

«8D07104 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру  
бағдарламасы бойынша

**«Титан оксиді мен стеарин қышқылы негізіндегі коррозияға қарсы  
жабындарды алу әдістерін жасау»**

Тажибаева Айгерим Шотаевнаның  
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертацияға  
**АҢДАТПА**

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.**

Металдардың және электрод материалдарының коррозиясы қазіргі материалтанудың ең маңызды мәселелерінің бірі болып табылады. Өнеркәсібі дамыған елдерде коррозиялық бұзылудан келетін экономикалық шығын жалпы ішкі өнімнің 3–6%-ы деңгейінде бағаланады. Тікелей материалдық шығындардан басқа, коррозия құрылымдардың, жабдықтардың және энергетикалық жүйелердің қауіпсіздігіне қатер төндіреді.

Металл беттерін қорғаудың қолданыстағы тәсілдерінің ішінде электрохимиялық жабындыларды жағу қалыңдықты дәл бақылау, біркелкі тұндыру және төмен температурада жабындылар қалыптастыру мүмкіндігінің арқасында ерекше орын алады. Бұл әдісті дамытудың перспективалық бағыты – дисперсті бөлшектер (оксидтер, карбидтер, сульфидтер) металл матрицаға енгізілген композициялық электрохимиялық жабындыларды (КЭЖ) алу болып табылады. Мұндай жабындылар металдың механикалық беріктігі мен дисперсті фазаның функционалдық қасиеттерін біріктіреді, бұл біркөппонентті гальваникалық жабындылармен салыстырғанда коррозияға төзімділігін, қаттылығын және тозуға төзімділігін арттыруды қамтамасыз етеді.

Титан диоксиді  $\text{TiO}_2$  жоғары химиялық инерттілігінің, термикалық тұрақтылығы мен қолжетімділігінің арқасында КЭЖ дисперсті фазасы ретінде ерекше қызығушылық тудырады. Сонымен бірге  $\text{Ni-TiO}_2$ ,  $\text{Cu-TiO}_2$  және т.б. жүйелерде электротұндыру параметрлерінің жабындылар мен ұнтақтардың құрамы мен коррозиялық қасиеттеріне әсерін жүйелі зерттеу жеткіліксіз болып қалуда. Сулы ерітінділерден  $\text{TiO}_2$  бөлшектерінің әртүрлі металл матрицаларға енгізілуінің жалпы заңдылықтары анықталмаған. Металл беттерін қорғаумен қатар, сулы электролиттерге негізделген электрохимиялық энергия жинақтау жүйелеріндегі электрод материалдарының коррозиялық деградациясының алдын алу да өзекті міндет болып табылады. NASICON құрылымды  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  анодтық материалы жоғары теориялық сыйымдылыққа (133  $\text{mA}\cdot\text{сағ/г}$ ) және құрылымдық тұрақтылыққа ие, алайда оны сулы электролиттерде қолдану еріген оттегі мен сумен жүретін паразиттік реакциялар салдарынан қарқынды өздігінен разрядталумен шектелген (коррозиялық процесс). Бұл материалдың бетін қорғаудың қолданыстағы әдістері (атомдық қабатты тұндыру, өткізгіш полимерлерден жабындылар, беттік-белсенді заттар қосу) не технологиялық тұрғыдан күрделі және қымбат, не жанама реакцияларды жеткілікті дәрежеде басуды қамтамасыз ете алмайды. Осыған байланысты электрод материалдарының бетінде қорғаныш барьерлерін қалыптастырудың қарапайым әрі тиімді тәсілдерін іздеу өзекті міндет болып табылады.

Осылайша, металл беттерін электротұндыру әдістерімен қорғау үшін де, агрессивті сулы ортадағы электрод материалдарын тұрақтандыру үшін де оксидті және органикалық қосылыстар негізінде коррозияға қарсы жабындыларды әзірлеу маңызды ғылыми және практикалық міндет болып табылады.

#### **Зерттеудің мақсаты:**

Ni, Cu металл матрицаларымен композициялық электрхимиялық жабындылар мен ұнтақтар құрамындағы  $TiO_2$  оксидті қосылысы негізінде және  $NaTi_2(PO_4)_3/C$  анодтық материалының қорғаныш барьері ретінде органикалық қосылыс (стеарин қышқылы) негізінде коррозияға қарсы жабындыларды алу тәсілдерін әзірлеу; алу жағдайларының алынған жабындылар мен материалдардың құрамына, құрылымына және коррозияға төзімділігіне әсерінің заңдылықтарын анықтау.

#### **Зерттеу мақсатына жету үшін мынадай міндеттер қойылды:**

1) Ni– $TiO_2$  электротұндыру параметрлерінің ( $TiO_2$  концентрациясы, ток тығыздығы, электролит концентрациясы) КЭЖ-дағы  $TiO_2$  массасының оңтайлы мәндеріне және жоғары коррозияға төзімділікке қол жеткізуге әсерін зерттеу;

2) Алынған Ni– $TiO_2$  негізіндегі КЭЖ-дың коррозияға төзімділігін анықтау және бастапқы Ni жабынымен салыстыру;

3) Cu– $TiO_2$  электротұндыру параметрлерінің ( $TiO_2$  концентрациясы, ток тығыздығы, электролит концентрациясы,  $H_2SO_4$  концентрациясы, араластыру жылдамдығы) КЭЖ-дағы  $TiO_2$  массасының оңтайлы мәндеріне әсерін анықтау;

4) NTP/C анодтық материалын синтездеу және NTP/C анодтық материалына стеарин қышқылы көмегімен қорғаныш жабынын алу тәсілін әзірлеу;

5) Стеарин қышқылымен модификацияланған NTP/C-ның электрхимиялық параметрлерін (циклденуі, қайтымдылығы, заряд/разряд жылдамдығы, коррозия жылдамдығы) анықтау.

**Зерттеу нысандары:** Ni– $TiO_2$ , Cu– $TiO_2$  композициялық электрхимиялық жабындылар; Ni– $TiO_2$  композициялық ұнтақтар; стеарин қышқылымен модификацияланған  $NaTi_2(PO_4)_3/C$  анодтық материал.

**Зерттеу әдістері:** гальваностатикалық электролиз; потенциодинамикалық поляризация (циклдік және сызықтық вольтамперометрия, коррозия параметрлерін анықтау үшін Тафель қисықтарын алу); коррозияға төзімділікті бағалаудың гравиметриялық әдісі; сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ); энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС); рентгенфазалық талдау (РФТ); ИҚ-Фурье спектроскопиясы; бөлшектер мөлшерін лазерлік талдау; атомдық-абсорбциялық спектрометрия (ААС); жұғу бұрышын өлшеу әдісі; заряд-разрядтың гальваностатикалық циклденуі; ашық тізбек потенциалын өлшеу.

#### **Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар**

1.  $TiO_2$  химиялық инертті бөлшектерін сулы сульфатты электролиттен электротұндыру әдісімен никель матрицасына енгізу арқылы алынған композициялық жабындардың 3%-дық NaCl ерітіндісіндегі коррозия жылдамдығын зерттелген  $100\text{--}800\text{ А/м}^2$  катодтық ток тығыздықтарының барлық диапазонында бір компонентті никель жабынмен салыстырғанда төмендетуді қамтамасыз етеді.

2.  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  анодтық материалының бетіне этанол ерітіндісінен стеарин қышқылын тұндыру электрод бетінің гидрофобтандырылуына - сулы электролитпен жұғудың шеткі бұрышының бастапқы материал үшін  $69^\circ$ -тан модификацияланған материал үшін  $\sim 145^\circ$ -қа дейін артуына әкеледі.

3.  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  анодтық материалының бетін стеарин қышқылымен оның 2% мөлшерінде модификациялау 1 М  $\text{NaClO}_4$  сулы электролитінде 2С жылдамдықта электродты гальваностатикалық циклдеудің кулондық тиімділігін 99,0% деңгейінде қамтамасыз етеді.

#### **Зерттеудің негізгі нәтижелері:**

1. Дисперсті фазаны енгізу тиімділігінің металл матрицасының табиғатына принциптік тәуелділігі анықталды.  $\text{TiO}_2$  максималды мөлшері никель матрицасында қол жеткізілді: (0,97 мас. %), ал мыс матрицасында ол 2,55%-дан аспайды. Бұл заңдылық электрокристалданудың артық кернеулерінің айырмашылығымен түсіндіріледі: жоғары артық кернеулерде кристалдардың өсу жылдамдығы баяулайды, бұл бөлшектердің жабынға тиімдірек кіруін қамтамасыз етеді.

2.  $\text{Ni}$  және  $\text{Ni-TiO}_2$  жабындарының коррозия жылдамдығының  $100\text{--}800 \text{ А/м}^2$  тұндыру тогының тығыздығына сызықтық емес тәуелділігі анықталды. Коррозия жылдамдығының ең төменгі мәндері  $300 \text{ А/м}^2$  кезінде қол жеткізіледі, мұнда  $\text{TiO}_2$  бөлшектерін никель матрицасына қосу коррозия жылдамдығын 1,45 есе төмендетеді ( $\text{Ni-TiO}_2$  үшін жылына 0,31 мм, ал таза  $\text{Ni}$  үшін жылына 0,45 мм).

3.  $\text{Ni-TiO}_2$  жүйесінде  $4000\text{--}5000 \text{ А/м}^2$ -де шекті диффузиялық токтан асқан кезде компактты жабындылар қалыптасудан дисперсті композициялық ұнтақтар түзілуге көшу анықталып, зерттелді. Ұнтақтар магниттік қасиеттер мен тотығуға төзімділіктің жоғарылауын көрсетеді, бұл  $\text{TiO}_2$  бөлшектерінің белсенді металл бетіне оттегінің қол жеткізуін бұғаттайтын барьерлік әсерімен түсіндіріледі.

4.  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  анодтық материалының бетін этанолды ерітіндіден тұндыру әдісімен стеарин қышқылымен модификациялау тәсілі жүзеге асырылды. РФТ, ИҚ-Фурье-спектроскопия, СЭМ және ТЭМ әдістерімен NTP/C бөлшектерінің бетінде бастапқы материалдың NASICON кристалдық құрылымын өзгертпейтін конформды органикалық жабынның қалыптасуы расталды.

5. Стеарин қышқылымен модификациялау электрод беттерінің гидрофобтылығын айтарлықтай арттыратыны анықталды: жұғу бұрышы  $69,1^\circ$ -тан (гидрофильді бет) модификатордың 1 мас. %-ында  $\sim 145^\circ$ -қа (гидрофобты бет) дейін артады.

6. Электрхимиялық әдістермен (ЦВА, ГЗР, ұзақ мерзімді циклдеу) стеарин қышқылынан жасалған гидрофобты барьердің сулы электролитте (1 М  $\text{NaClO}_4$ ) паразиттік реакцияларды тиімді басатыны көрсетілді. 2С жылдамдықта NTP/C–2% үлгісінің циклдену кулондық тиімділігі 100-ші циклге 99,0%-ға жетеді, бұл бастапқы NTP/C-ден (96,5%) айтарлықтай жоғары. Паразиттік процестердің салыстырмалы үлесі артатын 0,5С төменгі жылдамдықта модификацияланған электрод КТ = 93%-ға жетеді, ал бастапқы NTP/C тек  $\sim 75\%$  максимумын көрсетеді. Өздігінен разрядтау сынағы стеарин қышқылының 1 мас. %-ымен модификациялау кезінде өздігінен разрядтау уақытының 13,3%-ға (71-ден 80

сағ-қа дейін) ұлғаюын көрсетті, бұл өздігінен разрядтау тогының ~12%-ға төмендеуіне сәйкес келеді.

### **Зерттеудің ғылыми жаңалығы**

1. Электролиз параметрлерін өзгерте отырып, сулы ерітінділерден екі металл матрицасында (Ni, Cu)  $\text{TiO}_2$  дисперсті фазасымен КЭЖ-ды электротұндырудың жүйелі салыстырмалы зерттеуі жүргізілді. Барлық зерттелген жүйелерде  $\text{TiO}_2$  бөлшектерін енгізу механизмінің фарадейлік емес (электрофоретикалық және адсорбциялық) сипатта екені расталды.

2. Дәйекті электролиз әдісімен алынған Ni– $\text{TiO}_2$  КЭЖ-дағы  $\text{TiO}_2$  массалық мөлшеріне электротұндыру параметрлерінің ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , электролиттегі  $\text{TiO}_2$  концентрациясы және катодтық ток тығыздығы) әсер ету заңдылықтары анықталды. Жабындағы дисперсті фазаның мөлшері матрицаны тұндыру жылдамдығы мен  $\text{TiO}_2$  бөлшектерін енгізу қарқындылығының бәсекелес әсерімен анықталатыны көрсетіліп, процестің оңтайлы параметрлері анықталды ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 200 г/л,  $\text{TiO}_2$  – 10 г/л,  $i = 400 \text{ А/м}^2$ ).

3. Дисперсті  $\text{TiO}_2$  фазасын никель матрицасына енгізу бір компонентті никель жабынымен салыстырғанда  $100\text{--}800 \text{ А/м}^2$  катодтық тұндыру ток тығыздығының барлық зерттелген диапазонында 3% NaCl ерітіндісіндегі Ni– $\text{TiO}_2$  композиттік жабындарының коррозия жылдамдығын жүйелі түрде төмендетуді қамтамасыз ететіні анықталды.

4. Сұйылтылған электролитте  $4000\text{--}5000 \text{ А/м}^2$  катодтық ток тығыздығында таза никель ұнтағының дендриттік морфологиясынан принципті түрде ерекшеленетін бөлшектердің сфералық морфологиясы бар Ni– $\text{TiO}_2$  дисперсті композициялық ұнтағының түзілетіні анықталды, бұл  $\text{TiO}_2$  бөлшектерінің кристалдардың анизотропты өсуін басатын қосымша нуклеация орталықтары ретіндегі рөлімен түсіндіріледі.

5. Күкіртқышқылды электролиттен Cu– $\text{TiO}_2$  КЭЖ-дағы  $\text{TiO}_2$  мөлшеріне электротұндыру параметрлерінің (катодтық ток тығыздығы,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  концентрациялары және араластыру жылдамдығы) әсер ету заңдылықтары анықталды. Ток тығыздығының артуы мыс матрицасындағы  $\text{TiO}_2$  мөлшерінің монотонды төмендеуіне алып келетіні көрсетілді, бұл ток бойынша 100%-дық шығымда  $\text{Cu}^{2+}$  иондарының (электромиграция) және  $\text{TiO}_2$  бөлшектерінің (конвективті диффузия) масса тасымалдау механизмімен түсіндіріледі.

### **Диссертацияның теориялық және практикалық маңыздылығы.**

Жұмыста алынған эксперименттік деректер сулы ерітінділерден оксидтердің дисперсті фазасымен композициялық электрхимиялық жабындылардың қалыптасу заңдылықтары туралы түсініктерді кеңейтеді. Екі металл матрицасын (Ni, Cu) салыстырмалы зерттеу нәтижелері  $\text{TiO}_2$  бөлшектерінің өсіп жатқан металл тұнбасына енгізілуінің адсорбциялық-электрофоретикалық механизмін, Гульельми моделімен сипатталатын, растайды және электролиттің бірге тұндыру тиімділігінің металл матрицасының табиғаты мен ток режиміне тәуелділігін көрсетеді.

Ni– $\text{TiO}_2$  жабындыларының коррозияға төзімділігінің тұндыру ток тығыздығына анықталған сызықтық емес тәуелділігі электрокристалдану жағдайлары, жабындылар құрылымының ақаулығы және олардың агрессивті

хлоридті ортадағы қорғаныш қасиеттері арасындағы өзара байланысты түсінуге үлес қосады.

NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C-ны стеарин қышқылымен модификациялау нәтижелері сулы электрхимиялық жүйелердегі фазааралық паразиттік реакцияларды басу үшін гидрофобты органикалық барьер тұжырымдамасының қолданылуын негіздейді және NASICON құрылымды фосфатты анодтық материалдардың коррозиялық деградациясы мен кинетикалық тұрақтандыру механизмдері туралы теориялық түсініктерді толықтырады.

**Нәтижелер мен алынған деректердің дұрыстығы мен сенімділігі** селективті, дәл және заманауи аналитикалық әдістерді қолдану, ғылыми әдіс пен қатаң ғылыми принциптерді сақтау арқылы расталған. Қайта жаңғыртылу мен сенімділікті қамтамасыз ету үшін барлық эксперименттер бірнеше параллель өлшеулерде жүргізілді.

**Диссертацияның ғылым дамытудың басым бағыттары мен мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі:**

Зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі қаржыландыратын «Полиметалл шикізатын кешенді өңдеудің принципті жаңа технологияларын әзірлеу» жобасы (№ BR19777171, 2023-2025 жж.) шеңберінде ғылымды дамытудың «Геология, минералдық және көмірсутекті шикізатты өндіру мен өңдеу, жаңа материалдар, технологиялар, қауіпсіз бұйымдар мен конструкциялар» басым бағыты бойынша; «Литий-ионды батареяларды қайта өңдеу ерітінділерінен литийдің электрохимиялық экстракциясы» (№AP25794557, 2025-2027) жобасы шеңберінде ғылымды дамытудың «Экология, қоршаған орта және табиғатты ұтымды пайдалану» басым бағыты бойынша орындалды.

**Жарияланымдар (PhD ізденушінің әрбір мақаланы дайындаудағы жеке үлесінің сипаттамасымен):**

**Tazhibayeva Aigerim Shotaevna**, Bayeshova Azhar Kospanovna, Bayeshov Abduali, Osińska Małgorzata. Electrodeposition of nickel-titanium dioxide coatings and powders from aqueous sulfate solutions // Polyhedron 277 (2025) 117571 <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117571> **Q2** (Үлесі: Қолжазбаның алғашқы нұсқасын жазу, Визуализация, Әдістеме, Зерттеу жүргізу, Формальді талдау, Тұжырымдамалау).

**Aigerim Tazhibayeva**, Altynai Tanash, Yaroslav Zhigalenok, Saken Abdimomyn, Kaiyrgali Zhumadil, Fyodor Malchik. Stearic acid induced hydrophobic protection of NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for long-term operation in aqueous Na-ion systems // Journal Of Electroanalytical Chemistry. – 2025 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119550> **Q1** (Үлесі: Қолжазбаның алғашқы нұсқасын жазу, Визуализация, Әдістеме, Зерттеу, Формальді талдау)

A. Bayeshov, **A.Sh. Tazhibayeva**, A.K. Bayeshova, M. Osińska, A.A. Zharmenov. Electrodeposition of composite coatings based on copper matrix included titanium dioxide in sulfuric acid solutions // International Journal of Biology and Chemistry. – 2023. – Vol.16, № 1. – P. 87-95. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2023.v16.i1.09> **Q4** (Үлесі: Қолжазбаның алғашқы нұсқасын жазу, Визуализация, Әдістеме, Зерттеу жүргізу, Формальді талдау, Тұжырымдамалау)