

Рисунок 2 – Графическая зависимость микротвердости от температуры процесса осаждения Ni-Fe-TiSi₂ при $i=8$ А/дм²

Установлено, что при повышении температуры осаждения композиционного покрытия на основе сплава никель-железо происходит значительное увеличение микротвердости покрытия. Для композиционного электрохимического покрытия Ni-Fe-TiSi₂, осажденного при температурах выше 50°C, микротвердость достигает значений порядка 590 HV (рисунок 2).

Потенциал начала коррозии КЭП в 3% растворе NaCl составляет –0,03 В, а плотность тока коррозии – $6,6 \cdot 10^{-6}$ А/дм².

Таким образом, изучено влияние TiSi₂ на ход катодных поляризационных кривых процесса осаждения сплава Ni-Fe и композиционного электрохимического покрытия на его основе. Установлено, что композиционные электрохимические покрытия Ni-Fe-TiSi₂ обладают высокими значениями микротвердости и являются коррозионностойкими покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Fe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis/ R. Solmaz [et al.] // *Electrochim Acta* – 2009. – Vol. 54. – P. 3726–34.
2. Effect of carbon content on Ni-Fe-C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater. *Int J Hydrogen Energy* / LJ Song, [et al.] // *Electrochim Acta* – 2010. – Vol. 35. – P. 1006–6.
3. Spectroscopic characterization of mixed Fe-Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes / J Landon [et al.] // *ACS Catal* – 2012. – Vol. 2. – P. 1793.

УДК 541.136

О.В. Завидов, асп.; И.Д. Иванов, бакалавр;
Д.В. Ежов, бакалавр; В.В. Климов, доц., канд. хим. наук;
А.Н. Гайдадин, доц., канд. тех. наук (ВолГТУ, г. Волгоград)

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одна из основных проблем существующих литий-ионных аккумуляторов связана с использованием жидких органических раствори-

телей в составе электролита [1]. В настоящее время актуальным направлением является создание твердых полимерных электролитов. Однако при комнатной температуре ионная проводимость полимерных электролитов не высока [2]. Существует несколько способов повысить ионную проводимость твердых полимерных электролитов (ТПЭ): создание композиций с добавлением пластификаторов, ионных жидкостей, оксидов металлов и смешение двух и более полимеров. В случае использования в качестве полимерной матрицы смеси нескольких полимеров можно сделать предположение, что на границе раздела фаз возможно образование областей с повышенной концентрацией соли, обеспечивающих увеличение проводимости. В работе представлены результаты расчётов совместимости полимерной смеси поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для дальнейшего использования в качестве матрицы в ТПЭ. Совместимость полимеров является одним из основных параметров, определяющих формирование равномерной по составу композиции и качественной плёнки [3, 4].

Расчет совместимости полимеров (структурные формулы представлены на рис. 1.) проводили по методу Аскадского [4] по разности величин параметров растворимости ПВДФ и БНАК, рассчитанных по формуле (1):

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i}, \quad (1)$$

где, ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии, N_A – число Авогадро, ΔV_i – Ван-дер-Ваальсовы объемы атомов i -го вида. Поскольку величина разности растворимостей (составляет $1,35 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$) менее $2 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$ можно сделать вывод о совместимости данной полимерной пары.

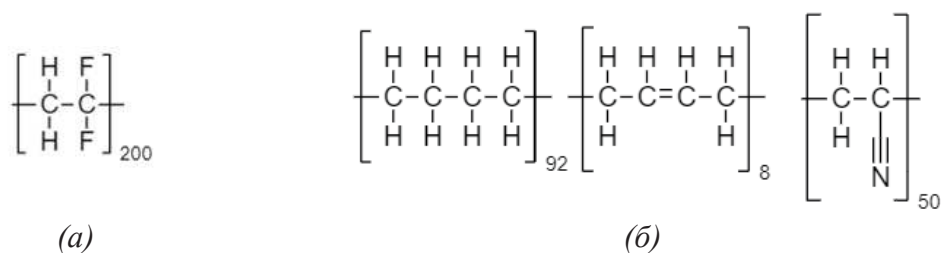


Рисунок 1 – Структурные формулы, взятые для расчёта (а) ПВДФ и (б) БНАК

Важным параметром для получения твердых полимерных электролитов является получение однородной фазы при смешении в области между температурами стеклования и деструкции. Оценку данного параметра проводили по значениям энергии Гиббса, рассчитанной по формуле (2):

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left(\frac{\varphi_1 \cdot \ln \varphi_1}{v_1 \cdot x_1} + \frac{\varphi_2 \cdot \ln \varphi_2}{v_2 \cdot x_2} \right) + (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \cdot \varphi_2, \quad (2)$$

где, R – универсальная газовая постоянная, T – температура смеси, v_1 и v_2 – молярные объёмы м³/моль, x_1 и x_2 – степени полимеризации, δ_1 и δ_2 – параметры растворимости, (Дж/см³)^{0,5}, φ_1 и φ_2 – объёмные доли полимеров в смеси.

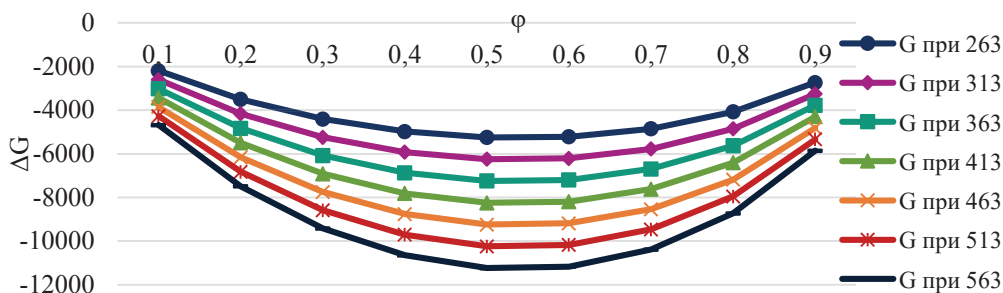


Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса от соотношения полимеров при различных температурах

Из рисунка 2 видно, что для всех составов в температурном интервале от минус 20 до 300 град. С изменение термодинамического потенциала системы отрицательно. Это позволяет сделать вывод, что данные полимеры совместимы, при этом для смеси с соотношением полимеров 1:1 наблюдается наименьшее значение энергии Гиббса.

Таким образом в результате расчета совместимости показано, что полимерная смесь на основе поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом является совместимой. Ожидается образование двух фаз полимеров с межфазной границей, состоящей из полимерной смеси и обеспечивающей формирование областей с повышенной концентрацией вводимого наполнителя или соли лития, что может обеспечить более высокую проводимость твердых полимерных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mindemark J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li + -conducting solid polymer electrolytes // Progress in Polymer Science. 2018. Vol. 81. – P.114–143.
2. Ngai K.S. et al. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications // Ionics. 2016. Vol. 22, № 8. P. 1259–1279.
3. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров [Электронный ресурс] : конспект лекций / В. Н. Кулезнев. – СПб : НОТ, 2013. – 216 с.
4. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М. : Научный мир, 2009. – 380 с.