

АННОТАЦИЯ

к диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07104 – Химическая технология
неорганических веществ»

Тажибаевой Айгерим Шотаевны

«Разработка способов получения антикоррозионных покрытий на основе оксида титана и стеариновой кислоты»

Актуальность темы исследования.

Коррозия металлов и электродных материалов является одной из наиболее значимых проблем современного материаловедения. Экономический ущерб от коррозионного разрушения в промышленно развитых странах оценивается в 3–6% валового внутреннего продукта.

Среди существующих способов защиты металлических поверхностей нанесение электрохимических покрытий занимает особое место благодаря возможности точного контроля толщины и равномерности осаждения. Перспективным направлением развития данного метода является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), в которых дисперсные частицы (оксиды, карбиды, сульфиды) включены в металлическую матрицу. Такие покрытия сочетают механическую прочность металла с функциональными свойствами дисперсной фазы, что обеспечивает повышение коррозионной стойкости, твёрдости и износостойкости по сравнению с однокомпонентными гальваническими покрытиями.

Диоксид титана TiO_2 представляет особый интерес в качестве дисперсной фазы КЭП благодаря высокой химической инертности, термической устойчивости и доступности. Вместе с тем систематические исследования влияния параметров электроосаждения на состав и коррозионные свойства покрытий и порошков в системах Ni-TiO_2 , Cu-TiO_2 и др. остаются недостаточными. Не установлены общие закономерности включения частиц TiO_2 в различные металлические матрицы из водных растворов. Наряду с защитой металлических поверхностей, актуальной задачей является предотвращение коррозионной деградации электродных материалов в электрохимических системах накопления энергии на основе водных электролитов. Анодный материал $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON обладает высокой теоретической ёмкостью и структурной стабильностью, однако его применение в водных электролитах ограничено интенсивным саморазрядом вследствие паразитных реакций с растворённым кислородом и водой (коррозионный процесс). Существующие методы защиты поверхности данного материала (атомно-слоевое осаждение, покрытия из проводящих полимеров, добавки поверхностно-активных веществ) либо технологически сложны и дорогостоящи, либо не обеспечивают достаточного подавления побочных реакций. В связи с этим поиск простых и эффективных способов формирования защитных барьеров на поверхности электродных материалов является актуальной задачей.

Таким образом, разработка антикоррозионных покрытий на основе оксидных и органических соединений - как для защиты металлических

поверхностей методами электроосаждения, так и для стабилизации электродных материалов в агрессивных водных средах - представляет собой важную научную и практическую задачу.

Цель исследования: разработка способов получения антикоррозионных покрытий на основе оксидного соединения TiO_2 в составе композиционных электрохимических покрытий и порошков с металлическими матрицами Ni, Cu и органического соединения (стеариновой кислоты) в качестве защитного барьера анодного материала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$; установление закономерностей влияния условий получения на состав, структуру и коррозионную стойкость полученных покрытий и материалов.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1) Изучение влияния параметров электроосаждения Ni– TiO_2 (концентрация TiO_2 , плотность тока, концентрация электролита) для достижения оптимальных значений массы TiO_2 в КЭП и достижения высокой коррозионной стойкости;

2) Определение коррозионной стойкости полученных КЭП на основе Ni– TiO_2 и сравнение с исходным Ni покрытием;

3) Определение влияния параметров электроосаждения Cu– TiO_2 (концентрация TiO_2 , плотность тока, концентрация электролита, концентрация H_2SO_4 , скорость перемешивание) для достижения оптимальных значений массы TiO_2 в КЭП;

4) Синтез анодного материала NTP/C и разработка способа получения защитного покрытия на анодном материале NTP/C с помощью стеариновой кислоты;

5) Определение электрохимического поведения (циклируемость, обратимость, скорость заряда/разряда, скорость коррозии) модифицированного NTP/C стеариновой кислотой.

Объекты исследования: композиционные электрохимические покрытия Ni– TiO_2 , Cu– TiO_2 ; композиционные порошки Ni– TiO_2 ; анодный материал $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, модифицированный стеариновой кислотой.

Методы исследования: гальваностатический электролиз; потенциодинамическая поляризация (циклическая и линейная вольтамперометрия, получение Тафелевских кривых для определения параметров коррозии); гравиметрический метод оценки коррозионной стойкости; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ); энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС); рентгенофазовый анализ (РФА); ИК-Фурье спектроскопия; лазерный анализ размера частиц; атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС); метод измерения краевого угла смачивания; гальваностатическое циклирование заряда-разряда; измерение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Включение химически инертных частиц TiO_2 в никелевую матрицу методом электроосаждения из водного сульфатного электролита обеспечивает снижение скорости коррозии получаемых композиционных покрытий в 3 %-ном растворе NaCl по сравнению с однокомпонентным никелевым покрытием во всём исследованном диапазоне катодных плотностей тока 100–800 А/м².

2. Осаждение стеариновой кислоты из этанольного раствора на поверхность анодного материала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ приводит к гидрофобизации поверхности электрода - увеличению краевого угла смачивания водным электролитом с 69° для исходного материала до $\sim 145^\circ$ для модифицированного.

3. Модификация поверхности анодного материала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ стеариновой кислотой при её содержании 2 мас. % обеспечивает кулоновскую эффективность гальваностатического циклирования электрода 99,0 % при скорости 2С в водном электролите 1 М NaClO_4 .

Основные результаты исследования:

1. Выявлена принципиальная зависимость эффективности включения дисперсной фазы от природы металлической матрицы. Максимальное содержание TiO_2 достигнуто в никелевой матрице: (0,97 мас. %), тогда как в медной оно не превышает 2,55%. Данная закономерность объясняется различием перенапряжений электрокристаллизации: при более высоких перенапряжениях скорость роста кристаллов замедляется, что обеспечивает более эффективный их захват растущим осадком.

2. Установлена нелинейная зависимость скорости коррозии покрытий Ni и Ni- TiO_2 от плотности тока осаждения 100–800 $\text{A}/\text{м}^2$. Наименьшие значения скорости коррозии достигаются при 300 $\text{A}/\text{м}^2$, где включение частиц TiO_2 в никелевую матрицу обеспечивает снижение скорости коррозии в 1,45 раза (0,31 мм/год для Ni- TiO_2 против 0,45 мм/год для чистого Ni).

3. Обнаружен и исследован переход от формирования компактных покрытий к образованию дисперсных композиционных порошков при превышении предельного диффузионного тока в системах Ni- TiO_2 при 4000–5000 $\text{A}/\text{м}^2$. Порошки проявляют магнитные свойства и повышенную устойчивость к окислению, что обусловлено барьерным действием частиц TiO_2 , блокирующих доступ кислорода к активной металлической поверхности.

4. Реализован способ модификации поверхности анодного материала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ стеариновой кислотой методом осаждения из этанольного раствора. Методами РФА, ИК-Фурье-спектроскопии, СЭМ и ПЭМ подтверждено формирование конформного органического покрытия на поверхности частиц NTP/C, не изменяющего кристаллическую структуру NASICON исходного материала.

5. Установлено, что модификация стеариновой кислотой приводит к значительному увеличению гидрофобности поверхности электродов: краевой угол смачивания возрастает с $69,1^\circ$ (гидрофильная поверхность) до $\sim 145^\circ$ (гидрофобная поверхность) уже при 1 мас. % модификатора.

6. Электрохимическими методами (ЦВА, ГЗР, длительное циклирование) показано, что гидрофобный барьер из стеариновой кислоты эффективно подавляет паразитные реакции в водном электролите (1 М NaClO_4). Кулоновская эффективность циклирования образца NTP/C–2% при скорости 2С достигает 99,0% к 100-му циклу, что существенно выше, чем для исходного NTP/C (96,5%). При более низкой скорости 0,5С, где относительный вклад паразитных

процессов возрастает, модифицированный электрод достигает $KЭ = 93\%$, тогда как исходный NTP/C демонстрирует максимум лишь $\sim 75\%$. Испытание саморазряда (OCV) показало увеличение времени саморазряда на $13,3\%$ (с 71 до 80 ч) при модификации 1 мас. % стеариновой кислотой, что соответствует снижению тока саморазряда на $\sim 12\%$.

Научная новизна исследования 1. Проведено систематическое сравнительное исследование электроосаждения КЭП с дисперсной фазой TiO_2 в двух металлических матрицах (Ni, Cu) из водных растворов при варьировании параметров электролиза.

2. Установлены закономерности влияния параметров электроосаждения (концентрации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, TiO_2 в электролите и катодной плотности тока) на массовое содержание TiO_2 в КЭП Ni– TiO_2 , полученном методом электролиза.

3. Установлено, что введение дисперсной фазы TiO_2 в никелевую матрицу обеспечивает систематическое снижение скорости коррозии композиционных покрытий Ni– TiO_2 в 3 %-ном растворе NaCl во всём исследованном диапазоне катодных плотностей тока осаждения $100\text{--}800\text{ А/м}^2$ по сравнению с однокомпонентным никелевым покрытием.

4. Обнаружено, что при катодных плотностях тока $4000\text{--}5000\text{ А/м}^2$ в разбавленном электролите формируется дисперсный композиционный порошок Ni– TiO_2 .

5. Установлены закономерности влияния параметров электроосаждения (катодной плотности тока, концентраций TiO_2 , H_2SO_4 , Cu^{2+} и скорости перемешивания) на содержание TiO_2 в КЭП Cu– TiO_2 из сернокислого электролита.

6. Впервые предложен и реализован способ модификации поверхности анодного материала $NaTi_2(PO_4)_3/C$ стеариновой кислотой методом осаждения из этанольного раствора. Показано, что формируемый гидрофобный слой увеличивает краевой угол смачивания поверхности с $69,1^\circ$ до 145° и повышает кулоновскую эффективность циклирования с $96,5\%$ до $99,0\%$ при скорости 2С за счёт подавления коррозионных реакций восстановления кислорода и разложения воды.

Теоретическая и практическая значимость диссертации.

Полученные в работе экспериментальные данные расширяют представления о закономерностях формирования композиционных электрохимических покрытий с дисперсной фазой оксидов из водных растворов.

Установленная нелинейная зависимость коррозионной стойкости покрытий Ni– TiO_2 от плотности тока осаждения вносит вклад в понимание взаимосвязи между условиями электрокристаллизации, дефектностью структуры покрытий и их защитными свойствами в агрессивных хлоридных средах.

Результаты модификации $NaTi_2(PO_4)_3/C$ стеариновой кислотой обосновывают применимость концепции гидрофобного органического барьера для подавления межфазных паразитных реакций в водных электрохимических системах и дополняют теоретические представления о механизмах

коррозионной деградации и кинетической стабилизации фосфатных анодных материалов со структурой NASICON.

Достоверность и надежность результатов и полученных данных подтверждены использованием селективных, точных и современных аналитических методов, соблюдением научного метода и строгих научных принципов. Для обеспечения воспроизводимости и надежности все эксперименты проводились в нескольких параллельных измерениях.

Соответствие диссертации приоритетным направлениям развития науки и государственным программам: Исследование выполнено в рамках проекта, финансируемого Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан, «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки полиметаллического сырья» (№ BR19777171, 2023-2025 гг.) по приоритетному направлению развития науки «Геология, добыча и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технологии, безопасные изделия и конструкции»; «Электрохимическое извлечение лития из растворов переработки литий-ионных батарей» (№ AP25794557, 2025-2027) по приоритетному направлению развития науки «Экология, окружающая среда и рациональное природопользование».

Публикации (с описанием личного вклада соискателя PhD в подготовку каждой статьи):

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** (Вклад: Написание первоначального варианта рукописи, Визуализация, Методология, Проведение исследования, Формальный анализ, Концептуализация).

Aigerim Tazhibayeva, Altynai Tanash, Yaroslav Zhigalenok, Saken Abdimomyn, Kaiyrgali Zhumadil, Fyodor Malchik. Stearic acid induced hydrophobic protection of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ for long-term operation in aqueous Na-ion systems // Journal Of Electroanalytical Chemistry. – 2025 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119550> **Q1** (Вклад: Написание первоначального варианта рукописи, Визуализация, Методология, Исследование, Формальный анализ)

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** (Вклад: Написание первоначального варианта рукописи, Визуализация Методология, Проведение исследования, Формальный анализ, Концептуализация)