

Основываясь на экспериментальных данных, определены диапазоны температур и плотностей тока для получения блестящих, прочносцепленных с основой композиционных электрохимических покрытий олово-никель-диоксид титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология производства печатных плат: учеб. пособие// Капица М. С., Иванова Н. П., Жарский И. М. – Мн.: БГТУ, 2005. – 396 с.
2. Спиридонов Б. А., Березина Н. Н. Электроосаждение и структура олово–никелевых покрытий // Защита металлов, 2004. Т. 40. №1.
3. Liana Anicaia, Aurora Peticab, Stefania Costovicic Electrodeposition of Sn and Ni-Sn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids-evaluation of corrosion behavior// Electrochimica Acta, 2013, V. 114. P. 868-877.
4. Zhao Y, Li C., Liu X., Gu F., Jiang H., Shao W., Zhang L., He Y. Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles // Materials Letters. 2007. V.61. №1. P. 79-83.

УДК 621.357

А.Г. Иванова, М.С. Масалович, А.М. Николаев,
О.А. Загребельный, И.Ю. Кручинина, О.А. Шилова
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург, e-mail: agp-13@inbox.ru

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ MnO₂

Оксиды переходных металлов, в особенности оксид марганца (IV), являются перспективными материалами для электродов электрохимических устройств, таких как псевдоконденсаторы (ПК), микробиологические топливные элементы (МТЭ). Перспективность применения оксида марганца при разработке электроактивных материалов электродов связана с его отличными электрохимическими характеристиками (широкое потенциальное окно – до 0.9В в водном электролите, высокие удельная емкость и скорость заряда-разряда), высокой каталитической активностью, дешевизной, а также с технологичностью процесса его получения. Тем не менее, электроды на основе MnO₂, как

и ряда других оксидов переходных металлов (Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , WO_{3-x} , V_2O_5 , Co_2O_3 и т.д.), не обладают стабильными электрохимическими характеристиками, т.е. имеют низкую электрохимическую обратимость и высокую степень саморазряда (важнейший электротехнический параметр ПК). Помимо этого, существенным недостатком MnO_2 является низкая электронная проводимость, порядка 10^{-5} - 10^{-6} См/см, что ограничивает его практическое применение [1]. Более того, немаловажным фактором, влияющим на электроактивность и электростабильность электродного материала, являются условия и выбор метода жидкофазного синтеза электроактивного вещества.

В связи с этим в последнее время в мире многочисленными исследовательскими группами разрабатывают и совершенствуют технологию методов жидкофазного синтеза, изучают влияние способа изготовления электродного материала на его электрохимические показатели [2, 3].

В данной работе исследуется влияние метода синтеза MnO_2 и технологии изготовления электрода на электрохимические характеристики модельного электрохимического устройства.

Оксид марганца (IV) был получен следующими методами жидкофазного синтеза: электрохимическим осаждением (ЭО) и химическим осаждением (ХО).

Электрохимическое осаждение на проводящую подложку (стальная сетка) осуществлялось из раствора сульфата марганца (II) в гальваностатическом режиме, при токе 15 мА и времени осаждения 170 с. После синтеза подложку промывали несколько раз в дистиллированной воде и сушили при комнатной температуре до достижения ее постоянной массы.

Химическое осаждение MnO_2 происходило при взаимодействии 0.15 М сульфата марганца (II) и 0.1 М перманганата калия в течение 6-ти часов, при постоянном перемешивании и температуре 25°C. Затем, полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушили при температуре 60°C в сушильном шкафу в течение 3-х часов.

Как видно из рис. 1 морфология поверхности полученных оксидов значительно отличается.

Независимо от метода синтеза, полученные оксиды являются рентгеноаморфными. Анализ ИК-спектров косвенно подтвердил состав оксида марганца (IV) по характеристической полосе поглощения, отражающей колебание связи Mn-Oв области 600 см^{-1} .

Полученный ЭО MnO_2 на стальной сетке является готовым материалом электрода, т.к. осаждается в виде однородной пленки, тол-

щиной порядка 200-300 нм, не требующим дополнительной обработки. В связи с этим разработанный электрод – MnO_2 /стальная сетка, принимался как рабочий и проходил испытание в модельном электрохимическом устройстве.

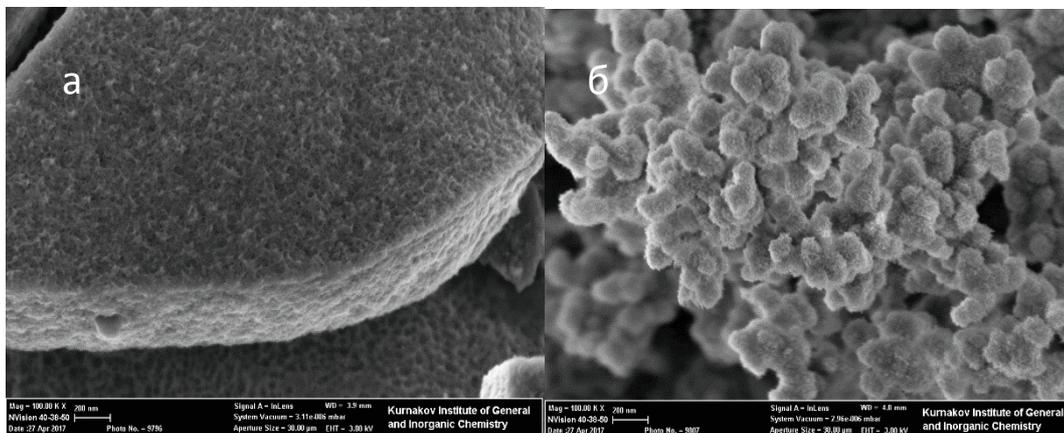


Рисунок 1 – Изображение СЭМ, бар-линия 200 нм: а – пленка MnO_2 , осажденная на стальную сетку методом ЭО; б – керамический порошок MnO_2 , полученный ХО (СЭМ изображение было получено в ИОНХ РАН, в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья)

Тогда как MnO_2 , полученный ХО, является керамическим непроводящим порошком и, соответственно, для получения из него электродного материала, необходимо сначала изготовить электроактивную композитную пасту. Для получения композитной пасты были взяты следующие компоненты: электроактивный материал – MnO_2 (75 масс. %); проводящий материал – суперпроводящая сажа (20 масс. %) и связующий материал – фторопласт (5 масс. %). Эти компоненты перетирались в агатовой ступке в течение 30 мин. до получения однородной смеси. Затем, смесь пересыпалась в емкость и к ней добавлялось несколько капель пропилового или этилового спирта до пастообразного состояния. Полученная паста подвергалась ультразвуковой обработке в течение 1 часа. После этого на проводящую подложку (стальная сетка) лакокрасочным способом наносилась электроактивная композитная паста и высушивалась при комнатной температуре до постоянной массы. Затем изготовленный электрод – электроактивная паста/стальная сетка, подвергался горячему прессованию при температуре 200 °С и давлению 0.3 т в течение 1 минуты.

В дальнейшем изготовленный электрод, электроактивная паста/стальная сетка, подвергался электрохимическим испытаниям, результаты которых представлены в таблице.

Таблица – Электрохимические параметры разработанных материалов для электродов ПК

Тип электрода	Удельная емкость*, C/m, Ф/г	Равновесный потенциал электрода**, U, мВ	Электрохимическая обратимость***, %	Степень саморазряда****, %
MnO ₂ /стальная сетка	200	245	13	87
Электроактивная паста/стальная сетка	70	170	35	65

* C/m, где C – емкость (Ф), m – масса электроактивной пленки, состоящей из MnO₂ или масса электроактивной пасты, (г)

** Равновесный потенциал исследуемого электрода измерялся в трехэлектродной ячейке, подключенной к потенциостату в режиме вольтметра

*** Электрохимическая обратимость определялась по соотношению значений $-Q$ и $+Q$ за один цикл циклической вольтамперограммы

**** Степень саморазряда была определена по ранее разработанной методике [4].

Как видно из представленной таблицы, электрохимические параметры разработанных электродов зависят от метода синтеза и способа изготовления электрода. Необходимо отметить, что хотя второй тип электрода (электроактивная паста/стальная сетка) уступает по значению удельной емкости первому типу, тем не менее, его электростабильность существенно лучше (исходя из значений электрообратимости и степени саморазряда). Вероятно, изготовленная композитная паста способствует стабилизации электрохимических параметров электрода.

В дальнейшем планируется совершенствовать технологию получения оксида марганца (IV) и изготовления электродов ПК, а также осуществить апробацию разработанных электродных материалов не только в экспериментальном ПК, но и в экспериментальном МТЭ в присутствии бактерии *Geobacter sulfurreducens*.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 17-03-01201 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.Y. Zhu, Z. He, J. Chen, J. Zhao, X.M. Feng et al. *Highly conductive three-dimensional MnO₂-carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode*, *Nanoscale*, 6, p. 1079-1085 (2014)
2. X.-J. Li, Y. Zhao, W.-G. Chu, Y. Wang, Z.-J. Li, P. Jiang, X.-C. Zhao, M. Liang, Y. Liu, *Vertically Aligned Carbon Nanotubes@MnO₂ Nanosheets Arrays Grown on Carbon Cloth for High Performance Flexible Electrodes of Supercapacitors*, *RSC Adv.*, 5, p. 77437-77442 (2015)
3. G. Zhao, J. Li, L. Jiang, H. Dong, X. Wang, W. Hu *Synthesizing MnO₂ nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors*, *Chem. Sci.*, 3, p. 433-437 (2012)

4. Загребельный О.А., Иванова А.Г., Масалович М.С., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. *Методика оценки саморазряда электрохимического псевдоконденсатора по циклической вольтамперограмме*, Физ. хим. стекла 43, 3, с. 317-324 (2017)

УДК 66.087

А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, Фан Ван Чыонг, В. В. Ворожцова
НИТУ «МИСиС», г. Москва

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ ВТ6 И Д16 В РАЗЛИЧНЫХ ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛАХ ИХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Для увеличения длительности работоспособности изделий из титановых и алюминиевых сплавов на их поверхность наносят защитные декоративные покрытия. Наиболее перспективными способами получения покрытий на их поверхности являются способы плазменно-электролитической обработки (ПЭО). После анализа, приведённых в научной литературе механизмов роста покрытий при ПЭО алюминиевых и титановых сплавов, следует, что их формирование в основном может протекать по следующим механизмам: миграция и диффузия ионов к границам раздела фаз «оксидное покрытие – металлическая основа» и «оксидное покрытие – электролит» на участках, прилегающих к микроразрядам (1^{ый} механизм); термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов на рабочий электрод (2^{ой} механизм); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды (3^{ий} механизм). Для эффективного управления ПЭО сплавов ВТ6 и Д16, наиболее широко применяемые в промышленности, необходимо иметь представление о преимущественных «долях» роста покрытия по определенным механизмам в различных временных интервалах их протекания.

В связи с вышеизложенным, основной целью данной работы являлось выявить наиболее вероятные причины реализации преимущественного роста покрытий по механизмам, по которым происходит их рост на различных временных интервалах при протекании ПЭО сплавов Д16 и ВТ6 в щелочно-силикатном и щелочно-алюминатном электролитах.