ингибиторов в процессе анодного растворения железа .....	88
<i>А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков</i> Модифицирующая способность электролитически полученной лигатуры Al-Zr .....	92
<i>А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков</i> Кинетика электроосаждения бора в расплаве KF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
<i>Леонова А. М., Леонова Н. М., Трофимов А. А., Зайков Ю. П.</i> Фотоэлектрические свойства кремниевых материалов полученных при электролизе расплавленных солей.....	99
<i>Леонова Н. М., Леонова А. М., Трофимов А. А., Зайков Ю. П.</i> Электрохимический синтез кремния из органических электролитов	102
<i>И.И. Кузьмар, Д.Ю. Гульпа, Л.К. Кушнер</i> Электроосаждение покрытий сплавом олово-серебро .....	106
<i>И.В. Мацукевич, А.И. Кулак, С.Г. Мохаммед</i> глицин-цитрат-нитратный синтез и свойства шпинели Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	111
<i>Г.М. Мухаметова, Е.Г. Винокуров, Т.Ф. Бурухина, В.В. Васильев, Скопинцев</i> Разработка высокоэффективных глицинат-сукцинатных растворов для химического никелирования.....	115

<i>Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Ермакова Е.А.</i> Технология получения муллитовой керамики на основе золь-гель порошков с добавкой оксида иттрия.....	118
<i>В.С. Шендюков, С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская</i> Формирование светопоглощающей поверхности титана и его сплавов с помощью обработки в неводных растворах плавиковой кислоты .....	120
<i>В.В. Штефан, Н.С. Баламут, Н.А. Канунникова</i> Получение оксидных покрытий на нержавеющей стали в условиях нестационарного электролиза .....	124
<i>Бороздин А.В., Шевелин П.Ю., Эльтерман В.А.</i> Электрохимическая активность на границе алюминий / хлоралюминатная ионная жидкость на основе 1-этил-3- метилимидазолий хлорида.....	127
<i>И.М. Гаврилин</i> Влияние добавки винилкарбоната на электрохимические характеристики германия .....	131
<i>Н.В. Богомазова, И.М. Жарский, А.О. Браим</i> Особенности формирования пленок $\text{SnS}_x$ методами электроосаждения и химического наслаивания .....	134
<i>А.А. Гаврилова, А.В.Хоменко; В.М. Артеменко, А.А. Майзелис</i> Электроосаждение сплавов медь-цинк и цинк-никель из пирофосфатно-цитратных электролитов.....	138
<i>Т.А. Гевел, С.И. Жук, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков</i> Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ .....	142
<i>Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская, А.В. Агафонов</i> Коррозионная система алюминий - ионгель. исследование методом электрохимической импедансной спектроскопии.....	147
<i>Каишфразыева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.</i> Синтез сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ с применением электрогенерированных реагентов .....	151
<i>А.М. Кузей, В.А. Филимонов, С.В. Якубовская</i> Изменение структуры и физико-химических свойств электрохимических покрытий системы Ni-Fe-C, осажденных из апротонных электролитов, при термической обработке.....	155
<i>Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар, Т.В. Богдашич, Д.Ю. Гульпа</i> Влияние условий электролиза на формирование медных покрытий .....	160
<i>М.В. Мазанников, С.В. Чернышев, А.М. Потапов, Ю.П. Зайков</i> Оценка термодинамических свойств дифторидов лантанидов для целей моделирования процессов в жидкосолевом реакторе .....	165
<i>Джавадова С.П., Меджидзаде В.А., Алиев А.Ш.</i> Гальваностатическое осаждение тонких пленок $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	169

<i>Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Сангинов Е.А., Истомина А.С., Резницких О.Г., Ярославцева Т.В., Бушкова О.В.</i> Влияние апротонного пластификатора на ионпроводящие свойства литированного нафiona .....	171
<i>Нарзуллаев А. Х., Бекназаров Х. С.</i> Физико-химические свойства синтезированных из вторсырья олигомерных ингибиторов коррозии .....	174
<i>Е.Е. Шумская, Х.А. Новик, Т.В. Жидко, Ж.В. Игнатович, А.М. Михалко, А.А. Рогачев</i> Композиционные материалы на основе токопроводящих полимеров и магнитных наночастиц.....	178
<i>I.A. Vrublevsky, A.K. Tuchkovsky, N.V. Lushpa, T.D. Lam, P.G. Vu</i> Synthesis and electrophysical properties of the cathodic layer of anodic titanium oxide for perovskite solar cells .....	182
<i>А.В. Тарасевич, В.Г. Матыс</i> Бесхромовая пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием дополнительной обработки силером.....	186
<i>Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.</i> Электрохимическое поведение скандия в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$ .....	190
<i>Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.</i> О восстановлении $\text{ZrO}_2$ литием при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ .....	194
<i>Николаев А.Ю., Неупокоева М.М., Зайков Ю.П.</i> Влияние добавки $\text{NaF}$ на катодный процесс в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) .....	197
<i>Полякова Л.С., Агафонов Д.В., Суровикин Ю.В.</i> Наноккомпозиты на основе углерода как анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов .....	201
<i>Потапов А.М., Шишкин В.Ю., Каримов К.Р., Дедюхин А.Е., Холкина А.С., Зайков Ю.П.</i> Окислительно-восстановительные процессы при переводе моонитрида урана (UN) в расплав $\text{LiCl-KCl}$ .....	203
<i>Руденко А.В., Катаев А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П.</i> Получение покрытий диборида алюминия на графитовых катодах .....	207
<i>Рахманова О.Р., Галашев А.Е., Зайков Ю.П.</i> Функционализированный силицен как перспективный материал для литий-ионных батарей нового поколения .....	210
<i>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Туркина Н.С.</i> Перспективные комплексные электролиты для электроосаждения сплавов никель-железо и цинк-железо .....	214
<i>Шмыглева Л.В., Каюмов Р.Р., Фрейман В.М., Леонова Л.С.</i> Особенности протонной проводимости в композитных твердых электролитах на основе аммонийных солей фосфорновольфрамовой кислоты и каликсарена .....	216

<i>Гевел Т.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.</i> Электроосаждение кремния из расплава $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ .....	219
<i>Дорошенко А.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И.</i> Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана в системе $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ в присутствии поливинилового спирта.....	222
<i>Журавлева Я.Ю., Клындюк А.И.</i> Электротранспортные и термические свойства двойных перовскитов $Nd(Ba,Sr)(Fe,Co,Cu)_2O_{5+8}$ .....	226
<i>Макеева И.С., Смилянец Д.Ю.</i> Оценка защитных свойств покрытий емкостно-омическим методом.....	230
<i>Ляшок И.А., Ищенко Е.В.</i> Электроформование волокон из растворов полимеров на основе лекарственных трав.....	234
<i>Е.А. Чижова, Р.С. Латыпов, А.И. Клындюк, С.В. Шевченко</i> Термоэлектрические композиты на базе слоистого кобальтита кальция, модифицированного частицами меди и ее гемеиоксида .....	237
<i>Криничная Е.П., Иванова О.П., Кривандин А.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.</i> Исследование влияния $PbSe$ на структурные свойства композиционных покрытий, полученных криохимическим синтезом .....	240
<i>Сидоров И.</i> Твердофазный синтез и электрохимическое исследование кобальтата-титаната натрия как катодного материала натрий-ионного аккумулятора .....	243
<i>Никитин В.С., Останина Т.Н., Рудой В.М., Баталова Ю.С.</i> Влияние силы тока на пористость высокоразвитых электролитических осадков никеля .....	247
<i>Нузбаев К.П., Ченцова Е.В.</i> Влияние ионов кобальта на соосаждение цинка и никеля.....	250
<i>Музафаров А.М., Кулматов Р.А., Аллаберганова Г.М.</i> Эффективная годовая доза в техногенных объектах урановых производств.....	253
<i>Музафаров А.М., Кулматов Р.А.</i> Применение аналитических приборов для оценки величин техногенной влияние уранового производства на окружающую среду.....	257
<i>Мисиров З.Х., Бекназаров Х.С.</i> Изучение ингибирующих свойств ингибиторов на основе кротонового альдегида и полиэтиленполиамина .....	261
<i>Давыдов Д.В., Мельников С.С., Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А.</i> Обратный электродиализ для получения энергии из градиент солености.....	265
<i>Костыря М.В., Корпач С.В., Кошель Н.Д.</i> Фрактальные свойства оксидов железа .....	268

<i>Печенова Г.Г., Черник А. А.</i> Электрохимическое извлечение цинка из активной массы отработанных марганцево-цинковых источников тока.....	272
<i>Хлынова Н.М., Шевелёва М.Г.</i> Электрохимическое поведение йодид - ионов в разбавленных растворах .....	275
<i>Курило И.И., А.А. Касач, М.А. Осипенко, Д.С. Харитонов</i> Способ получения композиционных покрытий хитозан–TiO <sub>2</sub> на сплавах магния.....	279
<i>М.А. Осипенко, Д.Е. Потихонин, И.И. Курило</i> Изучение коррозионного поведения сплава магния AZ31 в присутствии молибдата натрия....	287
<i>Пянко А.В., Черник А.А., Алисиенок О.А., Сакович А.С., Чернявская Е.Ф.</i> Самоочищающиеся композиционные покрытия .....	281
<i>А.В. Поспелов, А.А. Касач, С.С. Ветохин</i> Коррозионная устойчивость стали марки AISI 316 в водных растворах озона и гипохлорита кальция .....	283
<i>О.А. Алисиенок, А.С. Лавицкая, Е.Е. Шумская, Жидко Т.В., Хорошко Л.С., Ворошкевич Д.С.</i> Каталитически-активные ПЭТФ-мембраны модифицированные диоксидом титана.....	289
<i>Л.П. Милешко</i> Анодное окисление кремния и нитрида кремния для целей нанотехнологии .....	293
<i>Е.В.Никитина, Э.А.Карфидов, М.В.Мазанников, А.М.Потапов, Ю.П. Зайков</i> Термодинамические аспекты защиты от коррозии металлических материалов в расплавленных солях.....	296
<i>Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембедь</i> Ванадаты калия, полученные на аноде для Li-аккумуляторов.....	299
<b>СОДЕРЖАНИЕ</b> .....	<b>303</b>

Научное издание  
МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ  
СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И  
ОБОРУДОВАНИЕ - 2021  
Электронный ресурс

В авторской редакции

Ответственный за выпуск: А.А. Черник  
Компьютерная верстка: Пянко А.А., Тарасевич А.В.,  
Печенова Г.Г., Сидоров И.А., Алисиенок О.А.

Уч. печ. л. 17,56. Уч.-изд. л. 18,54.

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.