

gies to prepare nanomaterials with desired properties. In fact, to obtain materials with the desired properties, chemical composition is not enough, and the morphological aspect has to be considered. Beyond material nanostructuring with uniform composition, design of hybrid nanocomposites is an alternative approach to create the synergy between different components, which will enhance the existing properties or induce new properties. Furthermore, the development of new and universal approaches to prepare materials with the desired properties is of great urgency and tremendous challenge in material science.

Research developed in my group is focused mainly on the design of nanomaterials with new architectures, and the preparation of nanostructured films with controlled properties for different applications. In this presentation, we will show how nanomaterials could be an efficient way to improve the performance of the electrode for different applications such as sensing, self-cleaning surface, photovoltaic etc. ... [1-3].

REFERENCES

1. Yanpeng X., Taleb A., Jegou P. Electrodeposition of cobalt films with an oriented fir tree like morphology with adjustable wetting properties using a self-assembled gold nanoparticle modified HOPG electrode // J. Mater. Chem. A. -2013. – V. 1. –P. 11580-.
2. Taleb A., Mesguich F., Yanpeng X. Colbeau-Justin C., Dubot P. Solar energy materials and solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – V. 148. – P. 52-.
3. Taleb A., Yanpeng X., Dubot P. Self-organized gold nanoparticles modified HOPG as new electrode for electrochemical nanosensing application // Applied Surface Science. –2016. – V. 420. –P. 110-117.

УДК 544.6

С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук
(ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Экстремальные условия эксплуатации изделий обуславливают применение дорогостоящих тугоплавких металлов и сплавов, обеспечивающих высокие рабочие характеристики. Одним из

рациональных путей решения данной проблемы является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. создание композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства.

В настоящее время основными методами получения покрытий являются методы газофазного синтеза, плазменного и детонационного напыления. В то же время для получения покрытий различного функционального назначения широкие перспективы открываются при использовании солевых расплавов. Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием и методом бестокового переноса.

В данной работе в солевых расплавах с использованием вышеуказанных методов получены новые материалы различного функционального назначения:

Коррозионностойкие покрытия гафния, ниобия, тантала, полученные с использованием стационарных, нестационарных и импульсивных режимов электролиза.

Жаростойкий материал из сплава ниобия с гафнием на боросилицированном графите с температурой эксплуатации 1700-2000°C.

Многофункциональные покрытия: карбиды, бориды и силициды тугоплавких металлов.

Композиционный материал $\text{MoSi}_2\text{-MoV}_4$ для защиты молибдена от окисления в среде воздух-водяной пар при температуре 500-700°C.

Высокоактивные, стабильные катализаторы нового поколения в виде наноструктурированных покрытий Mo_2C на молибдене для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Для космической техники требуются проводники с жаростойкой оболочкой и высокопроводящим сердечником. Для работы в вакууме при температурах 800-900°C этим требованиям отвечает композиция медь-ниобий, в которой медный сердечник может быть заменен с целью улучшения механических свойств сплавом из внутреннеокисленной меди. Из возможных путей получения проводников с ниобиевой оболочкой нами выбран электролиз расплавленных солей, являющихся практически единственной средой для нанесения покрытий из ниобия. Разработан эффективный метод нанесения защитных беспористых покрытий из ниобия на изделия различной формы.

Для высокотемпературной пайки конструкций из тугоплавких металлов в настоящее время используется припой медь-цирконий. В данной работе электрохимическим синтезом в солевых расплавах получен высокотемпературный припой Cu-Hf. Проведенные исследования показали, что для предотвращения образования интерметаллидов значительной толщины при нанесении гафниевого покрытия на медь необходимо вести процесс электролиза при достаточно высокой плотности тока ($>0.1 \text{ А см}^{-2}$) и минимально возможном времени нахождения изделия в расплаве в расчете на необходимую толщину покрытия из гафния. Эти условия выполнялись при электрохимическом получении высокотемпературных припоев композиции медь-гафний. Полученные образцы биметаллической композиции медь-гафний были использованы при пайке агрегатов из тугоплавких металлов [1].

Изделия на основе графита благодаря его уникальным свойствам находят широкое применение в современной, в первую очередь, аэрокосмической технике. Однако их недостатком является низкая жаростойкость в окислительной атмосфере. Для повышения жаростойкости изделий на основе графита в настоящее время используют силицирование и боросилицирование. Температура эксплуатации материалов из графита может быть повышена при использовании в качестве защитного покрытия ниобий-гафниевых сплавов. Показана возможность электрохимического синтеза сплошных покрытий толщиной 20-30 мкм ниобий-гафниевых жаростойких сплавов ($\alpha+\beta$)-состава на поверхности изделий из графита [2].

В настоящее время проявляется значительный интерес к покрытиям карбидов тугоплавких металлов на армирующих углеродных волокнах. Связано это, прежде всего, с применением таких материалов в аэрокосмической технике, самолетостроении, машиностроении и т.д. Покрытия карбидов тугоплавких металлов улучшают механическую прочность волокон, совместимы с волокном вплоть до температуры 1200°C в окислительной атмосфере.

В качестве реакционной среды для процесса бестокового переноса тугоплавкого металла на углеродное волокно (Карбопон-В-22) использовали расплав NaCl-KCl- K_2MeF_7 (30 мас.%), находящейся в равновесии с металлом Me (Me – Ta, Nb).

Температура синтеза составляла $800\text{-}850^\circ\text{C}$, а время проведения эксперимента варьировалось от 6 до 24 часов.

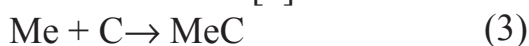
Взаимодействие металла с собственной солью приводит образованию комплексов тугоплавкого металла в более низкой степени окисления:



Комплексы в промежуточной степени окисления диффундируют через расплав и диспропорционируют на поверхности углеродного волокна:



Движущей силой реакции (2) является энергия карбидообразования ΔG_{MeC} . Комплексы металла в высшей степени окисления, появляющиеся в расплаве вследствие реакции (2) диффундируют к поверхности металла, где снова в результате взаимодействия образуются комплексы в промежуточной степени окисления. Таким образом, процесс переноса металла на поверхность волокна замыкается в цикл, а результирующая реакция с учетом процессов (1) и (2) может быть записана [3]:



В случае тантала покрытие на углеродном волокне формируется в виде монофазного продукта TaC, а для ниобия характерно образование двух фаз: NbC и небольшого количества NbC_{0.5}. Появление фазы NbC_{0.5} становится заметным с увеличением времени процесса.

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа получается водород, который содержит 10-12 % объемных CO. Реакция паровой конверсии (РПК) монооксида углерода используется для того, чтобы удалить монооксид углерода из богатого по водороду газа, поскольку CO является ядом для анода топливного элемента.

Электрохимическим синтезом получена каталитическая система нового класса Mo₂C/Mo для топливного процессора в комбинации с топливным элементом, размещенных непосредственно на борту транспортного средства. Показано, что данная композиция для реакции РПК имеет каталитическую активность на три порядка выше, чем объемная фаза карбида молибдена и промышленного катализатора. Предлагаемая каталитическая система компактна, не деградирует в течение многих циклов в отличие от известных катализаторов [4].

Разработаны методы синтеза в солевых расплавах Mo-Si-B покрытий для защиты от окисления микроструктурированных реакторов, изготовленных из молибдена. Показано, что при борировании предварительно синтезированного соединения MoSi₂ в зависимости от условий синтеза наблюдалось образование нескольких боридных фаз, причём жаростойкость композиций Mo_xV_y-MoSi₂/Мовозрастала в ряду MoV₄>Mo₂V₅>MoV₂>MoV. Были найдены оптимальные режимы борирования, приводящие к формированию фазы MoV₄ в матрице покрытия MoSi₂. Исследование композиционных материалов MoV₄ (12-15 мас.%) - MoSi₂/Moc покрытиями толщиной 5-7 мкм, полученных при катодной плотности тока 5 мА см⁻² и температуре 800°С показало, что не наблюдается «чумного» окисления испытываемых изделий в воздушно-водяной смеси (2.3 мас.% H₂O) при температуре 500°С в течение 700 часов, а убыль массы композиции составляет 6.5·10⁻⁴ мг см⁻²·ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov Sergey A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure and Applied Chemistry. 2009. Vol. 81. No. 8. P. 1423-1439.
2. Кузнецов С.А. Создание материалов для космической техники электрохимическими методами в солевых расплавах // Космический вызов XXI века. М.: ТорусПресс. 2016. Т. 5. С. 85-87.
3. Stulov Yu.V., Dolmatov V.S., Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A. Electrochemical Methods for Obtaining Thin Films of the Refractory Metal Carbides in Molten Salts // International Journal of Electrochemical Science. 2017. V. 12. No 6. P. 5174-5184.
4. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.К. Каталитические покрытия нового поколения на основе Mo₂C и микроструктурированный реактор для реакции паровой конверсии монооксида углерода. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. №. 5. С. 612-618.