

Том 59, Номер 7

ISSN 0424-8570
Июль 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 7, 2023

Структура и электрохимические свойства катодных материалов ($\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$) для натрий-ионных аккумуляторов <i>Т. И. Перфильева, А. М. Алексеева, О. А. Дрожжин, Е. В. Антипов</i>	369
Электрокристаллизация металлов в каналах пористых пленок анодного оксида алюминия: реальная структура темплата и количественная модель электроосаждения <i>А. А. Ноян, И. В. Колесник, А. П. Леонтьев, К. С. Напольский</i>	378
Модельное описание процесса электроосаждения рыхлых осадков цинка в импульсных режимах задания тока <i>В. С. Никитин, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, Н. И. Останин</i>	391
Коррозия низкоуглеродистой стали в потоке раствора фосфорной кислоты, содержащего фосфат железа(III) <i>Я. Г. Авдеев, А. В. Панова, Т. Э. Андреева</i>	404
Анализ спектров электрохимического импеданса литиевого электрода с использованием функции распределения времен релаксации <i>Д. В. Колосницын, Д. А. Осипова, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын</i>	417

Реклама

Новое высокоточное российское оборудование для электрохимических измерений SmartStat® <i>Е. А. Астафьев</i>	431
--	-----

УДК 546.06+544.653.3

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ($\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$) ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. Т. И. Перфильева^{а, *}, А. М. Алексева^а, О. А. Дрожжин^а, Е. В. Антипов^{а, б}^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бСколковский институт науки и технологии, Большой бул., 30, стр. 1, Москва, Россия*e-mail: tatjana.perf@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 28.11.2022 г.

Твердые растворы $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$) синтезированы золь–гель-методом с дальнейшим отжигом в инертной атмосфере. Методом порошковой рентгеновской дифракции проведено структурное исследование соединений $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5, 1.2$). По мере увеличения степени замещения наблюдается закономерный рост параметров и объема элементарной ячейки с сохранением структурного типа NASICON. Электрохимические свойства материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в качестве катодов для натрий-ионных аккумуляторов исследованы в натриевых полужайках в различных диапазонах потенциалов: 2.5–3.8 В, 2.5–4.5 В и 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ . На зарядных кривых для всех материалов присутствуют два плато: при ≈ 3.5 и ≈ 4 В отн. Na/Na^+ , соответствующие последовательным переходам $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, однако только для материала $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ высоковольтное плато является обратимым при последующем разряде. Это делает возможным стабильное обратимое циклирование этого материала в интервале потенциалов 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ с емкостью более 170 мА ч г^{-1} , что соответствует (де)интеркаляции 3Na^+ на формульную единицу.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, катодные материалы, NASICON**DOI:** 10.31857/S0424857023070095, **EDN:** TXУСТА

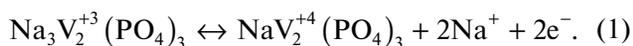
ВВЕДЕНИЕ

Экономическая, технологическая и экологическая ситуация в мире повышает спрос на компактные и эффективные системы хранения энергии и, прежде всего, на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые используются не только в мобильных системах, но и в крупномасштабных объектах сетевой генерации электроэнергии [1]. В условиях сокращающихся природных запасов лития все более актуальным становится разработка альтернативных систем, способных заменить ЛИА, особенно в сетевых устройствах для накопления энергии. С этой точки зрения наибольший интерес представляют натрий-ионные аккумуляторы (НИА) [2]. Натрий характеризуется широкой природной распространенностью, географической доступностью и низкой стоимостью. Однако для практического применения необходимо повысить удельную энергоемкость и стабильность НИА при многократном циклировании [3].

Наибольшего прогресса в увеличении удельной энергоемкости НИА можно добиться путем

создания катодных материалов с высокой удельной емкостью и высоким рабочим диапазоном потенциалов. Одним из перспективных классов катодных материалов НИА являются сложные фосфаты натрия и 3d-металлов со структурой NASICON (NA Super Ionic CONductor) [4, 5]. В структуре типа NASICON октаэдры MO_6 ($M - 3d$ металл) и тетраэдры PO_4 формируют прочный каркас, пронизанный трехмерной системой пористых каналов, в которых находятся частично заселенные позиции натрия. Структурные особенности обеспечивают циклическую стабильность и высокую ионную проводимость материалов со структурой NASICON [6]. Кроме того, подобные материалы стабильны в широком температурном диапазоне и безопасны при эксплуатации [7]. Высокие рабочие характеристики были достигнуты для катодного материала на основе сложного фосфата натрия и ванадия(III) — $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [8]. Обратимое извлечение/внедрение двух Na^+ на формульную единицу (ф.е.) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обусловлено редокс-переходом

V^{3+}/V^{4+} при ≈ 3.4 В отн. Na/Na^+ и протекает по двух-фазному механизму в соответствии с реакцией:



Обратимая емкость по реакции (1) достигает 110 мА ч г⁻¹ (при теоретической емкости 117.6 мА ч г⁻¹), а энергоемкость — около 370 Вт кг⁻¹ [9, 10]. Интересной особенностью $Na_3V_2(PO_4)_3$ является возможность интеркаляции дополнительного, третьего, Na^+ в области низких потенциалов (1.6 В отн. Na/Na^+), за счет восстановления ванадия до V^{2+} [11]. Обратимая емкость $Na_3V_2(PO_4)_3$ в диапазоне 1.0–3.0 В отн. Na/Na^+ составляет ~ 60 мА ч г⁻¹ [11]. Это позволяет рассматривать возможность применения материала на основе $Na_3V_2(PO_4)_3$ не только в качестве катода НИА, но и в качестве анода.

В структуре типа NASICON атомы натрия занимают две кристаллографически независимые позиции — Na1 (6b (1/3, 2/3, 0.1667)) и Na2 (18e (0.633, 0, 1/4)). Атом в позиции Na1 находится в координационном окружении в виде тригональной антипризмы из шести атомов кислорода, а позиция Na2 расположена в центре сложного восьмивершинника. В процессе (де)интеркаляции участвуют ионы натрия из позиции Na2, тогда как заселенность позиции Na1, имеющей более высокие диффузионные барьеры, не претерпевает существенных изменений [12]. Так, именно в этой позиции локализованы оставшиеся катионы натрия в структуре заряженной фазы $NaV_2^{4+}(PO_4)_3$. Несмотря на то, что теоретически можно предположить окисление ванадия до степени окисления (с.о.) +5 при извлечении еще одного натрия из $NaV_2^{4+}(PO_4)_3$, дальнейшей деинтеркаляции натрия при повышении потенциала не происходит.

Модификация электрохимических свойств $Na_3V_2(PO_4)_3$, в том числе направленная на повышение емкости и рабочего потенциала за счет окисления ванадия до V^{5+} , возможна путем замещения ванадия на различные двух-, трех- и четырехзарядные катионы [13–17]. Каркас в структуре $Na_3V_2(PO_4)_3$ весьма лабилен, что позволяет заполнять позицию ванадия катионами с различными радиусами и степенями окисления. Так, известны примеры изо- и гетеровалентного замещения ванадия атомами переходных (Fe, Mn, Cr и др.) и непереходных (Al, Mg, Ga и др.) металлов [12–16]. В большинстве работ для замещенных соединений действительно наблюдается появление на зарядной кривой в первом цикле дополнительного плато при потенциале ~ 4 В отн. Na/Na^+ . Сочетание электрохимических и спектроскопических методов исследования позволяет соотнести такое высоковольтное плато с редокс-переходом

V^{4+}/V^{5+} [15, 18]. Тем не менее, суммарные разрядные емкости замещенных соединений, как правило, ниже, чем незамещенных, а высоковольтное плато является необратимым (или обратимым только при сильном переразряде) и/или вызывает быструю деградацию емкости при многократном циклировании [17–22]. Предполагается, что необратимость высоковольтного плато связана с ограниченной скоростью диффузии натрия из позиции Na1 из-за локального сужения каналов, соответствующих диффузионному пути [17]. Кроме того, окисление ванадия до V^{5+} может приводить к необратимым изменениям его локального окружения и, как следствие, к дестабилизации полианионного каркаса.

Ранее в работе [23] впервые был опубликован синтез и электрохимическое исследование фосфата $Na_3VSc(PO_4)_3$, полученного в результате замещения половины ванадия на скандий. Замещение ванадия на электрохимически неактивный скандий с большим ионным радиусом ($r(V^{3+}) = 0.64$ Å, $r(Sc^{3+}) = 0.74$ Å в октаэдрическом окружении [24]) позволяет сохранить структурный тип NASICON при существенном увеличении объема элементарной ячейки. Это делает возможным последовательное окисление ванадия $V^{3+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ при деинтеркаляции $2Na^+$ при потенциалах ~ 3.5 и $4 \sim 4.5$ В отн. Na/Na^+ . Глубокий переразряд $Na_3VSc(PO_4)_3$ (до 1.0 В отн. Na/Na^+), сопровождающийся внедрением третьего Na^+ при ~ 1.5 В, позволяет добиться обратимого трех-электронного процесса $V^{2+}/V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$, которому соответствует емкость 170 мА ч г⁻¹.

Для более полного понимания влияния замещения ванадия электрохимически неактивным катионом на электрохимические свойства материалов со структурой NASICON в настоящей работе мы провели синтез и исследование твердых растворов $Na_3V_{2-x}Sc_x(PO_4)_3$ с различной степенью замещения $x = 0.5, 1, 1.2, 1.5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза образцов использовали Na_2CO_3 ($\geq 99.95\%$, “Sigma-Aldrich”), $NH_4H_2PO_4$ ($\geq 98\%$, “Sigma-Aldrich”), NaH_2PO_4 ($\geq 99\%$, “Sigma-Aldrich”), V_2O_5 ($\geq 98\%$, “Sigma-Aldrich”), $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (99.5%, “Pea-хим”) и $C_6H_8O_7$ (99.5%, “PanReac Applichem”).

Синтез образцов состава $Na_3V_{2-x}Sc_x(PO_4)_3$ при $x = 0.5, 1, 1.2, 1.5$ проводили золь–гель-методом с дальнейшим двухстадийным отжигом в токе аргона с промежуточным помолом в планетарной мельнице. Использованная методика синтеза, подробно описанная в работе [23], позволяет получать материалы $Na_3V_{2-x}Sc_x(PO_4)_3/C$, состоящие из частиц размером 300–700 нм с нанесен-

ным углеродным покрытием (содержание углерода составляет ~1 мас. %).

Морфологию, микроструктуру и катионный состав полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV (LaB₆-катод, ускоряющее напряжение 30 кВ), оборудованного приставкой для локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСА) INCA Energy+ (Oxford, Si-(Li)-детектор).

Порошковые рентгеновские дифракционные данные для поликристаллических образцов и электродов получали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Panalytical Aeris Research (излучение CuK_α, геометрия Брегга–Брентано, PiXcel детектор, интервал съемки 3.000°–120.000° 2θ, шаг 0.005°) и камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G670, излучение CuK_α, Ge (111) монохроматор, угловой диапазон 3.000°–100.300° 2θ, шаг 0.005). Для обработки данных порошковой рентгеновской дифракции применяли комплекс программ STOE WinXPow [25] и JANA2006 [26], базы данных PDF-2+ [27] и PDF-4+ [28].

Электрохимические испытания проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. Для приготовления электродных материалов в агатовой ступке смешивали 80 мас. % активного вещества, 10 мас. % поливинилиденфторида (PVdF), растворенного в *n*-метил пирролидоне (NMP), и 10 мас. % сажи марки “Timcal Super C”. Полученную пасту наносили равномерным слоем на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора Doctor Blade. Фольгу с нанесенным материалом высушивали на воздухе при температуре 70°C в течение 30 мин для испарения растворителя. Затем из фольги вырезали электроды в виде дисков диаметром 16 мм, диски взвешивали и высушивали в вакууме при температуре 110°C в течение 12 ч и помещали в перчаточный бокс марки MBraun (Германия) с контролируемой атмосферой аргона (содержание воды и кислорода ≤10 ppm). В качестве электролита использовали 1 М раствор NaPF₆ в пропиленкарбонате с добавлением 3 мас. % фторэтиленкарбоната. Содержание воды в пропиленкарбонате (≤5.0 ppm) контролировали методом Фишера с использованием автоматического титратора Titrator Compact C10SX Mettler Toledo (Швейцария). Противоеlectродом служил металлический натрий. Сборку двухэлектродных ячеек также осуществляли в перчаточном боксе. Анод отделяли от рабочего электрода сепаратором из боросиликатного стекловолокна (Schleicher & Schuell GF 50), пропитанным раствором электролита. Исследование полученных материалов методом гальваностатического циклирования с пределом по потенциалу проводили

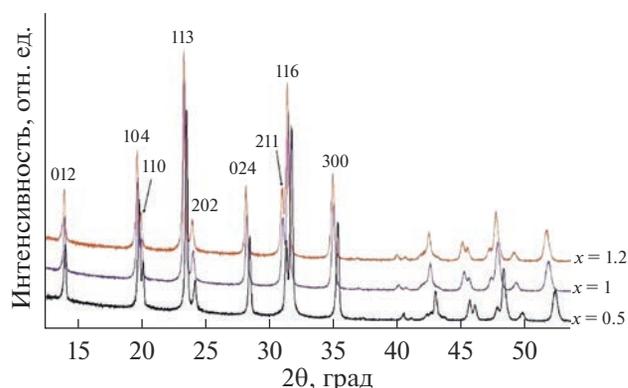


Рис. 1. Участки рентгенограмм образцов номинального состава Na₃V_{2-x}Sc_x(PO₄)₃/C, *x* = 0.5, 1, 1.2. Рефлексы проиндицированы в ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке с параметрами ячейки, указанными в табл. 1.

с использованием зарядно-разрядных стенов Elins P-20X8 (программное обеспечение ES8) и потенциостата Biologic VMP-300 (программное обеспечение EC-Lab 10.44) при плотности тока C/10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны рентгенограммы полученных образцов номинального состава Na₃V_{2-x}Sc_x(PO₄)₃/C, где *x* = 0.5, 1, 1.2. Все рефлексы на рентгенограммах проиндицированы в ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке (пр. гр. R_c, *z* = 6) с параметрами ячейки, соответствующими структурному типу NASICON (табл. 1). Значения катионных соотношений V/Sc и Na/(V + Sc), определенные методом ЛРСА, подтверждают номинальный состав образцов. По мере увеличения степени замещения *x* наблюдается закономерное увеличение параметров и объема элементарной ячейки с сохранением структурного типа NASICON. Максимальная достигнутая степень замещения ванадия соответствует 60% (*x* = 1.2). Синтез образцов Na₃V_{2-x}Sc_x(PO₄)₃ с более высокой степенью замещения приводит к получению многофазных смесей.

Результаты рентгеноструктурного анализа соединений Na₃V_{1.5}Sc_{0.5}(PO₄)₃ и Na₃V_{0.8}Sc_{1.2}(PO₄)₃ методом Ритвельда по порошковым дифракционным данным (Дополнительные материалы, табл. Д1-3, рис. Д1-2) свидетельствуют о том, что замещение V/Sc сопровождается частичным разупорядочением позиции Na2 (18e (*x*, 0, 1/4)), что приводит к формированию частично заселенной позиции Na3 (36f (*x*, *y*, *z*)), расположенной на расстоянии около 1 Å от Na2. Суммарная заселенность Na3 и Na2 соответствует заселенности Na2 в структуре Na₃V₂(PO₄)₃. Такая структурная осо-

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки соединений $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$, $x = 0; 0.5; 1$ и 1.2

x	Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
0 [29]	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	8.738	21.815	1442.48
0.5	$\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.7701(3)	21.963(1)	1462.9(9)
1 [23]	$\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$	8.8238(6)	22.068(1)	1488.0(2)
1.2	$\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	8.8455(2)	22.149(1)	1500.9(9)

бенность была обнаружена ранее для соединения с 50%-ной степенью замещения $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ [23] и может быть связана с упорядочением ванадия и скандия (связанным с существенным различием в ионных радиусах), которое не удается определить доступными в лаборатории методами порошковой рентгеновской дифракции.

По данным СЭМ (рис. Д3), полученные материалы $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ состоят из агломератов, образованных частицами неправильной формы размером 300–700 нм.

Результаты исследования электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ методом гальваностатического циклирования с пределами по потенциалу (рис. 2) отчасти коррелируют с полученными ранее данными для материала $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [23].

Как можно видеть из рис. 2а, 2г, 2ж, на всех кривых гальваностатического заряда–разряда в пределах потенциалов 2.5–3.8 В отн. Na/Na^+ присутствует плато при ≈ 3.5 В отн. Na/Na^+ , соответствующее редокс-переходу $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ [10]. Это плато, в отличие от незамещенного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, во всех случаях имеет наклонный вид, что говорит о преимущественно твердорастворном механизме (де)интеркаляции Na^+ . Протяженность плато равномерно увеличивается с ростом доли V в твердых растворах $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$: от ≈ 40 мА ч г^{-1} для $\text{V} : \text{Sc} = 0.8 : 1.2$ до ≈ 80 мА ч г^{-1} для $\text{V} : \text{Sc} = 1.5 : 0.5$. Стоит отметить, что (де)интеркаляция одного иона натрия на формульную единицу в этих материалах соответствует ≈ 60 мАч г^{-1} ; таким образом, электрохимические данные хорошо согласуются с результатами исследования методами *ex-situ* порошковой рентгеновской дифракции и ЛРСА (табл. 2). При заряде до потенциала 3.8 В отн. Na/Na^+ происходит деинтеркаляция 1Na^+ на ф.е., что сопровождается закономерным сжатием элементарной ячейки, как в (*ab*)-плоскости, так и вдоль направления c (табл. 2, рис. 3). При потенциале 3.8 В ванадий во всех соединениях находится преимущественно в с.о. +4.

При циклировании электродов в более широком диапазоне потенциалов (2.5–4.5 В отн. Na/Na^+) (рис. 2б, 2д, 2з) во всех случаях на пер-

вом заряде наблюдается появление второго плато, начинающегося при ≈ 4 В отн. Na/Na^+ ; зарядная емкость при этом закономерно увеличивается. Несмотря на сохранение структурного типа NASICON, структуры соединений $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ претерпевают сильное искажение за счет сжатия в (*ab*) – плоскости и резкого растяжения вдоль направления c (табл. 2, рис. 3). Принципиальная разница между материалами $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ состоит в протекании обратного процесса (внедрения натрия): для $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ плато сохраняется и на разрядной кривой – в отличие от составов с меньшим содержанием ванадия.

Ранее было показано, что асимметрия кривых заряда и разряда при циклировании $\text{Na}_3\text{VM}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}$) в широком интервале потенциалов возникает из-за изменения локального окружения катионов V^{5+} (в качестве возможных причин указывались миграция катионов V^{5+} в позиции Na^+ и/или искажение полиэдра за счет образования “ванадильной” связи $\text{V}=\text{O}$) [30, 31]. Отсутствие асимметрии в случае $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ хорошо коррелирует с величиной емкости, которую демонстрирует этот материал при заряде до 4.5 В отн. Na/Na^+ . Полное окисление ванадия до V^{5+} , наблюдаемое при заряде материалов $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ и $\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, сопровождается гораздо более заметным ростом параметра c (табл. 2). Так, c -параметр заряженной фазы $\text{NaV}^{5+}\text{Sc}(\text{PO}_4)_3$ превосходит c -параметр исходной фазы более чем на 2.5%. В целом, как можно видеть из табл. 2, изменение соотношения параметров c/a отражает увеличение степени искажения элементарной ячейки по мере увеличения формальной степени окисления ванадия. При достижении $c/a > 2.6$ высоковольтное плато становится необратимым.

В качестве еще одного критерия, отражающего степень искажения ромбоэдрической структуры, можно рассмотреть величину угла α соответствующей примитивной ячейки (табл. 2). В исходных структурах, равно как и во всех частично деинтеркалированных (при заряде до 3.8 В отн. Na/Na^+), значение угла α лежит в пределах 58° – 59° (в “идеальной” неискаженной структуре угол α соответствует углу в F -центрированной кубической

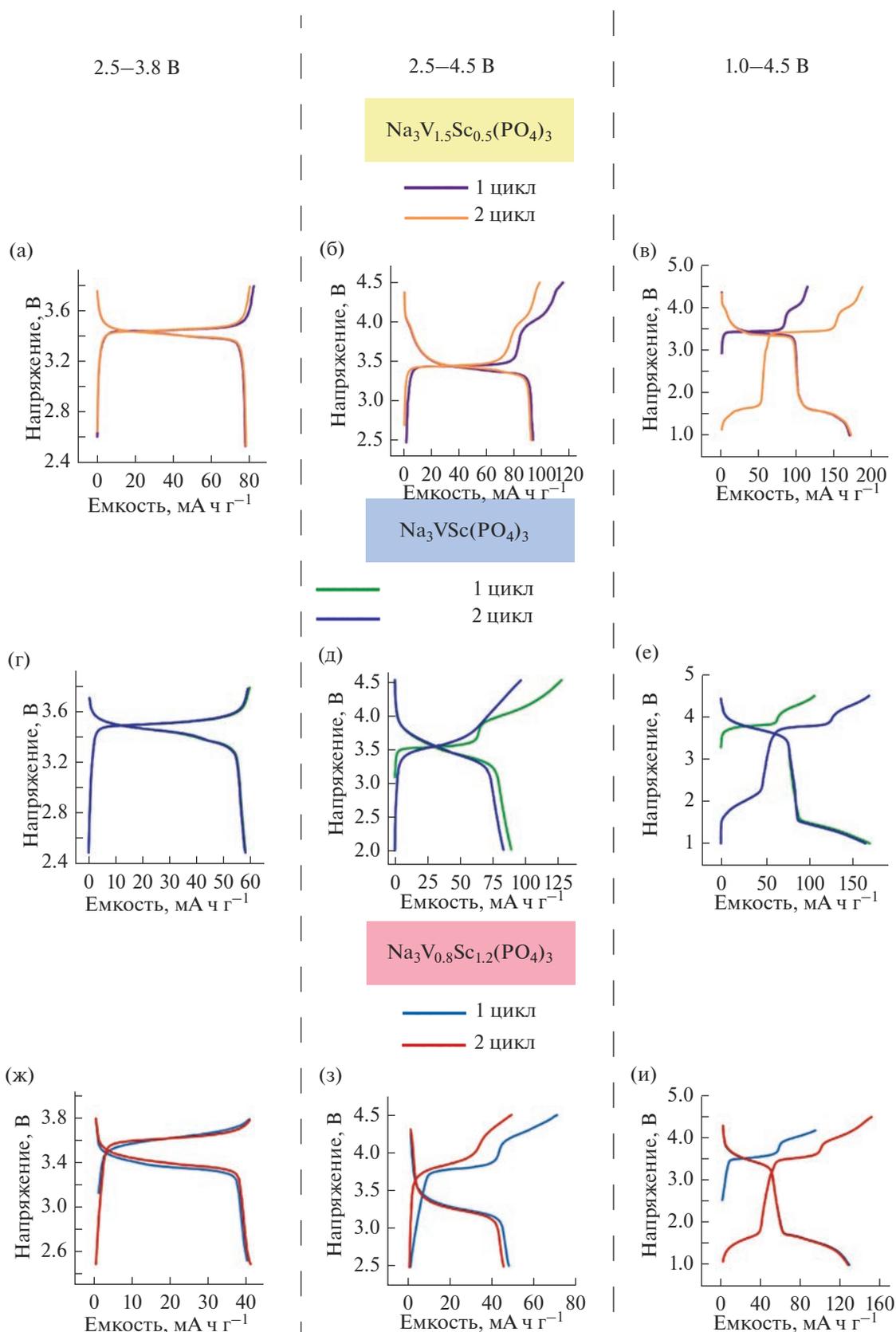


Рис. 2. Данные гальваностатического циклирования (первые два цикла) материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, где $x = 0.5$ (а–в), $x = 1$ (г–е), $x = 1.2$ (ж–и) со следующими пределами по потенциалу: 2.5–3.8 отн. Na/Na^+ (слева); 2.5–4.5 отн. Na/Na^+ (в центре); 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ (справа).

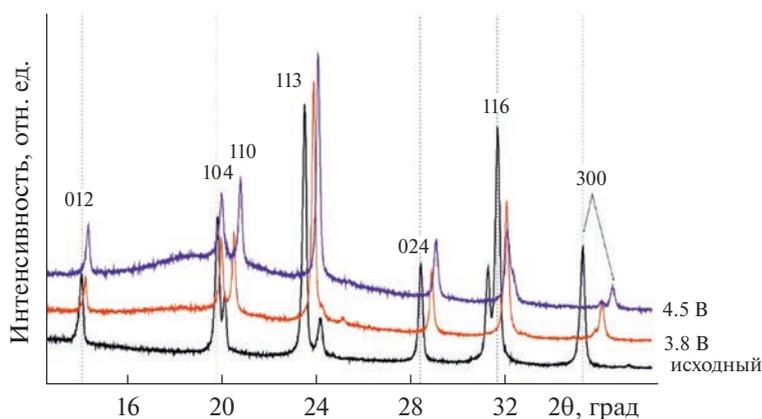


Рис. 3. Участки *ex-situ* рентгенограмм исходного электрода $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и электродов, заряженных до 3.8 и 4.5 В отн. Na/Na^+ .

ячейке, т.е. 60°). При заряде $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ до 4.5 В отн. Na/Na^+ и окислении всего ванадия до с.о. +5, угол α становится меньше 57° (табл. 2), что сопровождается дестабилизацией структуры и неполной обратимостью редокс-переходов $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ при циклировании в диапазоне потенциалов 2.5–4.5 В отн. Na/Na^+ .

На рис. 2в, 2е, 2и показаны гальваностатические кривые, полученные для материалов

$\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в диапазоне потенциалов 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ . На кривой разряда в области 1.5 В отн. Na/Na^+ для всех исследованных материалов присутствует плато, соответствующее внедрению дополнительного иона Na^+ и восстановлению ванадия до с.о. +2. Для всех материалов после полного разряда до 1 В отн. Na/Na^+ восстанавливается высоковольтное плато на ≈ 4 В, что хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами исследований

Таблица 2. Параметры и объем ячейки, отношение $\text{Na}/(\text{V} + \text{Sc})$ по данным ЛРСА, соотношение c/a , а также угол α для соединений $\text{Na}_{3-y}\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 2$), полученных при различных условиях заряда–разряда

Условия заряда*	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\text{Na}/(\text{V} + \text{Sc})$	c/a^{**}	α , град***
$\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$						
Исходный электрод	8.7701(3)	21.963(1)	1462.9(9)	1.3(2)	2.504	59.0
Заряжен при 3.8 В	8.5484(4)	21.763(1)	1377.2(5)	0.8(1)	2.546	58.3
Заряжен при 4.5 В	8.4610(4)	21.973(1)	1362.2(9)	0.5(2)	2.597	57.4
$\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ [23]						
Исходный электрод	8.8238(6)	22.068(2)	1488.0(2)	1.47(9)	2.501	59.1
Заряжен при 3.8 В	8.651(3)	21.914(8)	1420.2(9)	0.92(6)	2.533	58.5
Заряжен при 4.5 В	8.526(2)	22.667(6)	1427.0(9)	0.57(7)	2.695	56.4
$\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$						
Исходный электрод	8.8455(2)	22.149(1)	1500.9(9)	1.2(3)	2.504	59.0
Заряжен при 3.8 В	8.7526(4)	22.052(1)	1463.0(9)	1.1(3)	2.519	58.8
Заряжен при 4.5 В	8.5722(6)	22.525(3)	1433.4(9)	0.6(3)	2.628	56.9

* Потенциал указан отн. Na/Na^+ .

** Величина стандартного отклонения для отношения c/a , рассчитанная по формуле $\Delta(c/a) = \Delta c/c + \Delta a/a$, не превышает 0.0001.

*** Угол α рассчитан по формуле: $\cos \alpha = \frac{2c^2 - 3a^2}{2c^2 + 6a^2}$.

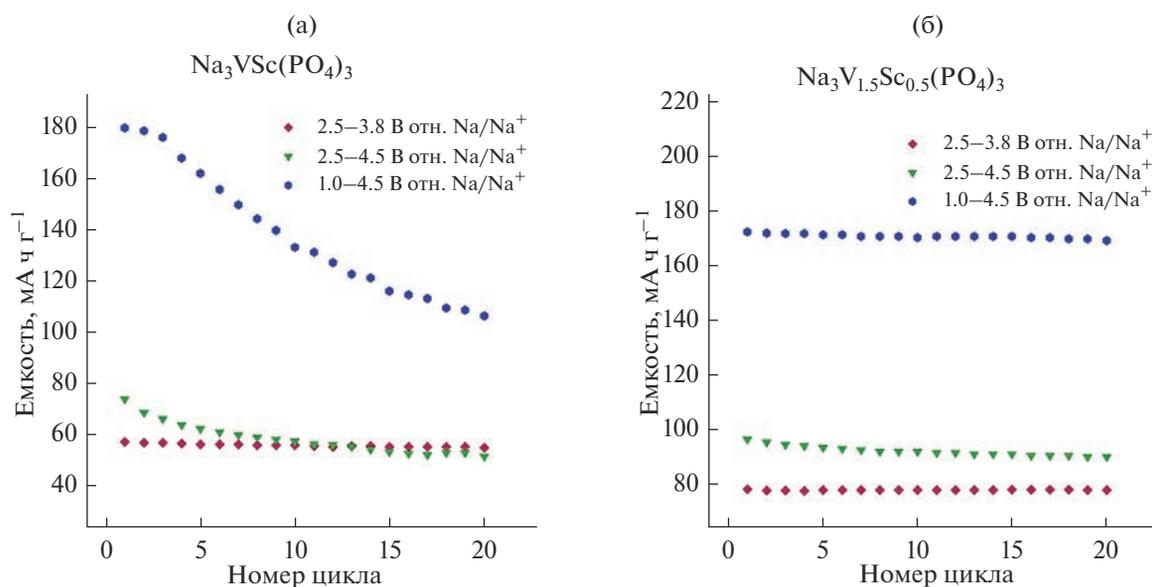


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости от количества циклов при разных диапазонах циклирования для $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (а) и $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (б).

$\text{Na}_3\text{VM}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}$) [17, 23]. Однако циклируемость материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в широком интервале потенциалов сильно зависит от степени замещения ванадия (рис. 4).

На рис. 4а, 4б показаны зависимости удельной разрядной емкости от количества циклов при разных диапазонах циклирования для $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ и $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Несмотря на близкую начальную емкость при циклировании в широком диапазоне потенциалов (около 180 mA ч г⁻¹), циклическая стабильность $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ гораздо выше. Емкость для $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ за 20 циклов падает от 172 до 169 mA ч г⁻¹, тогда как для $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ — от 178 до 107 mA ч г⁻¹. Очевидно, что это связано с уже упомянутым для $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ неполным окислением ванадия до V^{5+} и с гораздо менее выраженным искажением структуры при заряде.

Результаты, полученные в данной работе, в совокупности с опубликованными ранее, позволяют сформулировать критерии стабильности сложных фосфатов ванадия со структурой NASICON в широком интервале напряжений. Стабильные электрохимические характеристики демонстрируют материалы, в которых после заряда до максимального предела потенциала (как правило, это 4.5 В отн. Na/Na^+) остается по меньшей мере 1 катион Na^+ на ф.е. (занимающий, очевидно, позицию Na1), а формальная с. о. ванадия в заряженном состоянии не превышает +4.5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложные фосфаты ванадия со структурой типа NASICON рассматриваются как одни из наиболее перспективных катодных материалов для НИИ. Дополнительное преимущество таких материалов заключается в возможности реализации высоковольтного редокс-перехода $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, что может приводить к существенному улучшению рабочих характеристик. Результаты проведенного в данной работе исследования материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($0 < x < 2$) со структурой типа NASICON в широком диапазоне потенциалов свидетельствуют, что стабильные электрохимические характеристики достигаются только в том случае, когда в процессе циклирования формальная степень окисления ванадия не превышает +4.5. Более глубокое окисление катионов ванадия сопровождается сильным искажением полианионного каркаса, которое можно численно характеризовать с помощью соотношения параметров элементарной ячейки c/a (пороговое значение ≈ 2.6) или величины угла α соответствующей примитивной ячейки (пороговое значение $\approx 57^\circ$). Это искажение препятствует обратимому протеканию редокс-процессов в диапазоне 2.5–4.5 В отн. Na/Na^+ , равно как и приводит к быстрой деградации емкости при циклировании в диапазоне 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006-П от 23 марта

2021). Работа выполнена в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные экологические изменения”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsiropoulos, I., Tarvydas, D., and Lebedeva, N., *EUR 29440 EN, Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications Scenarios for costs and market growth, Publications Office of the European Union, Luxembourg*, 2018, p. 67.
2. Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M., and Passerini, S., A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2018, vol. 3, p. 18013.
3. Rajagopalan, R., Zhang, Z., Tang Y., Jia, C., Xiaobo, Ji, and Wang, H., Understanding crystal structures, ion diffusion mechanisms and sodium storage behaviors of NASICON materials, *Energy Storage Materials*, 2021, vol. 34, p. 171.
4. Hong, H.Y.-P., Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, p. 173.
5. Goodenough, J.B., Hong H.Y.P., and Kafalas, J., Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, p. 203.
6. Rajagopalan, R., Chen, B., Zhang, Z., Wu, X.-L., Du, Y., Huang, B., Li, Y., Zong, J., Wang, G.-H., Nam, M., Sindoro, S.X., Dou, H.K., Liu, H., Zhang, Improved Reversibility of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ Redox Couple in Sodium Super Ion Conductor Type $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1605694.
7. Samigullin, R., Drozhzhin, O., and Antipov, E., Comparative Study of the Thermal Stability of Electrode Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, vol. 5, p. 14.
8. Wang, J., Wang, Y., Seo, D., Shi, T., Chen, S., Tian, Y., Kim, H., and Ceder, G., A High-Energy NASICON-Type Cathode Material for Na-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 1903968.
9. Zhang, X., Rui, X., Chen, D., Tan, H., Yang, D., Huang, S., and Yu Y., $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: an advanced cathode for sodium-ion batteries, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, p. 2556.
10. Saravanan, K., Mason, C., Rudola, A., Wong, K., and Balaya, P., The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sodium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 444.
11. Jian, Z., Sun, Y., and Ji, X., A new low-voltage plateau of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode for Na-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 6381.
12. Jian, Z., Han, W., Lu, X., Yang, H., Hu, Y.-S., Zhou, J., Zhou, Z., Li, J., Chen, W., Chen, D., and Chen, L., Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries, *Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 156.
13. Zhou, W., Xue, L., Lu, X., Gao, H., Li, Y., Xin, S., Fu, G., Cui, Z., Zhu, Y., and Goodenough, J., $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ (M = Mn, Fe, Ni) Structure and Properties for Sodium Extraction, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 16, p. 7836.
14. Zakharkin, M., Drozhzhin, O., Tereshchenko, I., Chernyshov, D., Abakumov, A., Antipov, E., and Stevenson, K., Enhancing Na^+ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ Cathode, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 5842.
15. Zakharkin, M., Drozhzhin, O., Ryazantsev, S., Chernyshov, D., Kirsanova, M., Mikheev, I., Pazhetnov, E., Antipov, E., and Stevenson, K., Electrochemical properties and evolution of the phase transformation behavior in the NASICON-type $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) cathodes for Na-ion batteries, *J. Power Sources.*, 2020, vol. 470, p. 228231.
16. Aragón, M.J., Lavela, P., Alcántara, R., and Tirado, J.L., Effect of aluminum doping on carbon loaded $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, p. 824.
17. Wang, Q., Zhao, Y., Gao, J., Geng, H., Li, J., and Jin, H., Triggering the Reversible Reaction of $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by Cr^{3+} Substitution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 50315.
18. Liu, R., Xu, G., Li, Q., Zheng, S., Zheng, G., Gong, Z., Li, Y., Kruskop, E., Fu, R., Chen, Z., Amine, K., and Yang, Y., Exploring Highly Reversible 1.5-Electron Reactions ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) in $\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 43639.
19. Lalère, F., Seznec, V., Courty, M., David, R., Chotard, J.-N., and Masquelier, C., Improving the energy density of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based positive electrodes through V/Al substitution, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 16198.
20. Inoishi, A., Yoshioka, Y., Zhao, L., Kitajou, A., and Okada, S., Improvement in the Energy Density of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by Mg Substitution, *ChemElectroChem*, 2017, vol. 4, p. 2755.
21. Singh, B., Wang, Z., Park, S., Sai Gautam, G., Chotard, J.-N., Croguennec, L., Carlier, D., Cheetham, A.K., Masquelier, C., and Canepa P., A Chemical Map of NASICON Electrode Materials for Sodium-ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 281.
22. Boivin, E., Chotard, J.-N., Masquelier, C., and Croguennec, L., Towards Reversible High-Voltage Multi-Electron Reactions in Alkali-Ion Batteries Using Vanadium Phosphate Positive Electrode Materials, *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 1428.
23. Perfilyeva, T., Drozhzhin, O., Alekseeva, A., Zakharkin, M., Mironov, A., Mikheev, I., Bobyleva, Z., Marenko, A., Marikutsa, A., Abakumov, A., and Antipov, E., Complete Three-Electron Vanadium Redox in NASICON-Type $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ Electrode Material for Na-Ion

- Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 110550.
24. Shannon, R., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, p. 751.
25. STOE Win XPOW, Version 1.2 (27-Jul-2001), 2000 STOE, Cie GmbH, Hilpert str. 10, D64295 Darmstadt.
26. Petříček, V., Dušek, M., and Palatinus, L., Crystallographic computing system JANA2006: General features, *Zeitschrift für Krist.*, 2014, vol. 229, p. 345.
27. ICDD PDF-2, *International Center for Diffraction Data*, Newton Square, USA, 1998.
28. ICDD PDF-4+, *International Center for Diffraction Data*, Newton Square, USA, 2020.
29. Jian, Z., Zhao, L., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, W., and Chen, L., Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 14, p. 86.
30. Liu, R., Zheng, S., Yuan, Y., Yu, P., Liang, Z., and Zhao, W., Counter-Intuitive Structural Instability Aroused by Transition Metal Migration in Polyanionic Sodium Ion Host, *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, p. 2003256.
31. Kim, S., Zhang, Z., Wang, S., Yang, L., Cairns, E.J., Penner-Hahn, J.E., and Deb, A., Electrochemical and Structural Investigation of the Mechanism of Irreversibility in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathodes, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 7005.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В КАНАЛАХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕМПЛАТА И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Ноян^{a, b, *}, И. В. Колесник^{b, c}, А. П. Леонтьев^b, К. С. Напольский^{b, c, **}

^aМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

*e-mail: alekseynoyan@gmail.com

**e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Предложена методика аналитического описания транзиентов тока при темплатном электроосаждении металла в пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА). Проведено темплатное электроосаждение меди и золота. На примере электроосаждения меди показано, что экспериментальные данные количественно согласуются с расчетными значениями тока без использования подгоночных параметров. Измерены характеристики структуры пленок АОА, включая конусность пор и количество тупиковых каналов, исследовано влияние этих особенностей на процесс темплатного электроосаждения.

Ключевые слова: темплатное электроосаждение, анодный оксид алюминия, электроосаждение металла, нанонити, моделирование

DOI: 10.31857/S0424857023070083, **EDN:** TXSSPG

1. ВВЕДЕНИЕ

Темплатное электроосаждение [1] в пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) [2] является перспективным методом получения анизотропных наноструктур. С помощью данного подхода удается синтезировать нанонити [3], нанотрубки [4], наноспиральи [5]. Массивы анизотропных наноструктур, сформированные в темплате АОА, находят применение для создания химических [6] и биологических [7] сенсоров, элементов магнитной памяти [8], источников автоэлектронной эмиссии [9], сверхтонких поляризаторов [10] и элементов нелинейной оптики [11].

Актуальной задачей является построение модели для описания кинетики темплатного электроосаждения, которая позволила бы сделать процесс более управляемым и контролируемым. Насколько нам известно, хорошего согласия экспериментальных зависимостей тока от времени при электроосаждении с модельными кривыми до сих пор не удалось достичь.

Первые модели для зависимости скорости электроосаждения (тока) от времени были основаны на рассмотрении полубесконечной диффузии [12–14]. Этот подход не позволил получить

согласия с экспериментом, так как полубесконечная диффузия предполагает монотонное снижение тока на больших временах по закону $I \propto t^{-0.5}$, тогда как в действительности при росте металла внутри пор ток обычно выходит на некоторое стационарное значение или увеличивается.

В работе [15] для описания процесса темплатного электроосаждения была использована модель роста в условиях пространственных ограничений, опробованная ранее для объяснения роста дендритов [16]. Из-за большой вычислительной сложности расчеты проводились только для системы из небольшого количества пор и только для малого аспектного соотношения (отношение длины поры к диаметру).

Модель электроосаждения в темплате АОА, одновременно учитывающая диффузионные ограничения, замедленный перенос электрона и конвекцию в растворе, построена в работах Бограчева, Волгина и Давыдова [17–20]. В этой модели для описания конвекции в растворе была введена эффективная толщина внешнего диффузионного слоя δ_{out} [17]. Учет конвекции позволяет моделировать выход тока на стационарное значение. Еще одно новшество — учет конечной скоро-

сти стадии переноса электрона. В приближении реакции первого порядка при пренебрежимо малой скорости обратной анодной реакции может быть введена “дополнительная диффузионная толщина” δ_k [21], которая выражается формулой:

$$\delta_k = \frac{nFC_0D}{j_0} \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right), \quad (1)$$

где n – число переносимых при восстановлении иона металла электронов, F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), C_0 – концентрация ионов в растворе, D – их коэффициент диффузии, j_0 – ток обмена, η – перенапряжение, α – коэффициент переноса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Это позволяет условно рассматривать смешанный режим как диффузионный, удлинняя незаполненную часть поры на δ_k (рис. 1) [21]. Такое удлинение нужно рассматривать как математический прием, упрощающий вычисления, но не вносящий дополнительные приближения. Поры считаются удлиненными только при расчете потоков, длина нанонитей соответствует реальным геометрическим размерам. Обозначения δ_k и δ_{out} удобны для модельной задачи, так как различные процессы охарактеризованы параметрами, имеющими одинаковую размерность.

В [17] было произведено численное моделирование диффузионной задачи в цилиндрических порах с использованием метода конечных элементов. Результаты показали, что для размеров и плотности расположения пор, типичных для АОА, переходная область около верхних концов пор имеет толщину порядка диаметра пор. Диаметр пор намного меньше толщины пленок АОА, используемых для темплатного электроосаждения. В связи с этим, рассмотрение системы как состоящей из двух областей (внутри пор и над темплатом), в каждой из которых происходит одномерная диффузия, является хорошим приближением. В модели предполагается, что концентрация ионов внутри поры является стационарной, так как скорость движения границы металл/раствор мала. В работе [22] проведено моделирование с учетом нестационарной диффузии при электроосаждении в порах, возникающей из-за движения границы металл/раствор при электроосаждении. Из представленных результатов следует, что отличие между стационарным и нестационарным решениями возникает в случае, когда массовая концентрация металла в растворе сопоставима с плотностью электроосажденного металла. Так как в реально используемых электролитах массовые концентрации металлов меньше их плотностей, по крайней мере на порядок, диффузия может рассматриваться как стационарная без потери точности. Такой же вывод сделан в работе [20].

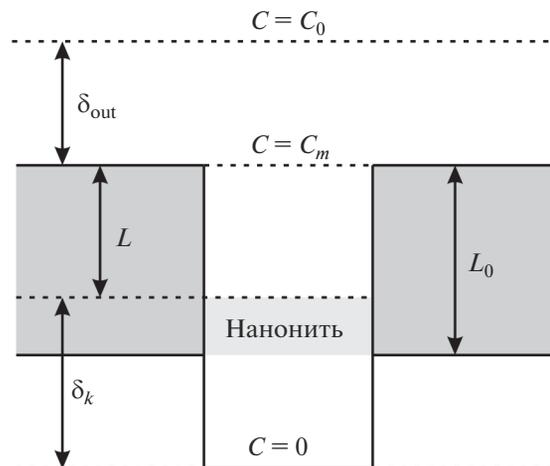


Рис. 1. Схематическое изображение поперечного сечения цилиндрической поры с указанием параметров, используемых в моделировании.

По-видимому, модель, предложенная Бограчевым и соавторами для осаждения в идеальный темплат с прямыми цилиндрическими каналами, является достаточно последовательной. Дальнейшее ее развитие может заключаться в учете особенностей реальной структуры АОА, к которым относятся нарушение дальнего порядка в гексагональном расположении каналов [23–26], отклонение каналов от нормали к поверхности пористой пленки [27], наличие ветвящихся каналов [23, 25, 28–33], конусность пор [34, 35], изменение количества пор с толщиной пленки. В работе [36] была построена модель распределения растущих нанонитей по высотам с учетом наличия в темплате ветвящихся каналов.

В настоящей работе рассмотрено влияние наиболее типичных особенностей реальной структуры АОА – ветвлений и конусности пор – на процесс роста металла в порах. Показано, что для темплатов с небольшой (~10%) долей ветвящихся пор их влиянием можно пренебречь, и предложена количественная аналитическая модель, учитывающая конусность пор, для расчета зависимости тока от времени при потенциостатическом темплатном электроосаждении нанонитей.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Получение темплатов

На предварительной стадии поверхность алюминиевой фольги (99.99%, толщина 100 мкм) была подвергнута электрохимической полировке. Последующее анодирование алюминия выполняли при напряжении 40 В в 0.3 М растворе щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ (“х. ч.”, Химмед) при тем-

пературе электролита 20°C по двухстадийной методике. Сформированный на первой стадии жертвенный слой АОА толщиной 10 мкм селективно растворяли при 70°C в растворе, содержащем 0.5 М H_3PO_4 и 0.2 М CrO_3 . Варьируя заряд, затраченный на формирование оксидного слоя на второй стадии анодирования, были получены пленки АОА толщиной 43 и 60 мкм (далее обозначены как m4 и m6, соответственно).

Неокисленный алюминий был селективно растворен в 10 об. % Br_2 (“ч. д. а.”, Sigma-Aldrich) в метаноле. Барьерный слой с нижней части АОА был контролируемо растворен в растворе 3 М H_3PO_4 при комнатной температуре [37].

2.2. Темплатное электроосаждение

Для формирования пористого электрода на нижнюю поверхность пленки АОА со сквозными каналами с помощью магнетронного напыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies) наносили слой золота (для электроосаждения меди) или меди (для электроосаждения золота) толщиной 150 нм. Золото выбрали как инертный металл, обеспечивающий высокий Z-контраст в экспериментах по визуализации тупиковых каналов, но для проведения основного электроосаждения не использовали, так как состав коммерческого электролита золочения неизвестен. Электроосаждение проводили в трехэлектродной ячейке с донным рабочим электродом прижимной конструкции. Рабочую область пористого электрода ограничивали силиконовым кольцом с внутренним диаметром 6 мм. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный (KCl) хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl), а в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку, свернутую в кольцо и расположенную в верхней части ячейки на расстоянии 4 см от рабочего электрода. Электрохимические эксперименты проводили при помощи потенциостата Autolab PGSTAT100N. Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки. Электроосаждение меди проводили из электролита, содержащего 0.1 М CuSO_4 и 0.1 М H_2SO_4 , при потенциале -0.4 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Для электроосаждения золота использовали коммерческий электролит золочения (пр-ва Экомет, Россия), содержащий 10 г/л $\text{Au}[\text{CN}]_2^-$ в цитратном буфере, и потенциал осаждения -1.0 В (Ag/AgCl). Электроосаждение из электролита золочения проводили только для визуализации тупиковых каналов в пленке АОА.

2.3. Методы анализа

Аттестацию морфологии полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Supra 50 VP (LEO) при увеличениях 200–200000 крат и ускоряющем напряжении от 6 до 21 кВ. Перед проведением измерений на поверхность непроводящих образцов напыляли слой хрома толщиной 5 нм методом магнетронного распыления. Элементный анализ полученных наноконструкций проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Диаметр области генерации сигнала составлял ~ 2 мкм.

Для определения средней пористости пленок анодного оксида алюминия были проведены оптические эксперименты по методике, описанной в работе Нояна и Напольского [38]. Пленки размещали между скрещенными и параллельными поляризаторами, для каждого случая измеряли зависимость коэффициента пропускания для длины волны 660 нм от угла поворота пленки вокруг оси, перпендикулярной оптической оси. Разрешенные наплавления поляризаторов образывали угол 45 градусов с осью вращения. На измеренных зависимостях наблюдали минимумы и максимумы, положение которых задано эффектом двулучепреломления, связанным с пористостью пленки [38].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Особенности структуры пористых пленок анодного оксида алюминия

Для использованных темплатов были экспериментально определены влияющие на процесс электроосаждения геометрические параметры структуры АОА: количество тупиковых пор, среднее расстояние между каналами, диаметр пор и их конусность, средняя пористость.

Перед тем как мы приступим к обсуждению методики определения количества тупиковых пор, необходимо пояснить, что в условиях анодирования при постоянном напряжении процесс прекращения роста поры в толще оксидной пленки сопровождается ветвлением соседней поры. При этом ветвление каналов происходит лишь в направлении роста пор [25]. Другими словами, при росте АОА все “вилки” ветвлений направлены вниз (см. рис. 2). Чтобы измерить количество тупиковых каналов, было проведено электроосаждение Au в пленки АОА, ориентированные “вилками” ветвлений вверх и вниз. Для этого токосъемник напыляли на верхнюю и нижнюю сторону АОА соответственно. После электроосаждения нанонитей Au медный токосъемник селективно растворили и проанализировали РЭМ-изображения поверхности полученных нанокон-

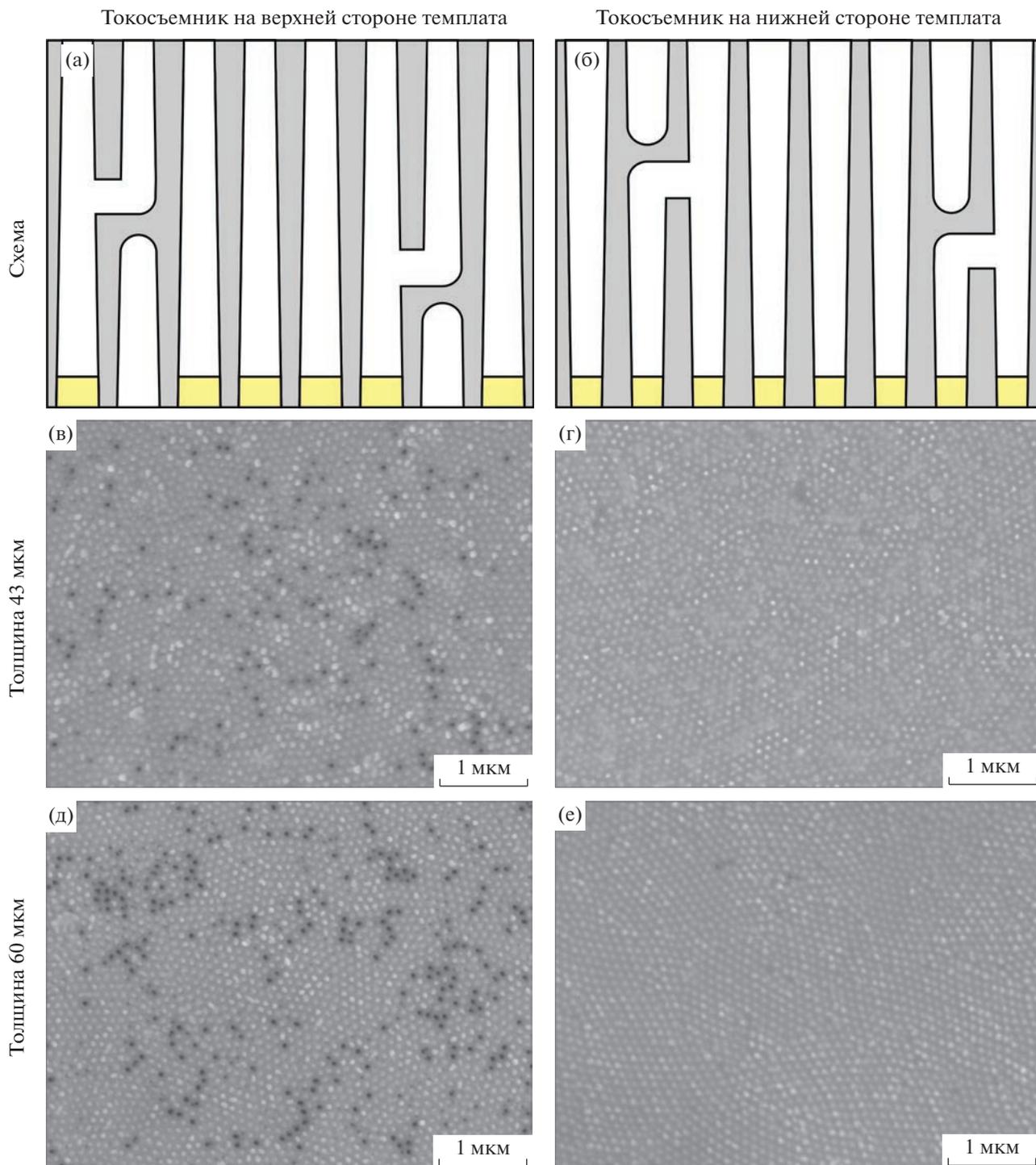


Рис. 2. Схемы поперечного сечения и РЭМ-изображения поверхности нанокompозитов Au/AOA после темплатного электроосаждения золота и растворения токосъемника. На РЭМ-изображениях нанонити видны как светлые точки, пустые поры – как темные точки.

позитов Au/AOA. Если электроосаждение начинается с нижней стороны пленки, на которую направлены “вилки” ветвлений, рост нанонитей может происходить во всех порах. Напротив, если электроосаждение начинается с верхней стороны темплат, тупиковые каналы не могут быть запол-

нены электролитом и остаются пустыми (рис. 2). Действительно, на РЭМ-микрофотографиях количество черных точек (соответствуют пустым порам) существенно выше в случае напыления токосъемника на верхнюю сторону пленки AOA. При формировании токосъемника на нижней

Таблица 1. Параметры пористых пленок анодного оксида алюминия

	Толщина, мкм	Время анодирования, ч	p , %	d_{int} , нм	d_{top} , нм	d_{bottom} , нм	Доля тупиковых каналов, %
m4	43	4.5	14.4	103	46.7	35	8
m6	60	6.2	17.8	103	52.5	37	13

стороне АОА при электроосаждении металла лишь единичные поры остаются пустыми. Для статистического анализа микрофотографий использовали области, содержащие около 10 тысяч пор каждая. Количество тупиковых каналов (примерно равное количеству ветвлений) составило 8 и 13% для темплатов толщиной 43 и 60 мкм соответственно (табл. 1). Следует отметить, что тупиковые каналы на микрофотографии располагаются не хаотично, а формируют небольшие группы, что может быть объяснено в предположении преимущественного возникновения ветвлений на границах доменов в структуре АОА [25].

Среднее расстояние между центрами каналов D_{int} , определенное из данных РЭМ, не зависит от толщины АОА и составляет 103 ± 3 нм. Пористость АОА определяли с помощью оптических измерений (Приложение 1). Средняя пористость темплата толщиной 43 мкм составила 14.4%, а пленки АОА толщиной 60 мкм – 17.8%. Увеличение пористости с ростом толщины АОА связано со значительной скоростью растворения боковых стенок пор в электролите анодирования при использованных условиях (0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 20°C). Стоит отметить, что диаметр каналов увеличивается по мере приближения к верхней стороне темплата, так как там анодный оксид алюминия находится в контакте с кислым раствором электролита в течение всего процесса анодирования. В предположении, что растворение стенок пор происходит с постоянной скоростью, форма каналов конусообразна.

Для определения скорости растворения каналов часть темплата m6 выдерживали в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре 20°C в течение 3 ч (Приложение 2). После этого пористость возросла до 24.5%. Из этих измерений вычислена скорость растворения стенок АОА, которая составила $v = 1.3$ нм/ч. Рассчитанные исходя из этой величины диаметры каналов с нижней стороны пленки d_{bottom} и с верхней стороны d_{top} приведены в табл. 1.

3.2. Вывод формул для транзиентов тока

При расчете зависимостей тока от времени при темплатном электроосаждении не будем учитывать ветвящиеся каналы. Не будем учитывать также возможную замедленную нуклеацию металла на начальной стадии электроосаждения металла в порах. Такие приближения позволят по-

лучить конечные ответы в аналитическом виде. Измеренная конусность каналов оказалась существенной, поэтому ее учет необходим в вычислениях. При этом в рассматриваемом случае разница между диаметрами пор на верхней и нижней сторонах темплата на три порядка величины меньше, чем его толщина (длина пор), что позволяет не рассматривать радиальную компоненту транспорта ионов в порах. Будем пользоваться приближением стационарной одномерной диффузии.

Сначала рассмотрим случай электроосаждения в поры постоянного диаметра (рис. 2). Для удобства вычислений введем понятие диффузионного сопротивления элемента системы R^D :

$$\frac{I}{nF} = J = -\frac{\Delta C}{R^D}, \quad (2)$$

где I – электрический ток, протекающий через систему, J – поток ионов, ΔC – падение концентрации ионов на элементе системы. R^D зависит от геометрии системы. Для прямой поры длиной L с постоянным диаметром d , R^D равно:

$$R^D = \frac{4L}{D\pi d^2}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии.

При работе с R^D применима аналогия с сопротивлением резисторов в электрических цепях. При последовательном соединении R^D складываются. При параллельном соединении N идентичных каналов R^D уменьшается в N раз. Для системы N параллельных каналов диффузионное сопротивление R^D задается выражением:

$$R^D = \frac{1}{N} (R_p^D + R_k^D) + R_{\text{out}}^D, \quad (4)$$

где R_p^D – диффузионное сопротивление поры, R_k^D – диффузионное сопротивление, соответствующее кинетическому ограничению, R_{out}^D – диффузионное сопротивление, соответствующее внешнему диффузионному слою.

Диффузионное сопротивление внешнего диффузионного слоя:

$$R_{\text{out}}^D = \frac{\delta_{\text{out}}}{DS_0}, \quad (5)$$

где S_0 – видимая площадь электрода.

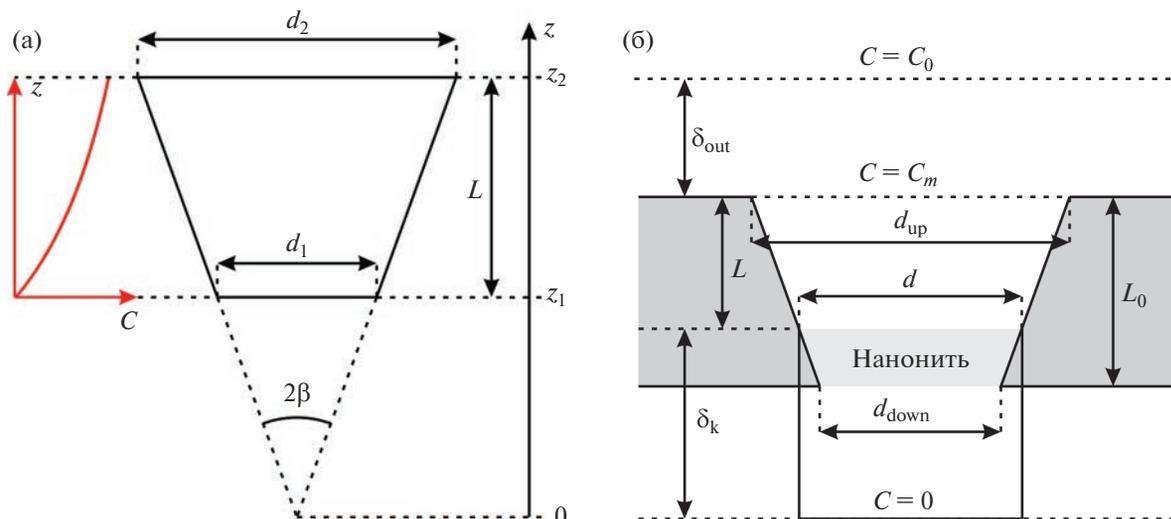


Рис. 3. Схематические изображения конусной поры (а) и нанонити в конусной поре (б).

Диффузионное сопротивление, соответствующее кинетическому ограничению

$$R_k^D = \frac{4\delta_k}{D\pi d^2}. \quad (6)$$

Общее диффузионное сопротивление системы N прямых каналов в темплате (если рост происходит одинаково во всех каналах):

$$R^D = \frac{1}{D} \left(\frac{\delta_{out}}{S_0} + \frac{4\delta_k}{N\pi d^2} + \frac{4L}{N\pi d^2} \right). \quad (7)$$

Изменение координаты конца растущей нанонити z со временем описывается уравнением

$$\frac{dz}{dt} \frac{\pi d^2 N}{4} = -\frac{M}{n\rho} J = \frac{M \Delta C}{n\rho R^D}, \quad (8)$$

где M – молярная масса металла, ρ – плотность металла.

Так как δ_k введено таким образом, что концентрация на нижней стороне этого слоя равна нулю, градиент концентрации равен C_0 и выражение (8) упрощается:

$$\frac{dz}{dt} \frac{\pi d^2 N}{4} = \frac{M C_0}{\rho R^D}. \quad (9)$$

Пористость темплате равна

$$p = \frac{N\pi d^2}{4S_0}. \quad (10)$$

Тогда

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{C_0}{L + p\delta_{out} + \delta_k}. \quad (11)$$

Интегрируя (11) получаем

$$L(t) = -(p\delta_{out} + \delta_k) + \sqrt{(p\delta_{out} + \delta_k + L_0)^2 - \frac{2DMC_0}{\rho} t}, \quad (12)$$

где L_0 – толщина пленки АОА.

$$I(t) = \frac{pS_0 n F D C_0}{\sqrt{(p\delta_{out} + \delta_k + L_0)^2 - \frac{2DMC_0}{\rho} t}}. \quad (13)$$

Рассчитаем диффузионное сопротивление конусного канала. В качестве нуля по координате оси канала возьмем вершину конуса, т.е. точку пересечения продолжений стенок канала (рис. 3а). Диаметр связан с координатой постоянной β :

$$d = 2\beta z. \quad (14)$$

Постоянная β для малых углов, свойственных для пор в АОА, с большой точностью равна половине раствора конуса в радианах. На рис. 3а показано распределение концентрации электроактивных частиц в конусообразном канале в предположении $\delta_k = 0$. Распределение их концентрации, в отличие от канала цилиндрической формы, нелинейное. Однако распределение можно считать одномерным, так как изменение диаметра пор АОА по крайней мере на три порядка меньше длины поры. Рассчитаем диффузионное сопротивление:

$$R_{p,con}^D = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{D\pi\beta^2 z^2} = \frac{1}{D\pi\beta^2} \left(\frac{1}{z_1} - \frac{1}{z_2} \right) = \frac{1}{D\pi\beta^2 z_1 z_2}, \quad (15)$$

$$R_{p,con}^D = \frac{4L}{D\pi d_1 d_2}. \quad (16)$$

Для системы из N одинаковых конусных пор:

$$R^D = \frac{1}{D} \left(2 \frac{d_{\text{up}} - d}{N \pi d d_{\text{up}} \beta} + \frac{4 \delta_k}{N \pi d^2} + \frac{\delta_{\text{out}}}{S_0} \right), \quad (17)$$

где d_{up} – диаметр пор на поверхности темплата, противоположной той, на которую напылен токосъемник.

Схема роста металла в конусообразных порах показана на рис. 3б. Подставляя (17) в (9), получаем

$$\left(\frac{d}{4\beta} - \frac{d^2}{4\beta d_{\text{up}}} + \frac{\delta_k}{2} + N \frac{\delta_{\text{out}}}{8S} \pi d^2 \right) dd = \frac{MDC_0 \beta}{n\rho} dt. \quad (18)$$

$$\begin{cases} t = \frac{n\rho}{MDC_0 \beta} \left(\frac{d^2 - d_{\text{down}}^2}{8\beta} - \frac{d^3 - d_{\text{down}}^3}{12\beta d_{\text{up}}} + \frac{1}{2} \delta_k (d - d_{\text{down}}) + \frac{\pi N}{24S_0} \delta_{\text{out}} (d^3 - d_{\text{down}}^3) \right) \\ I = \frac{nFC_0 D}{\frac{2(d_{\text{up}} - d)}{N \pi d d_{\text{up}} \beta} + \frac{4\delta_k}{N \pi d^2} + \frac{\delta_{\text{out}}}{S_0}} \end{cases}. \quad (20)$$

Расстояние от верхнего края нанонити до верхней стороны темплата (длина незаполненной части поры):

$$L = \frac{d_{\text{up}} - d}{2\beta}. \quad (21)$$

При наличии в темплате тупиковых пор и ветвлений сила тока уменьшается по сравнению с пленкой, в которой все поры прямые. Для учета этого обстоятельства в формулах (13) и (20) примем во внимание уменьшение количества работающих пор N по сравнению с наблюдаемым на поверхности количеством пор N_0 :

$$N = N_0 (1 - k^{pb} \varepsilon_{pb}), \quad (22)$$

где k^{pb} зависит от потенциала и направления ветвлений. Рассчитаем k^{pb} по формуле:

$$k^{pb} = \frac{2J_1 - J_{\text{fork}}}{J_1} = \frac{2 \frac{1}{R_1^D} - \frac{1}{R_{\text{fork}}^D}}{\frac{1}{R_1^D}}, \quad (23)$$

где J_1 и R_1^D – поток и диффузионное сопротивление для одной прямой поры, J_{fork} и R_{fork}^D – поток и диффузионное сопротивление для поры с ветвлением на середине высоты.

В случае расположения токосъемника на нижней стороне темплата для k^{pb} получаем выражение:

$$k_{\text{bot}}^{pb} = 2 \left(1 - \frac{1 + \delta_k/L_0}{3/2 + \delta_k/L_0} \right). \quad (24)$$

Проинтегрируем от d_{down} – диаметра пор на поверхности темплата, на которой начинается осаждение, до d :

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 - d_{\text{down}}^2}{8\beta} - \frac{d^3 - d_{\text{down}}^3}{12\beta d_{\text{up}}} + \frac{1}{2} \delta_k (d - d_{\text{down}}) + \\ & + \frac{\pi N}{24S_0} \delta_{\text{out}} (d^3 - d_{\text{down}}^3) = \frac{MDC_0 \beta}{n\rho} t. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, мы получили зависимость тока от времени для случая конусных каналов в параметрическом представлении, параметром является $d \in (d_{\text{down}}, d_{\text{up}})$:

В случае электроосаждения в АОА с токосъемником на верхней стороне темплата выражение для k^{pb} имеет вид:

$$k_{\text{top}}^{pb} = 2 - \frac{1 + \delta_k/L_0}{3/2 + \delta_k/L_0}. \quad (25)$$

Если $\delta_k = 0$, $k_{\text{top}}^{pb} = k_{\text{bot}}^{pb}$, и выражение (22) принимает вид:

$$N = N_0 \left(1 - \frac{2}{3} \varepsilon_{pb} \right). \quad (26)$$

3.3. Экспериментальные данные по темплатному электроосаждению и извлечение параметров для моделирования

Было проведено электроосаждение меди в темплате m4 и m6 с токосъемником, нанесенным на верхнюю и нижнюю стороны оксидной пленки (рис. 4). Электроосаждение прерывали после возрастания тока и его стабилизации на постоянном значении, что свидетельствовало о выходе металла на поверхность АОА. Коэффициенты заполнения пор металлом, рассчитанные до момента начала увеличения тока, соответствующего выходу первых нитей на поверхность темплата, приведены в табл. 2.

Для определения распределения нанонитей по высотам были исследованы поперечные сколы наноконвентов АОА/Cu методами РЭМ и РСМА (EDX) (рис. 5). Области темплата, содержащие большее количество нанонитей, видны на РЭМ-изображениях как более светлые. Для определения усредненной характеристики по микрофотографиям было рассчитано среднее значение

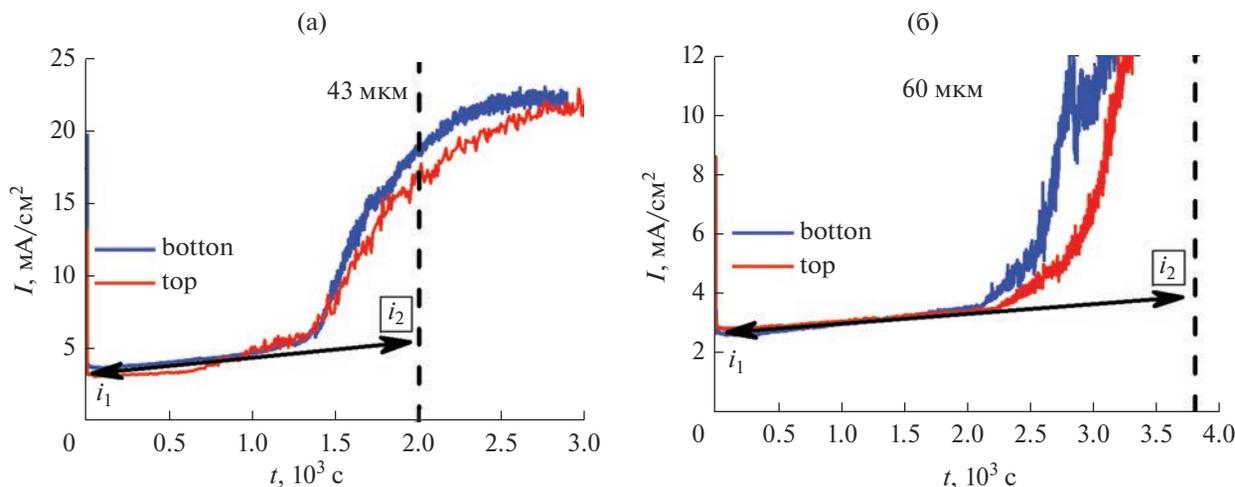


Рис. 4. Хроноамперограммы электроосаждения Cu при потенциале -0.4 В в темплаты m4 (а) и m6 (б). Синяя кривая – осаждение в темплат с токосъемником на нижней стороне (botton), красная – на верхней (top).

цвета для слоев, перпендикулярных длинной оси пор и находящихся на разной высоте. Расчет цвета по микрофотографиям позволяет провести измерения для всей площади скола нанокompозита, однако из-за влияния морфологии поверхности обладает меньшей точностью, чем локальный рентгено-спектральный микроанализ. Данные РЭМ и РСМА согласуются в описании распределения нанонитей по высотам. В случае токосъемника на нижней стороне АОА наблюдается один фронт роста нанонитей. В случае токосъемника на верхней стороне темплата наблюдается два фронта роста нанонитей. Первый фронт нанонитей сформирован наноструктурами в ветвящихся каналах, которые растут быстрее нанонитей в прямых порах. Скорость роста металла оказывается выше если вилки ветвлений пор направлены в направлении роста по сравнению с обратной ситуацией, когда вилки ветвлений направлены против направления роста нанонитей [36].

Необходимо отметить, что в момент остановки процесса электроосаждения оба фронта роста не достигают поверхности темплата, хотя транзиенты тока свидетельствуют о росте металла на внешней поверхности (рис. 4). Количество нанонитей, достигающих поверхности, мало и не видно на РЭМ-изображениях сколов нанокompозитов. Данные РЭМ свидетельствуют о том, что выход нанонитей на поверхность происходит небольшими группами в локальных областях, на которые приходится менее 1% от всех пор (пример такой группы нанонитей показан на рис. 6). Из-за небольшого количества такие группы почти не оказывают влияния на ток во время электроосаждения, пока металл не начинает разрастаться по поверхности темплата.

Зная распределение нанонитей по высотам в момент выхода металла на поверхность и используя измеренные хроноамперограммы, можно оценить эффективную толщину внешнего диффузионного слоя δ_{out} . Воспользуемся тем фактом, что электроосаждение при потенциале -0.4 В происходит в диффузионном режиме [36], т.е. $\delta_k = 0$. Из хроноамперограмм возьмем два значения тока: i_1 в начальный момент и i_2 – ток, относящийся на рост основного фронта проволок в момент окончания роста металла внутри темплата. Ток i_2 определим по продолжению тренда до выхода металла на поверхность. Усредним значения i_1 и i_2 для транзиентов, полученных для случаев осаждения с токосъемниками на верхней и нижней сторонах темплата, чтобы уменьшить влияние двоящихся пор и конусности на результат, и используем формулу для тока в прямых порах (13). Тогда можно записать такое соотношение:

$$\frac{L_0 + p\delta_{out}}{L_f + p\delta_{out}} = \frac{i_2}{i_1}, \tag{27}$$

где L_f – расстояние от основного фронта проволок до поверхности, определенное из микроскопии.

Таблица 2. Коэффициенты заполнения АОА металлом в момент выхода первых нитей на поверхность темплата

Образец	m4	m4	m6	m6
Сторона токосъемника	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя
Коэффициент заполнения, %	31	32	22	24

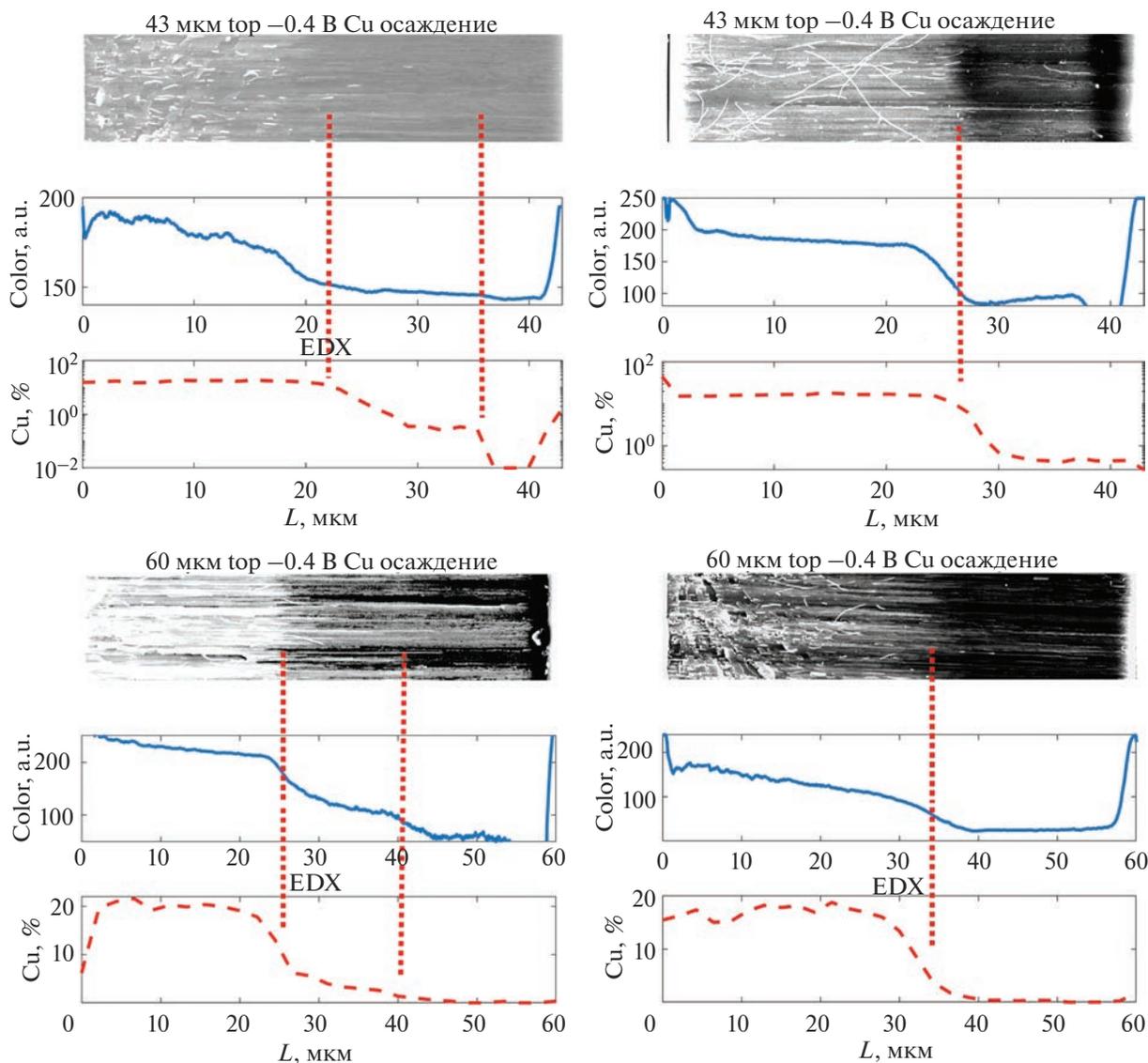


Рис. 5. РЭМ и РСМА (EDX) сколов наноконпозитов АОА/Cu на основе темплатов m4 и m6 для случаев, когда токо-съемник напылен на верхнюю (top) и на нижнюю (botton) стороны АОА. Области с большим количеством металлических нанонитей видны как более светлые. Синей линией показано среднее значение яркости в тонком слое на микрофотографии.

Используя (27), можно выразить толщину внешнего диффузионного слоя δ_{out} :

$$\delta_{out} = L_0 \frac{1 - \frac{L_f i_2}{L_0 i_1}}{p \left(\frac{i_2}{i_1} - 1 \right)}. \quad (28)$$

Найденные значения δ_{out} приведены в табл. 3, где также представлены значения коэффициентов заполнения пор металлом, рассчитанные из заряда с использованием значений тока i_2 и i_1 в предположении о 100%-ном выходе по току. Эти значения согласуются с распределением нанонитей по высотам, наблюдаемым на микрофотографиях сколов (рис. 5).

В Приложении 3 показано, что грубая оценка значения δ_{out} , основанная на анализе начального участка электроосаждения, дает результаты, согласующиеся с приведенными в табл. 3 значениями. Начальный участок транзientа тока имеет два перегиба, соответствующих выходу диффузионного слоя за пределы темплата и достижению его границей границы внешнего диффузионного слоя.

3.4. Расчет транзientов тока и их сравнение с экспериментальными данными

Моделирование транзientов тока при темплатном электроосаждении было проведено на основе экспериментальных данных о геометриче-

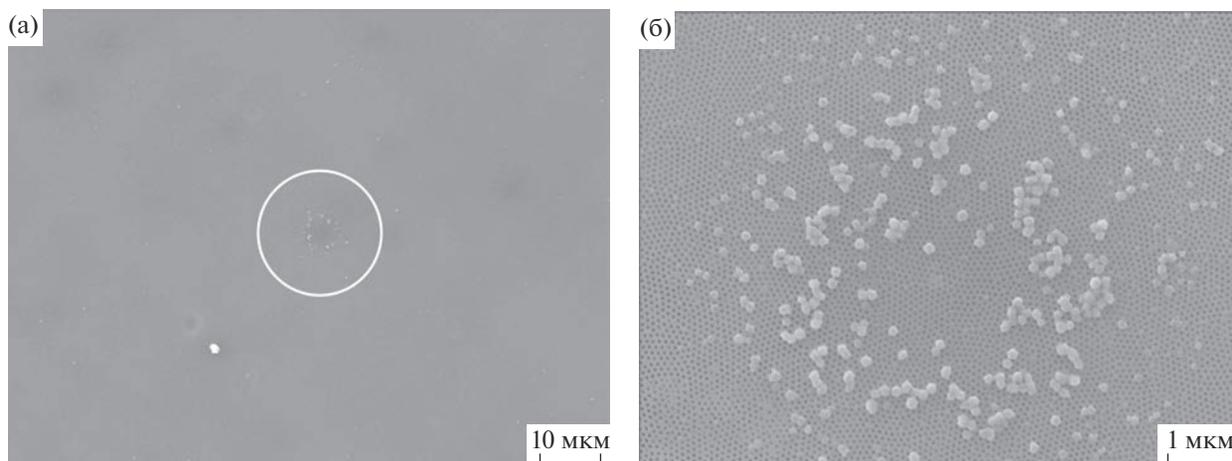


Рис. 6. РЭМ-поверхности темплата АОА после завершения электроосаждения, иллюстрирующая небольшие группы медных нанонитей, вышедших на поверхность первыми.

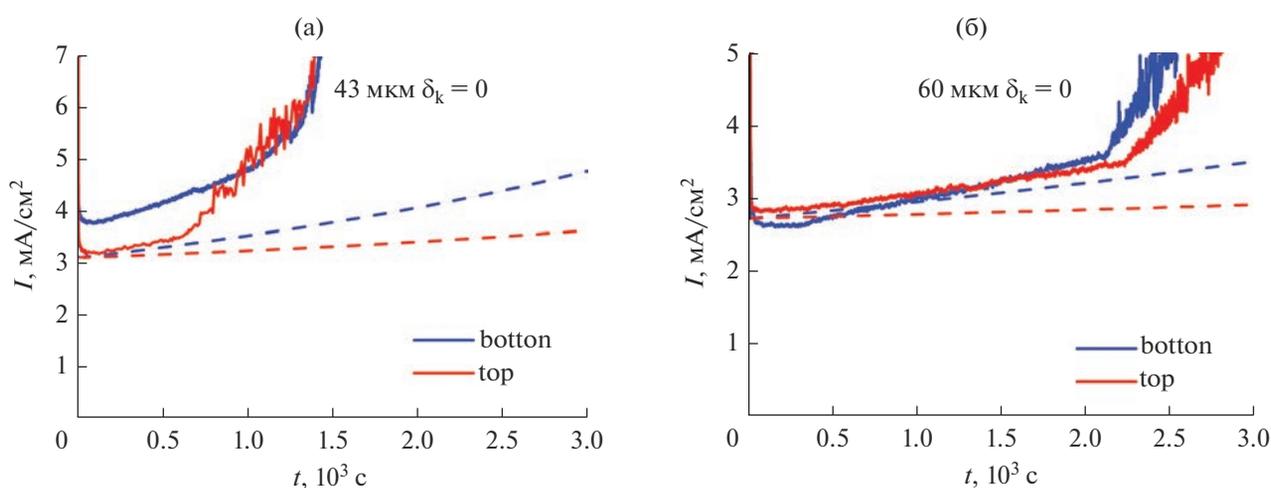


Рис. 7. Хроноамперограммы электроосаждения Си в темплаты m4 и m6. Синие кривые – осаждение в АОА с токосъемником на нижней стороне (botton), красные – на верхней (top). Пунктирные линии – модельные зависимости, сплошные линии – экспериментальные данные.

ских параметрах пористых пленок. Было использовано табличное значение коэффициента диффузии ионов меди $D = 0.714 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [39], $\delta_{\text{out}} = 127 \text{ мкм}$ (табл. 3), $\delta_k = 0$. Для учета наличия ветвлений использовали формулу (26). Расчетные зависимости (пунктирные кривые) приведены на одном графике с экспериментальными на рис. 7. Модельные зависимости без фитируемых параметров по величине тока согласуются с экспери-

ментальными данными. Выход металла на поверхность на экспериментальных зависимостях наблюдается намного раньше, чем предсказывает теория. Это происходит из-за преждевременного выхода на поверхность небольших групп нанонитей (рис. 6), не учтенного в модели. Дадим верхнюю оценку ошибки в значении тока I , к которой приводит отсутствие учета нитей, опережающих основной фронт. Долю опережающих нитей оце-

Таблица 3. Расчет толщины внешнего диффузионного слоя и коэффициентов заполнения АОА металлом

L_0 , мкм	p , %	i_1 , мА/см ²	i_2 , мА/см ²	L_f/L_0	δ_{out} , мкм	Коэффициент заполнения, %
60	17.8	2.7	4.2	0.5	120	53
43	14.4	3.5	5.5	0.5	135	45

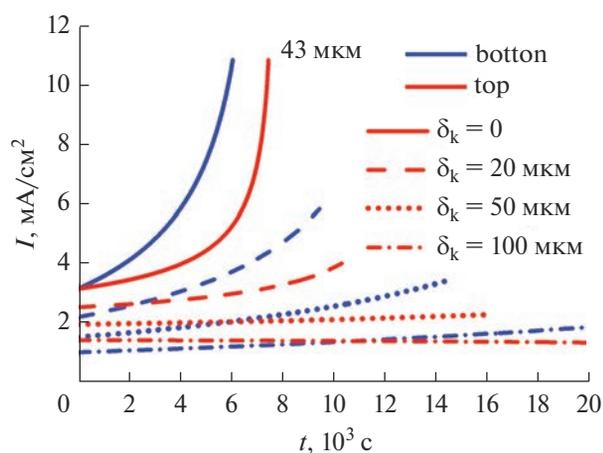


Рис. 8. Модельные хроноамперограммы электроосаждения Cu в темплат m4 при разных перенапряжениях. Синие кривые – осаждение в АОА с токоємником на нижней стороне (каналы расширяются в сторону роста нанонитей), красные – на верхней (каналы сужаются в сторону роста нанонитей).

ним как долю двоящихся каналов (рис. 2). Для положения основного фронта и опережающих нитей используем значения из микрофотографий (рис. 5). Изменение R^D системы каналов из (7) не превышает 3%.

На рис. 8 показаны модельные зависимости тока от времени для различных параметров δ_k , характеризующих перенапряжение при электроосаждении. При уменьшении перенапряжения δ_k увеличивается, и вместе с этим уменьшается ток. Если каналы расширяются в сторону роста нанонитей, выход на поверхность происходит быстрее.

В расчетах предполагается, что нанонити растут во всех каналах. Если в некоторых каналах рост нанонитей не происходит, экспериментальные значения тока окажутся меньше рассчитанных, однако форма транзитентов не изменится.

4. ВЫВОДЫ

Были измерены геометрические параметры пористых пленок АОА, сформированных в 0.3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре электролита 20°C, в том числе количественно определены такие характеристики реальной структуры АОА, как количество тупиковых каналов и конусность. Показано, что количество ветвящихся каналов лежит в диапазоне 8–13%, что составляет малую долю по сравнению с количеством прямых пор, из-за чего учет ветвящихся каналов вносит лишь небольшую поправку при моделировании зависимости тока от времени. При исследовании сколов нанокомпозитов после электроосаждения показано, что электроосажденный металл в ветвящихся каналах формиру-

ет фронт роста, обгоняющий фронт нанонитей, растущих в прямых каналах, если вилки ветвевый направлены в сторону роста. Этот экспериментальный результат находится в соответствии с теоретическим предсказанием [36]. Однако было выяснено, что выход первых нанонитей на поверхность темплата не связан с ветвлениями в пор и происходит в небольших локальных группах пор независимо от того, на какую сторону темплата нанесен токоємник.

Конусность каналов, в отличие от количества ветвлений, является существенной для описания хроноамперограмм: для использованных условий анодирования площадь сечения каналов изменяется более чем в 2 раза вдоль нормали к поверхности пленки АОА. Для зависимостей тока от времени в случае электроосаждения в прямые и конусные каналы были получены аналитические выражения. Толщину внешнего диффузионного слоя $\delta_{out} = 127$ мкм, входящую в полученные формулы, определили экспериментально. Расчет показал, что теоретические хроноамперограммы хорошо согласуются с экспериментальными, что подтверждает применимость описанного в настоящей работе подхода. Согласие расчетных транзитентов тока, полученных при использовании табличного значения коэффициента диффузии, с экспериментом свидетельствует о том, что коэффициент диффузии в каналах АОА с диаметром около 40 нм существенным образом не отличается от объемного.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-00984. А.А. Ноян благодарит за персональную поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант РФФИ-Аспирант № 20-33-90084).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepniowski, W.J. and Salerno, M., *Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition*, Book chapter in *Manufacturing Nanostructures*, One Central Press, 2014, p. 321.
2. Sulka, G.D., Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in: *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 1.
<https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>
3. Napolskii, K.S., Eliseev, A.A., Yesin, N.V., Lukashin, A.V., Tretyakov, Y.D., Grigorieva, N.A., Grigoriev, S.V., and Eckerlebe, H., Ordered arrays of Ni magnetic nanow-

- ires: Synthesis and investigation, *Physica E.*, 2007, vol. 37, nos. 1–2, p. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.08.018>
4. Lee, J.S., Gu, G.H., Kim, H., Jeong, K.S., Bae, J., and Suh, J.S., Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube, *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 7, p. 2387.
<https://doi.org/10.1021/cm0014076>
 5. Liu, L., Yoo, S.H., Lee, S.A., and Park, S., Wet-Chemical Synthesis of Palladium Nanosprings, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, no. 9, p. 3979.
<https://doi.org/10.1021/nl202332x>
 6. Feng, H., Elam, J.W., Libera, J.A., Pellin, M.J., and Stair, P.C., Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide nanoliths, *J. Catal.*, 2010, vol. 269, no. 2, p. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.026>
 7. Li, S.J., Li, J., Wang, K., Wang, C., Xu, J.J., Chen, H.Y., Xia, X.H., and Huo, Q., A nanochannel array-based electrochemical device for quantitative label-free DNA analysis, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 11, p. 6417.
<https://doi.org/10.1021/nn101050r>
 8. Xu, C.L., Li, H., Zhao, G.Y., and Li, H.L., Electrodeposition and magnetic properties of Ni nanowire arrays on anodic aluminum oxide/Ti/Si substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 253, no. 3, p. 1399.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.056>
 9. Davydov, D.N., Sattari, P.A., AlMawlawi, D., Osika, A., Haslett, T.L., and Moskovits, M., Field emitters based on porous aluminum oxide templates, *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 86, p. 3983.
<https://doi.org/10.1063/1.371317>
 10. Колмычек, И.А., Малышева, И.В., Новикова, В.Б., Майдыковский, А.И., Леонтьев, А.П., Напольский, К.С., Мурзина, Т.В. Оптические свойства гиперболических метаматериалов (миниобзор). *ЖЭТФ*. 2021. № 11–12. С. 727.
<https://doi.org/10.31857/S1234567821230026>
 11. Kolmychek, I.A., Malysheva, I.V., Novikov, V.B., Leontiev, A.P., Napolskii, K.S., and Murzina, T.V., Phase-matched optical second harmonic generation in a hyperbolic metamaterial based on silver nanorods, *Phys. Rev. B*, 2020, vol. 102, no. 24.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.241405>
 12. Valizadeh, S., George, J.M., Leisnera, P., and Hultman, L., Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, no. 6, p. 865.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00797-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00797-6)
 13. Ghahremaninezhad, A. and Dolati, A., Diffusion-Controlled Growth Model for Electrodeposited Cobalt Nanowires in Highly Ordered Aluminum Oxide Membrane, *ECS Transactions*, 2010, vol. 28, no. 17, p. 13.
<https://doi.org/10.1149/1.3503348>
 14. Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B.R., Modeling the Growth of Nanowire Arrays in Porous Membrane Templates, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 8, E3341.
<https://doi.org/10.1149/2.039408jes>
 15. Fang, A. and Haataja, M., Modeling and Analysis of Electrodeposition in Porous Templates, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 13, D875.
<https://doi.org/10.1149/2.1331713jes>
 16. Chen, L., Zhang, H.W., Liang, L.Y., Liu, Z., Qi, Y., Lu, P., Chen, J., and Chen, L.Q., Modulation of dendritic patterns during electrodeposition: A nonlinear phase-field model, *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, p. 376.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.055>
 17. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 96, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.079>
 18. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 112, p. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.171>
 19. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Modeling of metal electrodeposition in the pores of anodic aluminum oxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 799.
<https://doi.org/10.1134/S1023193515090049>
 20. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 207, p. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.119>
 21. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959.
 22. Shin, S., Al-Housseiny, T.T., Kim, B.S., Cho, H.H., and Stone, H.A., The Race of Nanowires: Morphological Instabilities and a Control Strategy, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 8, p. 4395.
<https://doi.org/10.1021/nl501324t>
 23. Li, F., Zhang, L., and Metzger, R.M., On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 9, p. 2470.
<https://doi.org/10.1021/cm980163a>
 24. Lee, W., Ji, R., Gösele, U., and Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature Mater.*, 2006, vol. 5, p. 741.
<https://doi.org/10.1038/nmat1717>
 25. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Byelov, D.V., Petukhov, A.V., Grigoryeva, N.A., Bowman, W.G., Lukashin, A.V., Chumakov, A.P., and Grigoriev, S.V., The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 48, p. 23726.
<https://doi.org/10.1021/jp207753v>
 26. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Romanchuk, A.Y., Kapitanova, O.O., Mankevich, A.S., Lebedev, V.A., and Eliseev, A.A., Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 24, p. 11922.
<https://doi.org/10.1039/C2JM31710A>
 27. Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Yakovenko, E.V., Zabelin, A.V., and Napolskii, K.S., Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline

- metal substrates, *J. Appl. Cryst.*, 2013, vol. 46, p. 1705.
<https://doi.org/10.1107/S002188981302579X>
28. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., and Eliseev, A.A., Permeability of anodic alumina membranes with branched channels, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, p. 335601.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/33/335601>
29. Lim, J.H. and Wiley, J.B., Controlling Pore Geometries and Interpore Distances of Anodic Aluminum Oxide Templates via Three-Step Anodization, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, vol. 15, no. 1, p. 633.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9245>
30. Kasi, A.K. and Kasi, J.K., Bending and branching of anodic aluminum oxide nanochannels and their applications, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2012, vol. 30, no. 3, p. 2166.
<https://doi.org/10.1116/1.4711246>
31. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., Berekchyan, M.V., Lebedev, A.G., and Eliseev, A.A., Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization, *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, no. 16, p. 7819.
<https://doi.org/10.1021/am401585q>
32. Choi, Y.C. and Bu, S.D., Nanopore Domain Growth Behavior by Nanopore Changes Near Domain Boundaries in Porous Anodic Alumina, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, vol. 11, no. 2, p. 1346.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3393>
33. Shim, S.J., Jo, K.G., and Kim, Y.Y., Fabrication and Growth of Ni Nanowires by using Anodic Aluminum Oxide (AAO) Template via Electrochemical Deposition, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, 2011, vol. 18, no. 1, p. 49.
<https://doi.org/10.4150/KPMI.2011.18.1.049>
34. Liu, Y., Chang, Y., Ling, Z., Hu, X., and Li, Y., Structural coloring of aluminum, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, no. 12, p. 1336.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.008>
35. Kushnir, S.E. and Napolskii, K.S., Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina, *Materials & Design*, 2018, vol. 144, p. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
36. Noyan, A.A., Leontiev, A.P., Yakovlev, M.V., Roslyakov, I.V., Tsirlina, G.A., and Napolskii, K.S., Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 226, p. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.142>
37. Liu, P., Singh, V.P., and Rajaputra, S., Barrier layer non-uniformity effects in anodized aluminum oxide nanopores on ITO substrates, *J. Membrane Sci.*, 2009, vol. 21, no. 11, p. 115303.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/11/115303>
38. Noyan, A.A. and Napolskii, K.S., Birefringence in anodic aluminum oxide: an optical method for measuring porosity, *Materials Advances*, 2022, vol. 3, p. 3642.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00111J>
39. Lide, R.L., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2004.

УДК 544.653.3

МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА В ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ ЗАДАНИЯ ТОКА

© 2023 г. В. С. Никитин^а, *, Т. Н. Останина^а, **, В. М. Рудой^а, Н. И. Останин^а

^аУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Представлена феноменологическая модель, описывающая изменение структурных характеристик рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных гальваностатических режимах задания тока. Сопоставление экспериментальных данных по структурным свойствам осадков с результатами модельных расчетов указывает на адекватность модели. Для описания особенностей роста дендритных осадков и определения продолжительности формирования однородной структуры в импульсных режимах введено понятие критической толщины, при которой происходит резкое изменение плотности рыхлого осадка. Установлена зависимость критической толщины осадков цинка от скважности при импульсных режимах задания тока. Повышение скважности приводит к получению более плотных осадков с огрубленными формами дендритов и с меньшим количеством точек роста, по сравнению с осадками, полученными в гальваностатическом режиме.

Ключевые слова: цинк, электролиз, импульсный режим, модель роста, структура осадков

DOI: 10.31857/S0424857023070071, **EDN:** TXLPBU

ВВЕДЕНИЕ

Порошки цинка находят широкое применение в самых различных отраслях промышленности [1–6]. Весьма перспективным направлением является получение возобновляемого водорода с помощью гидролиза цинкового порошка в солнечных термохимических циклах разложения воды [7–9].

В каждой области применения предъявляются свои требования к размерам и форме частиц порошка цинка. Например, порошки с высокой удельной поверхностью необходимы для изготовления высокопористых цинковых электродов, обеспечивающих высокие разрядные характеристики серебряно-цинковых биполярных батарей [10, 11]. При использовании порошков цинка, содержащих дендритные частицы, становится возможным уменьшение содержания пигмента в цинкнаполненных композиционных покрытиях при сохранении их защитных свойств.

К достоинствам электролитического способа получения рыхлых осадков цинка из водных растворов относятся высокая степень чистоты металла и возможность регулировать свойства и морфологию осадков путем изменения условий электролиза. Электроосаждение металлов в фор-

ме рыхлых осадков возможно в условиях высоких диффузионных ограничений по доставке разряжающихся ионов к поверхности электрода [11]. В этих условиях выделение металла происходит преимущественно на вершинах дендритов, образующих фронт роста осадка.

Особенностью импульсных режимов электролиза является чередование импульсов поляризующего сигнала (тока или потенциала) и пауз. Импульсные режимы [12–27] позволяют регулировать в широком диапазоне морфологию частиц и свойства металлических осадков: от компактных до рыхлых и высокопористых, состоящих из мельчайших дендритных частиц.

Импульсные режимы успешно применяются для синтеза композиционных покрытий [12–14], пленок [15, 16] и катализаторов реакций выделения водорода и кислорода [17]. В качестве материалов в основном используются сплавы никеля [12–14, 18, 19], железа [16, 18], кадмия [15] и кобальта [16].

Имеются работы, в которых показано влияние параметров импульсного электролиза на свойства рыхлых осадков меди [20–24] и цинка [25–27]. Как правило, авторы описывают влияние параметров нестационарных режимов электролиза на морфологию частиц, полученных после очистки

рыхлого осадка с электрода [20–24]. При этом длительность импульсов мала и составляет порядка миллисекунд, т.е. сопоставима со временем заряжения двойного электрического слоя, поэтому существенных изменений концентрации у поверхности осадка не происходит.

Практический интерес представляют импульсные режимы, в которых длительность импульса и паузы превышает время релаксации, которое в условиях замедленной диффузии имеет порядок переходного времени [28]. Такие параметры импульсного режима электролиза позволяют проследить влияние концентрационных изменений на процесс электроосаждения и структурные свойства рыхлых осадков металла.

В режиме задания постоянного или импульсного тока по мере развития поверхности рыхлых осадков металлов происходит уменьшение перенапряжения до значений, соответствующих выделению металла на предельном токе. При этом происходит преимущественное увеличение диаметра ветвей дендритов вплоть до их смыкания друг с другом и образования слоя компактного металла (“скорлупы”) [26, 29]. В связи с этим важную роль приобретает модельное описание процесса электроосаждения, позволяющее прогнозировать свойства электролитических осадков в зависимости от условий электролиза.

Ранее [29] была разработана феноменологическая модель, позволяющая описать изменение структурных характеристик рыхлого осадка в условиях гальваностатического электролиза. Возможность использования данной модели для оценки изменений структурных свойств рыхлых осадков, полученных в импульсных режимах, ранее не оценивали.

Целью работы является адаптация математической модели описания процесса формирования рыхлых осадков цинка для прогнозирования изменения структурных свойств осадков по толщине как в стационарных, так и в импульсных режимах задания тока.

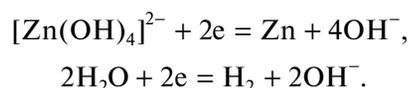
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения электролитических осадков цинка был использован цинканный раствор, содержащий 0.3 М ZnO и 4 М NaOH.

Поляризационные исследования проводили в электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами при температуре 25°C. Силу тока задавали с помощью электрохимической станции Solartron 1280C (Solartron Analytical, Англия). Рабочий электрод штырькового типа изготавливали из цинковой проволоки диаметром $d_0 = 0.2$ см. Высота рабочей поверхности составляла $H = 1$ см. Нерабочую поверхность электрода изолировали лентой ФУМ.

Площадь исходной рабочей поверхности гладкого цинкового электрода составляла 0.66 см². Перед каждым опытом рабочий электрод подготавливали одинаковым образом: обезжиривали в растворе Na₂CO₃, травили в разбавленном растворе азотной кислоты, а затем тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Вспомогательный электрод из пластины цинка располагали вокруг рабочего электрода, оставляя окно для видеофиксации процесса. Перенапряжение измеряли относительно цинкового электрода сравнения, обратимого относительно ионов [Zn(OH)₄]²⁻ в исследуемом растворе [25].

При токах выше предельного диффузионного на гладком электроде (I_d) цинк восстанавливается из водных щелочных растворов в условиях высоких диффузионных ограничений совместно с водородом по реакциям [1]:



Рыхлые осадки цинка получали в условиях стационарного и импульсного электролиза при токе, превышающем величину предельного диффузионного тока на гладком электроде в 6 раз. Для определения предельного диффузионного тока снимали поляризационную кривую на гладком электроде при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, что обеспечивало режим съема, приближенный к стационарному. Предельная диффузионная плотность тока равна 155 А/м². Величина тока была подобрана экспериментально таким образом, чтобы можно было длительное время следить за изменением толщины осадка ($y(t)$) и получать цинк при высоком выходе по току. В гальваностатическом режиме задавали постоянный ток. Амплитуда импульсов соответствовала силе тока гальваностатического режима и была равна 0.0614 А.

Параметры стационарного и импульсных режимов задания тока (импульс/пауза) представлены в табл. 1.

Длительность импульса и паузы изменяли от 5 до 15 с интервалом 5 с (табл. 1). Для характеристики импульсных режимов использовали величину скважности (C): $C = (\tau_{\text{имп}} + \tau_{\text{п}}) / \tau_{\text{имп}} = 1 + \tau_{\text{п}} / \tau_{\text{имп}}$. Если $\tau_{\text{п}} \rightarrow 0$, то $C \rightarrow 1$, что соответствует стационарному режиму, поэтому в целях удобства представления результатов было принято считать $C = 1$ для гальваностатического режима (табл. 1).

Для исследования динамики роста осадка использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить запись процесса на видеокамеру и осуществлять сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом [25, 29]. По объему собранного водорода

определяли выход водорода по току, а затем рассчитывали выход цинка по току. Рост осадка записывали на видеокамеру Sony DSR-200SE.

Видеозапись процесса развития осадка обрабатывали с помощью компьютерных программ KMPlayer и JRuleg. При анализе последовательных кадров видеопленки измеряли во времени диаметр электрода с осадком ($D = d_0 + 2y$) с помощью электронной линейки JRuleg. Замеры проводили в трех местах по высоте электрода, затем с учетом увеличения видеокамеры находили среднее значение толщины рыхлого осадка (длины дендритов) (y) в любой момент времени (t) как половину прироста диаметра электрода с осадком (рис. 1, уравнение (1)):

$$y(t) = \frac{D(t) - d_0}{2}. \tag{1}$$

Для расчета выхода цинка по току объем выделяющегося газа приводили к нормальным условиям ($T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$):

$$V_{\text{H}_2, \text{stp}} = V_{\text{H}_2} \frac{T_0(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{TP_0}, \tag{2}$$

где V_{H_2} – объем выделившегося газа, л; P – атмосферное давление, мм рт. ст.; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара (мм рт. ст.) при температуре эксперимента T .

Таблица 1. Условия электроосаждения рыхлых осадков цинка

Режим поляризации	$\tau_{\text{imp}}, \text{с}$	C	$\tau_p = \tau_{\text{imp}}(C - 1), \text{с}$
Импульсный	5	4.0	15
	10	2.5	15
	15	2.0	15
	15	1.7	10
Постоянный	15	1.3	5
	–	1.0	0

По объему выделившегося газа ΔV_{H_2} за интервал времени Δt определяли дифференциальный выход водорода по току $Se_{\text{H}_2}^d$, а затем рассчитывали Se_{Zn}^d . Дифференциальный выход по току соответствует выходу по току в конкретный промежуток времени:

$$Se_{\text{Zn}}^d(t) = 1 - Se_{\text{H}_2}^d(t) = 1 - \frac{2F\Delta V_{\text{H}_2}}{\vartheta_g \Delta Q}, \tag{3}$$

где $\vartheta_g = 22.4 \text{ л/моль}$ – мольный объем газа; Q – количество электричества, пропущенное за период Δt электролиза, Кл.

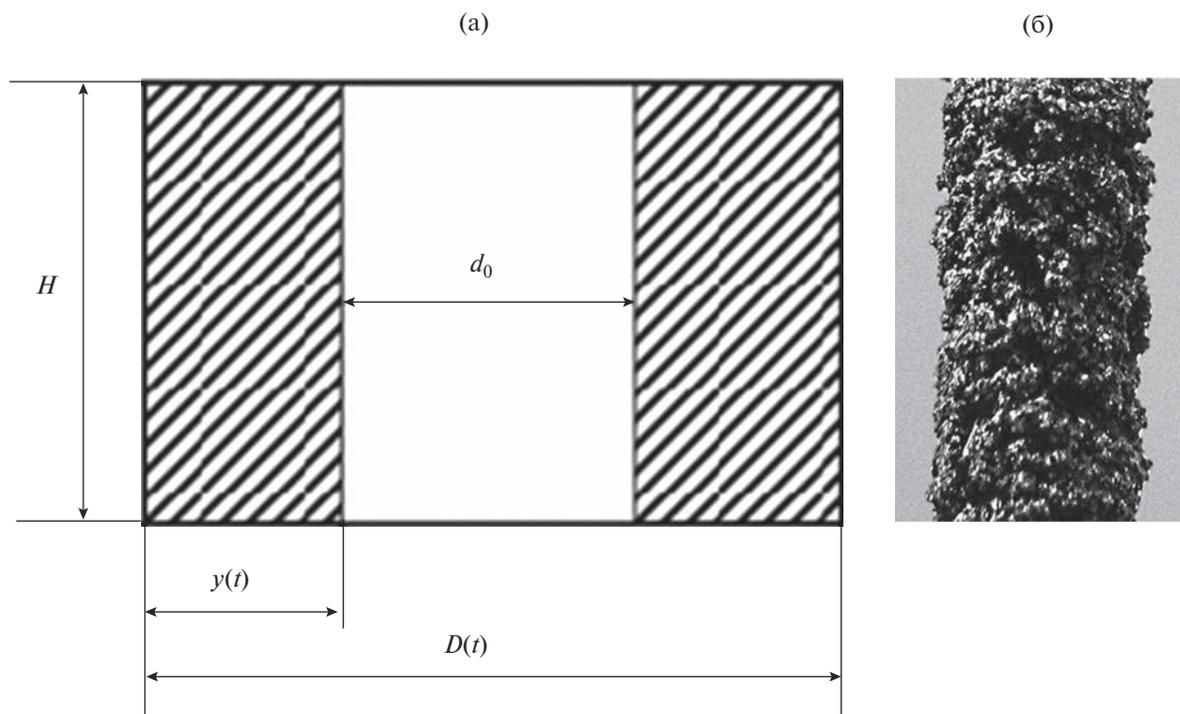


Рис. 1. Схема (а) и фото (б) цилиндрического электрода высотой H со слоем рыхлого осадка толщиной $y(t)$; d_0 – начальный диаметр электрода; $D(t)$ – диаметр электрода с осадком в момент времени t .

Массу рыхлого осадка цинка к моменту времени t рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току:

$$m_{Zn}(t) = \frac{A_{Zn}}{zF} ItCe_{Zn}(t), \quad (4)$$

где A_{Zn} – атомная масса цинка.

Исследования морфологии отдельных частиц рыхлых осадков цинка были проведены на сканирующем микроскопе Mira 3 LMU (Teskan, Чехия). По окончании электролиза электрод с осадком извлекали из рабочего раствора и тщательно промывали дистиллированной водой, затем осадок счищали с электрода и сушили при комнатной температуре.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В условиях высоких диффузионных ограничений разряд ионов протекает на вершинах ветвей дендритов [28] при предельной плотности тока сферической диффузии:

$$i_{tips}(t) = \frac{zFD_iC_0}{r_{tips}(t)}, \quad (5)$$

где z – число электронов, F – постоянная Фарадея, D_i – коэффициент диффузии разряжающихся ионов, C_0 – концентрация разряжающихся ионов, r_{tips} – средний радиус вершин дендритов.

Плотность тока на вершинах определяет скорость роста осадка [30]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V_{Zn}}{zF} i_{tips}(t), \quad (6)$$

где V_{Zn} – мольный объем цинка.

Совместное решение уравнений (5) и (6) позволяет найти средний радиус вершин дендритов, если известен вид зависимости изменения толщины осадка во времени $y(t)$:

$$r_{tips}(t) = \frac{D_iC_0V_{Zn}}{dy/dt}. \quad (7)$$

Скорость осаждения цинка в любой момент времени зависит от величины тока (I) и дифференциального выхода цинка по току:

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \frac{A_{Zn}}{zF} ICe_{Zn}^d(t). \quad (8)$$

С учетом количества (N) и средней площади вершины дендрита (S_{tips}) можно записать:

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \rho_{Zn} NS_{tips} \frac{dy}{dt}, \quad (9)$$

где ρ_{Zn} – плотность металлического цинка, равная 7.14 г/см³ [31].

Совместное решение уравнений (8) и (9) позволяет определить, как меняется во времени число растущих вершин:

$$N(t) = \frac{A_{Zn}}{zF\rho_{Zn}2\pi r_{tips}^2} ICe_{Zn}^d(t). \quad (10)$$

Таким образом, для моделирования процесса электроосаждения рыхлого осадка цинка необходимо знать зависимости $y(t)$, $Ce_{Zn}^d(t)$ для режимов постоянного и импульсного тока.

Осаждение рыхлых осадков цинка в токовых режимах характеризуется периодом активного роста, после которого наблюдается плавный спад скорости роста из-за увеличения поверхности осадка. Ранее для аппроксимации изменения толщины осадка цинка в гальваностатическом режиме использовали эмпирическую зависимость вида [29]:

$$y(t) = y_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right], \quad (11)$$

где y_0 и τ_0 – эмпирические коэффициенты, характеризующие динамику роста рыхлых осадков, которые рассчитывали по экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов.

Уравнение (11) адекватно описывает рост осадка в период активного увеличения длины дендритов. При длительном осаждении происходит укрупнение вершин дендритов вплоть до образования слоя компактного цинка, после чего осадок растет за счет движения плоского фронта роста. Для описания увеличения толщины осадка с учетом его роста в условиях диффузии к плоской поверхности использовали следующее уравнение:

$$y(t) = v_n t + y_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right], \quad (12)$$

где v_n – скорость нормального роста осадка. Определить величину v_n на начальном этапе по экспериментальной зависимости $y(t)$ невозможно.

В качестве оценки этой величины можно использовать предельную диффузионную плотность тока к плоскому электроду, при которой реализуется скорость роста v_n :

$$v_n = \frac{A_{Zn}i_dCe_{Zn}}{zF\rho_{Zn}} \quad (13)$$

или с учетом $i_d = zFD_iC_0/\delta$:

$$v_n = \frac{A_{Zn}D_iC_0Ce_{Zn}}{\delta\rho_{Zn}}, \quad (14)$$

где δ – толщина диффузионного слоя на плоском электроде.

Выход цинка по току в стационарных условиях при $I/I_d = 6$ и достаточно длительном времени осаждения в исследуемом растворе равен 0.96 [32].

Расчет по уравнению (13) с использованием экспериментального значения $i_d = 155 \text{ А/м}^2$ для восстановления цинкатоных ионов из исследуемого раствора дает $v_n = 7.05 \times 10^{-9} \text{ м/с}$. Если производить расчет по уравнению (14) при $D_{Zn^{2+}} = 7 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [25] и $\delta = 10^{-4} \text{ м}$, то получаем $v_n = 1.84 \times 10^{-8} \text{ м/с}$. Различие в значениях скорости нормального роста осадка связано со сложностью оценки толщины диффузионного слоя.

Как видно, значения нормальной скорости, полученные различными способами, не совпадают между собой, но в целом находятся в пределах одного порядка. Такое внимание оценке скорости нормального роста связано с возможностью на ее основе определить границы применимости развитых модельных представлений в части перехода от роста дендритов к росту компактного осадка.

Нормальную скорость роста можно также представить в виде функциональной зависимости от площади фронта роста:

$$v_n = \frac{dm_{Zn}}{dt} \frac{1}{\rho_{Zn} S(t)}. \quad (15)$$

Здесь $\frac{dm_{Zn}}{dt}$ определяется по закону Фарадея (уравнение (8)), а $S(t)$ – величина поверхности электрода:

$$S(t) = \pi H [d_0 + 2y(t)]. \quad (16)$$

В соответствии с предлагаемым уравнением (12) изменение толщины осадка от времени осаждения при $t \rightarrow \infty$ вырождается в линейную зависимость:

$$y(t)|_{t \rightarrow \infty} = v_n t + y_0. \quad (17)$$

Дифференцированием уравнения (12) получаем зависимость скорости роста осадка от времени:

$$\frac{dy}{dt} = v_n + \frac{y_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (18)$$

где y_0/τ_0 – скорость роста дендритов в начальный момент времени ($t = 0$), поскольку v_n с учетом представленных ниже экспериментальных данных составляет не более 5% от начальной скорости роста дендритов при всех исследованных режимах осаждения.

Габаритный объем рыхлого осадка (V_{dep}) определяли как разницу объемов электрода с осадком и исходного электрода:

$$V_{dep}(t) = \left[\frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right] = \pi H (d_0 + y(t)) y(t) = S(t) y(t). \quad (19)$$

Как показали экспериментальные исследования [25], в процессе электроосаждения рыхлых осадков их плотность изменяется. Для расчетов плотности рыхлого осадка по экспериментальным данным необходимо знать изменение объема за определенные промежутки времени. С этой целью запишем изменение объема в соответствии с уравнением (19) в дискретном виде:

$$\Delta V_{dep} = \pi H [(y_i - y_{i-1})(d_0 + y_i + y_{i-1})], \quad (20)$$

где y_i и y_{i-1} – экспериментальные значения толщины осадков в моменты времени t_i и t_{i-1} соответственно; $i = 1 \dots n$ – порядковый номер измерения.

Значение плотности осадка на момент времени t_i можно рассчитать по экспериментальным данным как отношение приращений массы и объема осадка за интервал времени $t_i - t_{i-1}$:

$$\rho_{dep}^d(t_i) = \frac{\Delta m_{dep}(t)}{\Delta V_{dep}(t)} = \frac{A_{Zn} I (t_i - t_{i-1}) C e_{Zn}^d(t_i)}{z F \pi H (y_i - y_{i-1})(d_0 + y_i + y_{i-1})}. \quad (21)$$

Величину ρ_{dep}^d можно назвать дифференциальной плотностью осадка. С учетом зависимости $y(t)$ по уравнению (21) можно получить экспериментальные значения плотности рыхлого осадка по его толщине.

Для модельного расчета плотности осадка воспользуемся другим представлением:

$$\rho_{dep} = \rho_{Zn} \frac{V_{Zn}}{V_{dep}}. \quad (22)$$

Тогда дифференциальная плотность осадка составит:

$$\rho_{dep}^d = \rho_{Zn} \frac{dV_{Zn}}{dt} \bigg/ \frac{dV_{dep}}{dt}. \quad (23)$$

Поскольку $V_{Zn} = m_{Zn}/\rho_{Zn}$, а m_{Zn} определяется по уравнению (4), то производную в числителе уравнения (23) можно записать следующим образом:

$$\frac{dV_{Zn}}{dt} = \frac{1}{\rho_{Zn}} \frac{dm_{Zn}}{dt} = \frac{A_{Zn} I C e_{Zn}^d(t_i)}{z F \rho_{Zn}}. \quad (24)$$

Производную в знаменателе уравнения (23) можно получить, продифференцировав уравне-

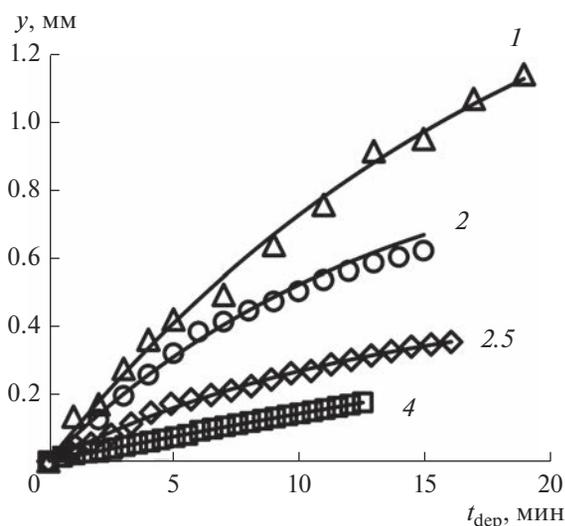


Рис. 2. Изменение толщины рыхлых осадков цинка от времени осаждения. Цифрами на графиках указаны значения скважности. Маркеры — экспериментальные данные; линия — расчет по эмпирическому уравнению (11).

ние (19). Тогда с учетом уравнения (18) можно записать:

$$\frac{dV_{\text{деп}}}{dt} = S(t) \frac{dy}{dt} = S(t) \left[v_n + \frac{y_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right]. \quad (25)$$

Выражение для производной dm_{Zn}/dt (уравнение (8)) подставляем в уравнение (15) для нормальной скорости роста:

$$v_n = \frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t_i)}{z F \rho_{\text{Zn}} S(t)} \quad (26)$$

и с учетом этой величины окончательно получаем для $\rho_{\text{деп}}^d$:

$$\rho_{\text{деп}}^d = \frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t)}{z F S(t)} \left/ \left[\frac{A_{\text{Zn}} I C e_{\text{Zn}}^d(t)}{z F S(t)} \frac{1}{\rho_{\text{Zn}}} + \frac{y_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right] \right. \quad (27)$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнений, аппроксимирующих зависимости толщины и дифференциального выхода по току от времени

Скважность, C	y_0 , м	τ_0 , с	y_0/τ_0 , м/с	$\frac{dy}{dt}(t \rightarrow 0)$, м/с	a/c
4.0	1.67×10^{-4}	707	2.36×10^{-7}	2.74×10^{-7}	0.84
2.5	5.01×10^{-4}	794	6.31×10^{-7}	5.21×10^{-7}	0.76
2.0	9.89×10^{-4}	803	1.23×10^{-6}	1.02×10^{-6}	0.50
1.7	1.19×10^{-3}	849	1.40×10^{-6}	1.05×10^{-6}	0.53
1.3	1.57×10^{-3}	1080	1.46×10^{-6}	1.08×10^{-6}	0.54
1.0	1.83×10^{-3}	1187	1.54×10^{-6}	1.40×10^{-6}	0.76

В дальнейшем уравнение (27) использовали для аппроксимации экспериментальных значений $\rho_{\text{деп}}^d$, рассчитанных по уравнению (21). При расчетах $S(t)$ определяли по уравнению (16).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение толщины осадков и дифференциального выхода цинка по току во времени

Экспериментальные данные по изменению толщины рыхлых осадков цинка от времени осаждения в стационарном и импульсных режимах задания тока представлены на рис. 2. При импульсных режимах учитывали время осаждения $t_{\text{деп}}$, которое рассчитывали как сумму длительности импульсов тока, т.е. время пауз не учитывалось: $t_{\text{деп}} = t - \sum \tau_p$. Экспериментальные значения скорости роста осадка в начальный период электролиза $\frac{dy}{dt}(t \rightarrow 0)$ представлены в табл. 2. Видно, что скорость роста рыхлого осадка почти на 2 порядка больше, чем скорость нормальной скорости v_n . Поскольку влияние нормальной скорости в начальный момент электролиза несущественно, то при аппроксимации зависимости $y-t$ использовали уравнение (11).

Различие в изменении толщины осадка от времени осаждения по уравнениям (11) и (12) показано на рис. 3.

Как видно (рис. 3), на начальном этапе различие незаметно, однако при увеличении времени зависимости расходятся. Это связано с достаточно малой стационарной скоростью роста в условиях диффузии к плоскости.

Во всех исследованных импульсных режимах были получены осадки меньшей толщины, чем в стационарном режиме. Это объясняется частичным выравниванием концентрации цинкатных ионов в слое осадка за время пауз и снижением уровня диффузионных ограничений, вследствие чего уменьшается скорость удлинения дендри-

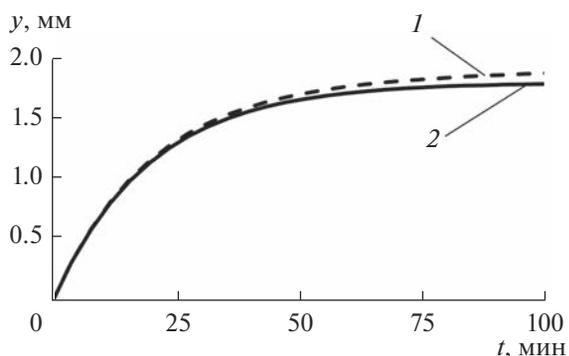


Рис. 3. Прогнозирование изменения толщины осадка в условиях стационарного гальваностатического режима ($C = 1$) с учетом v_n (1) и без учета v_n (2) при длительном электролизе.

тов, но происходит увеличение диаметра их ветвей [26]. Понижение скважности приводит к увеличению периода активного роста и скорости роста осадка в начальный момент времени (y_0/τ_0), а

условия осаждения приближаются к таковым в стационарном режиме (табл. 2). Увеличение τ_{imp} при постоянном τ_p в большей степени повышает скорость роста осадков, чем уменьшение τ_p при постоянном τ_{imp} .

Дифференциальный выход цинка по току растет в ходе электролиза как в стационарном, так и в импульсных режимах задания тока, стремясь к предельному значению, близкому к 0.96 (рис. 4). При этом переход от стационарного режима к импульсному, а также варьирование скважности практически не влияют на изменение дифференциального выхода по току со временем осаждения.

Экспериментальные зависимости дифференциального выхода по току от времени осаждения в импульсных режимах задания тока удалось аппроксимировать эмпирическим уравнением, ранее использованным для гальваностатического режима [32]:

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{a + kbt}{c + bt}, \quad (28)$$

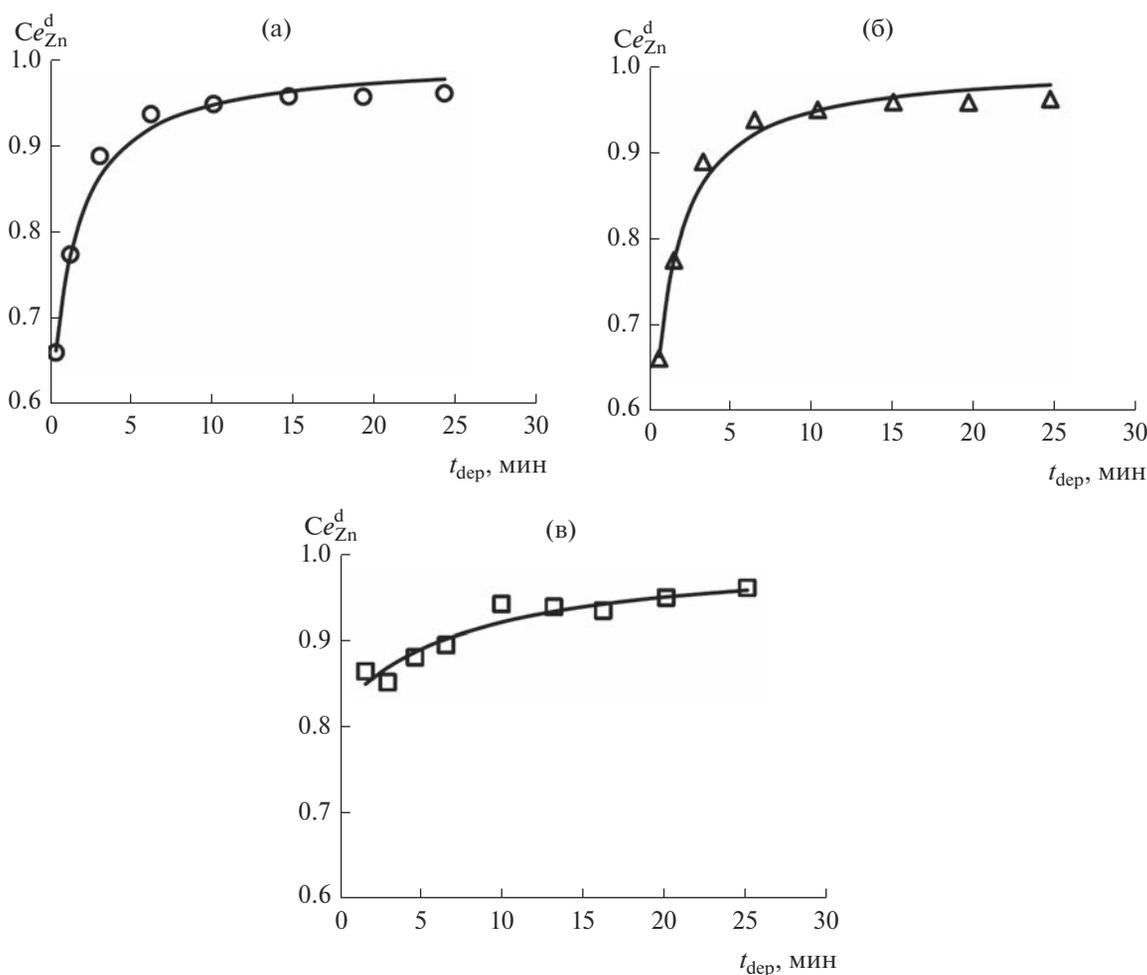


Рис. 4. Изменение дифференциального выхода цинка по току от времени осаждения при различных скважностях C : а – 1, б – 2, в – 4. Маркеры – экспериментальные данные; линия – расчет по эмпирическому уравнению (28).

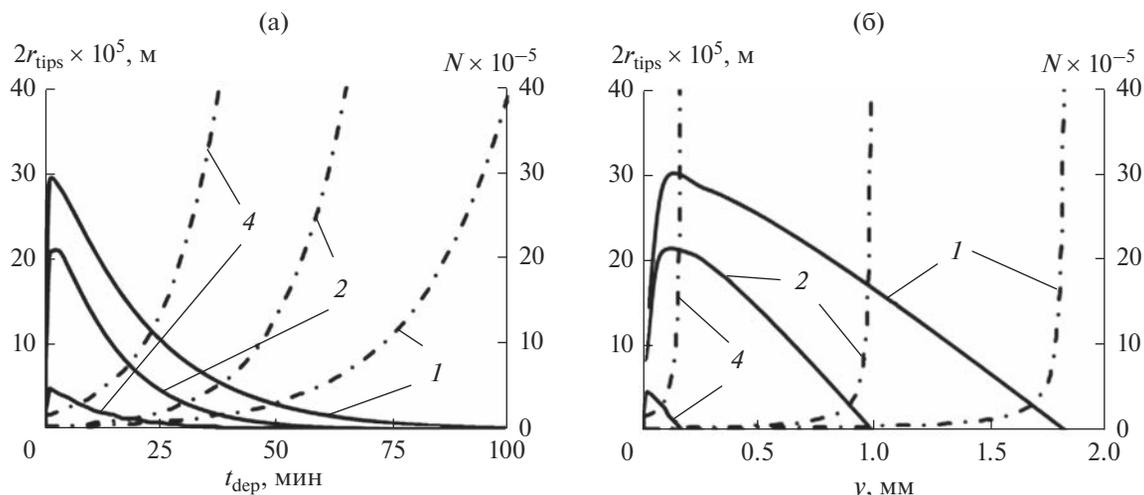


Рис. 5. Рассчитанные по модели кривые изменения количества (N , сплошные линии) и диаметра вершин ($2r_{\text{tips}}$, штрихпунктирные линии) дендритов от времени осаждения (а) и толщины осадка (б). Цифрами на графиках указаны значения скважности.

где k – параметр, соответствующий стационарному выходу по току, для Zn в условиях эксперимента $k = 0.96$; a, b, c – эмпирические коэффициенты, которые определяли методом наименьших квадратов.

Для аппроксимации зависимостей выхода по току для импульсных режимов было использовано время осаждения t_{dep} .

На рис. 4 видно, что аппроксимирующие кривые хорошо описывают экспериментальные данные дифференциального выхода по току. Отклонения экспериментальных данных от аппроксимирующих зависимостей связаны главным образом с тем, что процессы образования и отрыва пузырьков водорода носят стохастический характер. Некоторые пузырьки могут задерживаться на поверхности и в глубине рыхлого осадка, что приводит к скачкам скорости выделения водорода.

Значимое различие в величинах выходов по току при различных режимах электролиза наблюдается только на начальном этапе осаждения. Этим условиям соответствуют отношения a/c при $t \rightarrow 0$ (табл. 2). Выход цинка по току должен быть высок и близок к единице в течение переходного времени, когда происходит уменьшение концентрации разряжающихся ионов у границы раздела фаз до нуля и интенсивность выделения водорода ничтожно мала. После достижения переходного времени наряду с разрядом цинкатных ионов протекает побочный процесс выделения водорода. Поэтому чем ближе продолжительность импульса к величине переходного времени, тем на начальном этапе электролиза оказывается выше выход по току. Со временем поверхность элек-

трода увеличивается и эффект влияния переходного времени пропадает.

Феноменологическая модель роста осадка в режиме импульсного гальваностатического электроосаждения

По феноменологической модели на основе зависимостей толщины осадка (уравнение (11)) и выхода по току (уравнение (28)) от времени удалось рассчитать диаметр ветвей дендритов, их количество и дифференциальную плотность осадка в стационарном и импульсных режимах задания тока. Число вершин в импульсных режимах рассчитывали по уравнению (10) за время осаждения t_{dep} , поскольку ток во время пауз был равен нулю и новых дендритов не образовывалось.

На расчетных кривых при задании импульсного и стационарного тока наблюдается уменьшение числа образующихся дендритов и увеличение радиуса их вершин со временем (рис. 5а) и по толщине рыхлого слоя (рис. 5б). Повышение скважности приводит к тому, что со временем, а также по толщине рыхлого слоя образуется меньше дендритов, а резкое увеличение их диаметра происходит раньше (рис. 5а) или при меньшей толщине осадка (рис. 5б). Это можно объяснить тем, что концентрация цинкатных ионов в глубине осадка выравнивается все в большей степени за время пауз, поэтому происходит не только удлинение дендритов, но и увеличение диаметра их вершин. В результате формируются осадки, состоящие из малого числа дендритов, но с ветвями большого диаметра.

Параметры эмпирических уравнений (табл. 2) для зависимостей толщины осадков (уравнение (12))

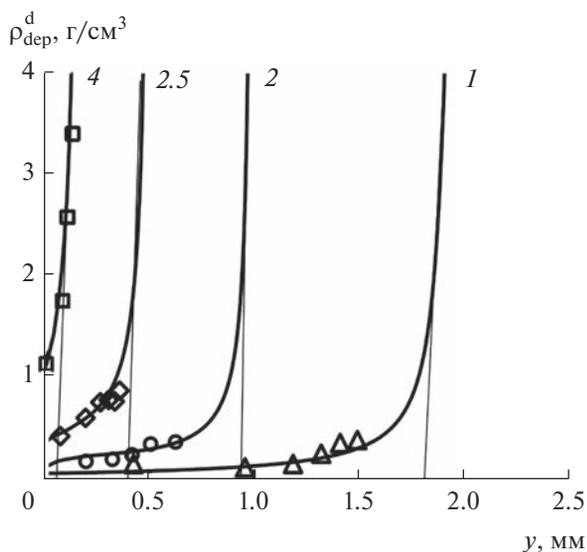


Рис. 6. Изменение плотности осадка по его толщине. Цифрами на графиках указаны значения скважности. Маркеры – экспериментальные значения (по уравнению (21)), линии – расчет по уравнению (27), по касательным определяли толщину осадка, при которой образуется слой сплошного металла.

и выхода по току (уравнение (28)) от времени осаждения были использованы для расчета плотности осадков по модели (уравнение (27), линии на рис. 6). С использованием опытных значений $y(t)$ и $Ce_{Zn}^d(t)$ была определена экспериментальная плотность осадков по уравнению (21) (маркеры

на рис. 6). Как видно на рис. 6, расчетные и экспериментальные значения плотности достаточно близки.

Повышение скважности приводит к тому, что образование “скорлупы” происходит при меньшей толщине осадка. При этом осадки наибольшей толщины, обладающие одинаковой плотностью и однородной структурой, могут быть получены при $C \rightarrow 1$, т.е. в гальваностатическом режиме.

С помощью уравнения (27) можно рассчитать изменение плотности осадка за пределами реального эксперимента как в процессе его роста в дендритной, так и в компактной форме. Такой расчет выполнен для гальваностатического режима ($C = 1$) вплоть до достижения плотности компактного цинка. Расчет показал, что во временной области увеличение дифференциальной плотности происходит плавно (рис. 7а), но в координатах $\rho_{dep}^d - y$ (рис. 7б) наблюдается очень крутой подъем перед выходом на постоянное значение $\rho_{dep}^d(t)_{t \rightarrow \infty} = \rho_{Zn}$.

Поскольку переход от изменяющейся плотности к постоянному значению происходит в очень узкой области изменения толщины осадка, можно ввести понятие критической толщины осадка (y_{cr}). Эти величины для разных значений скважности находят по пересечению касательных на рис. 6 с осью абсцисс. Оказалось, что критическую толщину осадка y_{cr} можно представить в виде линейной зависимости в билогарифмических

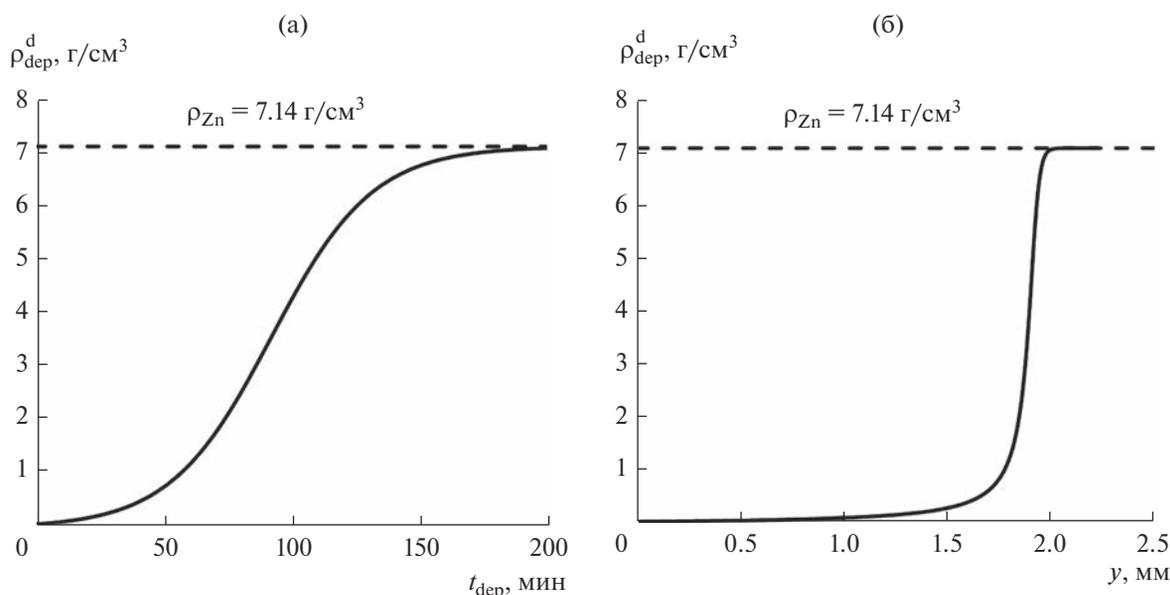


Рис. 7. Изменение плотности осадка цинка от времени осаждения (а) и по толщине осадка (б) при $C = 1$, расчет по уравнению (27). При образовании компактного осадка дифференциальная плотность осадка достигает плотности металлического цинка (7.14 г/см^3).

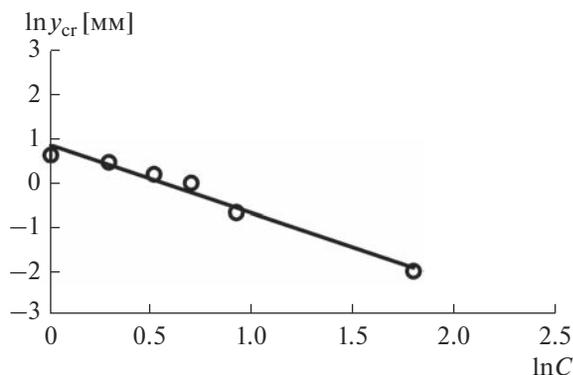


Рис. 8. Зависимость критической толщины, при которой происходит резкое изменение структуры осадка, от скажности.

координатах от скажности импульсного режима задания тока (рис. 8). Зная значение y_{cr} и параметры уравнения (11), описывающего экспериментальную зависимость $y(t)$, можно определить продолжительность формирования осадка с однородной структурой как в стационарных, так и импульсных режимах задания тока.

При стационарном гальваностатическом режиме электролиза концентрация цинкатионов у поверхности осадка и в его глубине остается близкой к нулю в течение всего процесса осаждения. При этом разряжающиеся ионы подвдятся к вершинам дендритов за счет сферической диффузии, что обуславливает их рост, но не способствует укрупнению вершин ветвей дендритов.

При импульсном задании тока в период пауз происходит выравнивание концентрации разря-

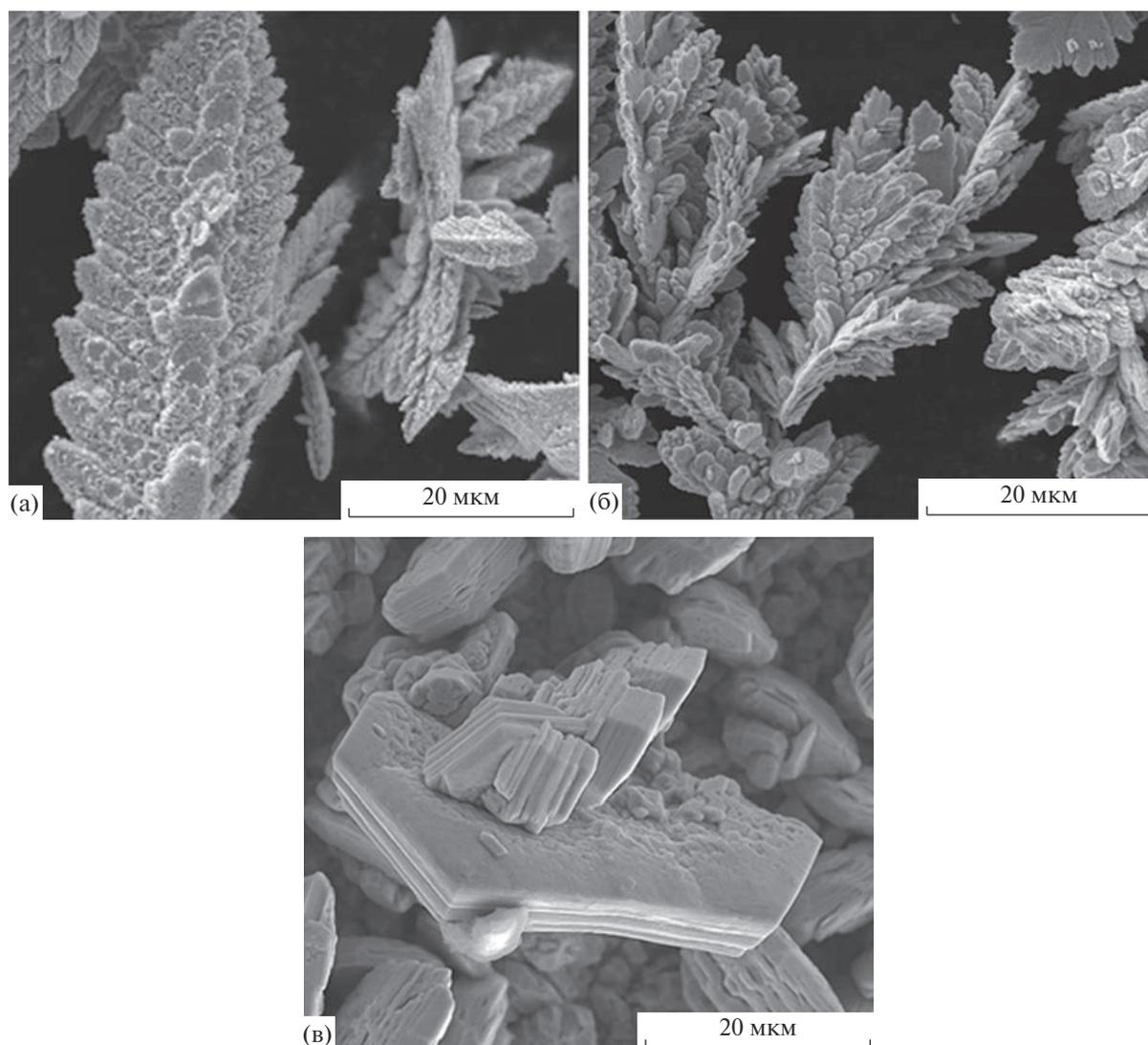


Рис. 9. Микрофотографии рыхлых осадков цинка, полученных при разных скажностях C : а — 1 (стационарный гальваностатический режим), б — 2, в — 4. Время осаждения 10 мин.

жающихся ионов вследствие подвода их из объема раствора в глубину рыхлого осадка за счет диффузии. Концентрация на фронте роста осадка становится достаточной для того, чтобы разряд происходил не только на вершинах, но и на боковой поверхности дендритов, поэтому после паузы происходит увеличение диаметров ветвей дендритов. В этом случае местами роста являются не только вершины дендритов, но и другие участки поверхности осадка.

Таким образом, сформулированное ранее понятие количества вершин в модели импульсного электролиза можно интерпретировать как число точек роста, в том числе на поверхностях кристаллов. Увеличение диаметра вершин в импульсном режиме приводит к перерождению дендритов в сростки кристаллов. Изложенные представления о росте осадков согласуются с морфологией частиц, полученных в стационарном и импульсных режимах электролиза (рис. 9). При гальваностатическом осаждении ($C = 1$) в течение первых 10 мин, когда плотность тока сохраняется высокой, образовывались вытянутые дендриты с многочисленными ветвями (рис. 9а). При использовании импульсного режима 15 с/15 с ($C = 2$) формировались более грубые дендриты с массивными вершинами (рис. 9б). В импульсном режиме с малой продолжительностью импульса (5 с/15 с, $C = 4$) получался осадок, лишь отдаленно напоминавший по форме дендриты и состоявший из пакетов пластин, расположенных под углом друг к другу (рис. 9в). При такой структуре плотность осадка растет стремительно, поскольку резко уменьшается объем пустот (рис. 6, $C = 4$).

Таким образом, использование представления о нормальной скорости роста осадка позволило адаптировать разработанную ранее феноменологическую модель [29] к описанию изменения плотности осадков при переходе от дендритной морфологии к компактной в процессе стационарного и импульсного режима задания тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью модифицированной феноменологической модели рассчитаны структурные характеристики (плотность, количество и диаметр вершин) рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных режимах задания тока.

2. Для описания особенностей роста дендритных осадков в импульсном режиме введено понятие критической толщины рыхлого осадка, при которой происходит резкое изменение его структуры (плотности и размера вершин дендритов). Установлена линейная зависимость логарифма критической толщины осадков цинка от логарифма скважности при импульсных гальваностатических условиях электролиза.

3. Повышение скважности приводит к получению более плотных осадков с крупными вершинами дендритов, но с меньшим их количеством, по сравнению с осадками, полученными в гальваностатическом режиме.

4. Показатель критической толщины осадка позволяет определить продолжительность формирования однородной структуры при различных импульсных режимах задания тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета в рамках программы “Приоритет-2030”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharifi, B., Mojtahedi, M., Goodarzi, M., and Vahdati, K.J., Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder, *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 99, p. 72.
2. Коровин, Н.В., Скундин, А.М. *Химические источники тока: Справочник*, М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с. [Korovin, N.V. and Skundin, A.M., *Chemical sources of current: Handbook* (in Russian), Moscow: Publ. House of MEI, 2003. 740 p.]
3. Кромптон, Т.Р. *Первичные источники тока* (пер. с англ.), М.: Мир, 1986. 328 с. [Crompton, T.R., *Small Batteries: Primary Cells*, London, Basingstoke: The Macmillan Press Ltd., 1982. 241 p.]
4. Толстошеева, С.И., Степин, С.Н., Давыдова, М.С., Вахин, А.В. Влияние наноразмерного цинкового порошка на защитные свойства протекторных покрытий. *Вестник КТУ*. 2012. Т. 15. С. 98. [Tolstosheeva, S.I., Stepin, S.N., Davydova, M.S., and Vakhin, A.V., The effect of nanoscale zinc powder on the protective properties of tread coatings, *Vestnik Kazanskovo Tekhnologicheskovo Universiteta* (in Russian), 2012, vol. 15, p. 98.]
5. Таныгина, Е.Д., Пономарева, М.В., Прусаков, А.В., Урядников, А.А. Модифицированные порошком цинка и графита антикоррозионные составы на основе продуктов рафинирования низкоэрукового рапсового масла. *Вестник ТГУ*. 2009. Т. 14. С. 100. [Tanygina, E.D., Ponomareva, M.V., Prusakov, A.V., and Uryadnikov, A.A., Anticorrosive compositions modified with zinc and graphite powder based on refining products of low-grade rapeseed oil, *Vestnik Tomskovo Gosudarstvennovo Universiteta* (in Russian), 2009, vol. 14, p. 100.]
6. Алкацев, М.И. *Процессы цементации в цветной металлургии*, М.: Металлургия, 1981. 116 с. [Alkatsev, M.I.,

- Cementation processes in non-ferrous metallurgy* (in Russian), Moscow: Metallurgy, 1981. 116 p.]
7. Steinfeld, A., Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Sol. Energy*, 2005, vol. 78, p. 603.
 8. Villasmil, W., Meier, A., and Steinfeld, A., Dynamic modeling of a solar reactor for zinc oxide thermal dissociation and experimental validation using IR thermography, *J. Sol. Energy Eng.*, 2014, vol. 136, p. 010901.
 9. Bhosale, R.R., Solar hydrogen production via ZnO/Zn based thermochemical water splitting cycle: Effect of partial reduction of ZnO, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 46, p. 4739.
 10. Ullah, S., Badshah, A., Ahmed, F., Raza, R., Altaf, A.A., and Hussain, R., Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO Bipolar Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, p. 3801.
 11. Neikov, O.D., Nabojchenko, S.S., Murashova, I.B., Gopienko, V.G., Frishberg, I.V., and Lotsko, D.V., *Handbook of Non-ferrous Metal Powders: Technologies and applications*, London, N.Y., Amsterdam: Elsevier, 2009. 634 p.
 12. Wang, P., Wang, C., Wang, Y., Zhang, S., and Li, W., Effect of pulse reverse electrodeposition parameters on the microstructure of the Ni/NiO composite coating, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 241.
 13. Liu, H., Wang, H., Ying, W., Liu, W., Wang, Y., and Li, Q., Influences of duty cycle and pulse frequency on properties of Ni–SiC nanocomposites fabricated by pulse electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 10550.
 14. Xia, F., Li, Q., Ma, C., Zhao, D., and Ma, Z., Design and properties of Ni-TiN/SiC nanocoatings prepared by pulse current electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 1813.
 15. Zhang, X., Shen, S., Howell, P., Cheng, W., Mubeen, S., and Stickney, J., Potential pulse ALD for room temperature fabrication of stoichiometric CdTe nanofilms, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. H3249.
 16. del Carmen Aguirre, M. and Urreta, S.E., Effect of an external magnetic field orthogonal to the electrode surface on the electrocrystallization mechanism of Co–Fe films under pulsed applied potential, *J. Alloy. Compd.*, 2021, vol. 878, p. 160347.
 17. Devendra, B.K., Praveen, B.M., Tripathi, V.S., Nagaraju, D.H., and Nayana, K.O., Pt–Rh alloy catalysts for hydrogen generation developed by direct current/pulse current method, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2022, vol. 19, p. 1913.
 18. Dehestani, M., Sharafi, S., and Khayati, G.R., The effect of pulse current density on the microstructure, magnetic, mechanical, and corrosion properties of high-entropy alloy coating Fe–Co–Ni–Mo–W, achieved through electro co-deposition, *Intermetallics*, vol. 147, 2022, p. 107610.
 19. Ramaprakash, M., Mohan, S., and Rajasekaran, N., Pulse and pulse reverse electrodeposition of cubic, tetragonal and its mixed phase of Ni–W alloys for corrosion applications, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. D145.
 20. Nikolić, N.D., Branković, G., Maksimović, V.M., Pavlović, M.G., and Popov, K.I., Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 635, p. 111.
 21. Nikolić, N.D., Branković, G., and Popov, K.I., Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime, *Mater. Chem. and Phys.*, 2011, vol. 125, p. 587.
 22. Nikolić, N.D., Branković, G., and Pavlović, M.G., Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen, *Powder Technol.*, 2012, vol. 221, p. 271.
 23. Nikolić, N.D. and Branković, G., Effect of parameters of square-wave pulsating current on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 740.
 24. Karimi Tabar Shafiei, F., Jafarzadeh, K., Madram, A.R., and Nikolić, N.D., A novel route for electrolytic production of very branchy copper dendrites under extreme conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 043502.
 25. Ostanina, T.N., Rudoy, V.M., Nikitin, V.S., Darintseva, A.B., and Demakov S.L., Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 784, p. 13.
 26. Останина, Т.Н., Рудой, В.М., Никитин, В.С., Даринцева, А.Б., Останин, Н.И. Влияние параметров импульсного электролиза на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2017. Т. 66. С. 1433. [Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Nikitin, V.S., Darintseva, A.B., and Ostanin, N.I., Effect of parameters of pulse electrolysis on concentration changes in the loose zinc deposit and deposit properties, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, vol. 66, p. 1433.]
 27. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Рудой, В.М. Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 767. [Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., and Rudoi, V.M., Effect of parameters of pulsed potential mode on concentration changes in the bulk loose zinc deposit and its properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 665.]
 28. Гамбург, Ю.Д., Зангари, Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов* (пер. с англ.), М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2015. 439 с. [Gamburg, Y.D. and Zangari, G., *Theory and practice of metal electrodeposition*, N.Y.: Springer Science & Business Media, 2011. 378 p.]
 29. Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Patrushev, A.V., Darintseva, A.B., and Farlenkov, A.S., Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 750, p. 9.

30. Diggle, J.W., Despić, A.R., and Bockrić, J.O'M., The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, p. 1503.
31. де Векки, Д.А., Москвин, А.В., Петров, М.Л., Резников, А.Н., Скворцов, Н.К., Тришин, Ю.Г. *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений*, С.-Пб.: Мир и Семья, 2002. С. 348. [de Vecchi, D.A., Moskvina, A.V., Petrov, M.L., Reznikov, A.N., Skvortsov, N.K., and Trishin, Yu.G., *New handbook of chemist and technologist. Basic properties of inorganic, organic and elementoorganic compounds* (in Russian), Saint-Petersburg: "Mir i Sem'ya", 2002. p. 348.]
32. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Кумков, С.И., Рудой, В.М., Останин, Н.И. Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 1. С. 11. [Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., Kumkov, S.I., Rudoy, V.M., and Ostanin, N.I., Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods, *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 2020, vol. 61, p. 540.]

КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ПОТОКЕ РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. Я. Г. Авдеев^а, *, А. В. Панова^а, Т. Э. Андреева^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 18.12.2022 г.

Рассмотрены теоретические аспекты коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , содержащих $FePO_4$. В исследуемой системе термодинамически разрешены реакции железа с раствором кислоты и солью $Fe(III)$. Окислительная способность этой среды, характеризующая редокс-потенциалом пары $Fe(III)/Fe(II)$, во многом определяется ее анионным составом. Фосфат-анионы коррозионной среды связывают катионы $Fe(III)$ в комплексные соединения, снижая их окислительную способность. В растворах H_3PO_4 , содержащих $FePO_4$ и $Fe_3(PO_4)_2$, зависимость редокс-потенциала системы от относительного содержания катионов $Fe(III)$ и $Fe(II)$ плохо описывается уравнением Нернста, что обусловлено неэквивалентным комплексообразованием этих катионов с фосфат-анионами. Анализ влияния конвекции исследуемых сред на электродные реакции низкоуглеродистой стали позволил выявить некоторые их особенности. В растворе H_3PO_4 , содержащей $FePO_4$, на стали реализуются контролируемые кинетикой парциальные реакции анодной ионизации железа и катодного восстановления H^+ , а также определяемое диффузией катодное восстановление катионов $Fe(III)$. Ускоряющее действие $FePO_4$ на коррозию стали в растворе H_3PO_4 обусловлено только восстановлением $Fe(III)$, но не влияет на восстановление H^+ и ионизацию железа. Экспериментально определено значение коэффициента диффузии катионов $Fe(III)$ в исследуемой коррозионной среде как из данных циклической вольтамерометрии Pt-электрода, так и результатов исследования катодной реакции стального дискового электрода при разной частоте его вращения. Данные по скорости коррозии низкоуглеродистой стали в потоке исследуемых сред, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами исследования парциальных электродных реакций. Наблюдается ускоряющее действие $FePO_4$ на коррозию стали в растворах H_3PO_4 . В этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока среды описывается линейной зависимостью $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$, где k_{st} – скорость коррозии в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент.

Ключевые слова: конвекция, диффузионная кинетика, коэффициент диффузии, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, фосфорная кислота, фосфат железа(III)

DOI: 10.31857/S0424857023070046, **EDN:** TXFDZU

ВВЕДЕНИЕ

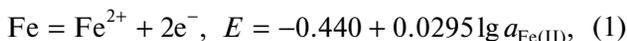
Растворы фосфорной кислоты являются перспективной альтернативой растворам соляной и серной кислот, которые применяются на предприятиях металлургического комплекса и жилищно-коммунального хозяйства для очистки стальных изделий и технологического оборудования от термической окалины, продуктов коррозии и минеральных отложений. Важным технологическим преимуществом растворов H_3PO_4 , в сравнении с соляно- и сернокислыми средами, является высокая скорость растворения ими фаз оксидов железа (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), образующих

термическую окалину [1]. В ходе эксплуатации растворы H_3PO_4 , в первую очередь вследствие их взаимодействия с термической окалиной или продуктами коррозии, накапливают фосфаты $Fe(III)$. Они существенно меняют свойства этих сред и их агрессивность в отношении контактирующих с ними сталей. Фосфат $Fe(III)$ не растворим в воде. Растворимость фосфата $Fe(III)$ в растворах H_3PO_4 – результат его химического взаимодействия с кислотой, приводящего к образованию смеси кислых фосфатов сложного состава [2]. В нашем исследовании будем формально рассматривать такие системы, как раствор H_3PO_4 , содержащий $FePO_4$.

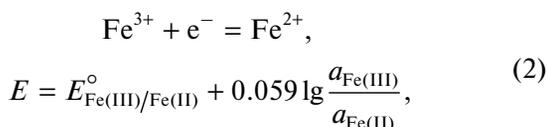
Представляется важным выявить особенности механизма коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , содержащих фосфат $Fe(III)$. Для понимания процессов, происходящих в коррозионных системах сталь/раствор H_3PO_4 , содержащий фосфат $Fe(III)$, следует проанализировать некоторые термодинамические и кинетические характеристики как самой коррозионной среды (раствор фосфорной кислоты, содержащий соль $Fe(III)$), так и коррозионной системы. Необходимо оценить влияние условий конвекции агрессивной среды как на отдельные стадии, так и на коррозию стали в целом. Изучение влияния гидродинамических параметров агрессивной среды на коррозию стали важно не только в теоретическом плане, но и в практическом отношении. В промышленных условиях эксплуатация кислотных растворов часто осуществляется в условиях потока жидкости или сопровождается существенной естественной конвекцией в результате выделения газообразного водорода.

Для прогнозирования термодинамической возможности протекания коррозии металлов в водной среде и установления продуктов реакции используются $E-pH$ диаграммы Пурбэ [3–5]. Выбрана форма диаграммы [6], описывающая равновесия, кратковременно существующие в системе $Fe-H_2O$, когда в качестве твердых фаз формируются неустойчивые, по отношению к оксидным фазам, гидроксиды железа (рис. 1). Такой подход точнее отражает равновесия, которые могут устанавливаться в коррозионной среде. В случае снижения кислотности водной коррозионной среды, катионы Fe будут, в первую очередь, образовывать термодинамически неустойчивые фазы гидроксидов, а не оксидов железа. Образование стабильных фаз оксидов железа из гидроксидов является длительным процессом.

Поля устойчивости металлического железа и катионов $Fe(III)$ в этой системе пространственно разнесены. Это указывает на невозможность совместного существования в условиях равновесия в коррозионной системе этих компонентов. В кислой среде границы устойчивости металлического железа на $E-pH$ диаграмме определяются линией 1, соответствующей равновесию:



а растворимых солей $Fe(III)$ линией 2:



где $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$ – стандартный электродный потенциал редокс-пары $Fe(III)/Fe(II)$, значение величины которого при $25^\circ C$ составляет 0.771 В,

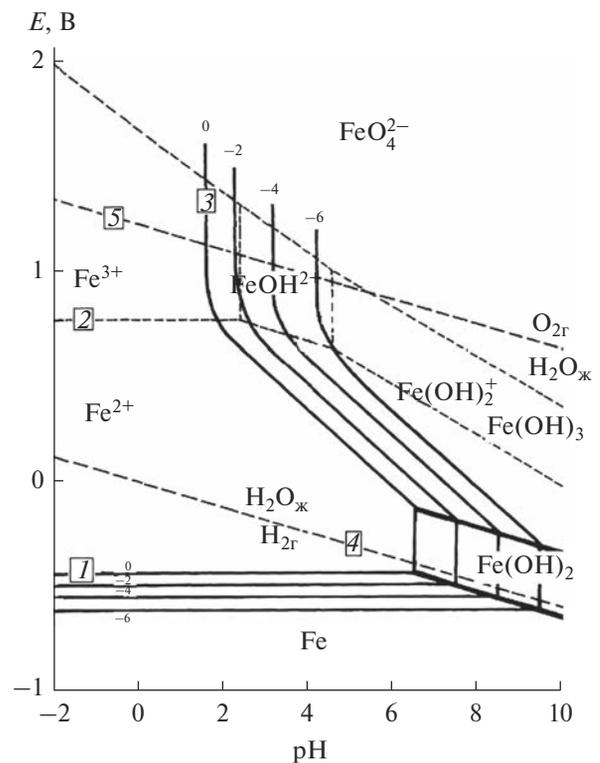
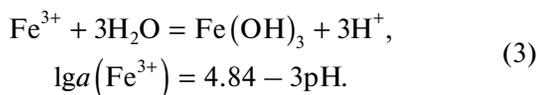


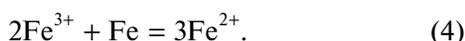
Рис. 1. Фрагмент $E-pH$ диаграммы полей устойчивости металлического Fe и катионов $Fe(III)$ в воде при $25^\circ C$ и 101.3 кПа общего давления [6]. Здесь 1 – линия границы поля устойчивости металлического Fe , 2, 3 – линии границы поля устойчивости катионов $Fe(III)$, 4, 5 – линии пределов устойчивости воды. Твердыми фазами считаются только Fe , $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a_{Fe(III)} = \lg a_{Fe(II)}$ и соответствует значениям -6 , -4 , -2 и 0 .

$a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ – активные концентрации $Fe(III)$ и $Fe(II)$ в растворе. При равенстве $a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ значение потенциала редокс-пары $Fe(III)/Fe(II)$ соответствует ее $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$, что отражено на рис. 1. В реальных условиях коррозионного процесса в рассматриваемых агрессивных средах соотношение $a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ может быть различным, что будет существенно влиять на редокс-потенциал системы. Например, если соотношение $a_{Fe(III)}$ к $a_{Fe(II)}$ составляет 9, то значение $E_{Fe(III)/Fe(II)}$ будет 0.827 В. При $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 99$ значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.889$ В. Напротив, при соотношении $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 99^{-1}$ значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.653$ В. Таким образом, окислительная способность рассматриваемой системы существенно зависит от соотношения содержания в ней растворимых солей $Fe(III)$ и $Fe(II)$. Увеличение относительного содержания в ней $Fe(III)$ может приводить к существенному повышению редокс-потенциала системы.

Также границы устойчивости в рассматриваемой системе солей Fe(III) определяет вертикальная часть линии 3, которая характеризует процесс перехода растворимых соединений Fe(III) при снижении кислотности среды в нерастворимую форму:



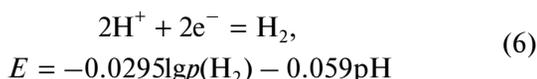
Таким образом, в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), коррозия железа и сталей будет протекать в соответствии с уравнением:



Параллельно с этим, термодинамически разрешен процесс

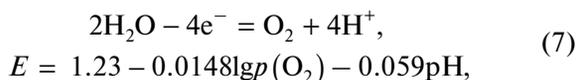


поскольку нижний предел устойчивости воды (линия 4)



лежит при более высоких потенциалах, чем равновесие (1).

Анализ диаграммы Пурбэ позволяет спрогнозировать опосредованный путь накопления солей Fe(III) в коррозионной среде, в результате окисления солей Fe(II) кислородом воздуха в растворе. Верхний предел устойчивости воды (линия 5)



даже в случае, когда парциальное давление кислорода ($p(\text{O}_2)$) равно 0.2 атм. (что характерно для воздуха), лежит при потенциалах существенно положительнее значений перехода (2). Такой путь накопления солей Fe(III) в растворах кислот обсуждается в работах [7, 8].

Анализ диаграммы Пурбэ системы Fe–H₂O позволяет получить важную информацию о характере изучаемого случая коррозии сталей. Однако, эта информация во многом формализована, поскольку в рассматриваемой нами системе не учитывается влияние анионов, присутствующих в водной среде, на ее термодинамические характеристики [9]; последнее требует дополнительных исследований.

Помимо термодинамических аспектов коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), важно рассмотреть кинетические закономерности этого процесса. Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот, в упрощенном виде, описывается суммарной реакцией (5), являющейся

результатом преимущественного протекания следующих парциальных реакций [10]:

анодного растворения железа:



и катодного выделения водорода:



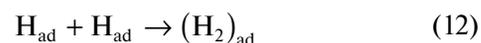
Реакция (9) [10] включает как доставку H⁺ из объема кислоты к поверхности металла



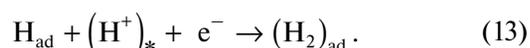
так и стадию переноса заряда (реакция Фольмера)



Затем следует стадия химической реакции (процесс Тафеля)



или электрохимической рекомбинации (процесс Гейровского)

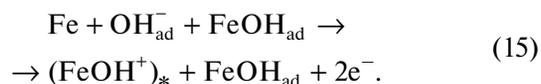


Совокупность стадий (11) и (12) называется механизмом Фольмера–Тафеля, а (11) и (13) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуются оба механизма [11].

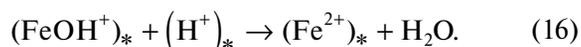
Механизм анодной ионизации железа, предложенный Хойслером [10], предполагает, что в ходе реакции атомов кристаллической решетки Fe с адсорбированными анионами OH[–] образуется соединение FeOH_{ad}:



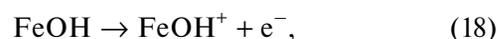
Дальнейшая реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



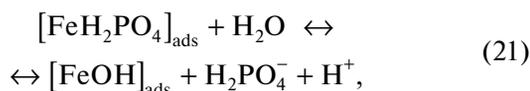
Соединение FeOH⁺, в свою очередь, медленно распадается:



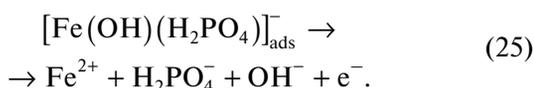
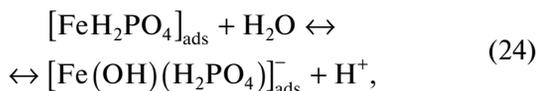
В противоположность этому Бокрис [12] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



Колотыркин и Флорианович показали [13], что растворение железа в фосфатных растворах осуществляется с участием OH^- и H_2PO_4^- , при этом участие ионов H_2PO_4^- в анодном процессе наблюдается только при $\text{pH} > 4$. Позднее Решетниковым [14], при изучении растворов с более высоким суммарным содержанием фосфат-анионов, показано их участие в анодной реакции на железе Армко при более низких значениях pH :



На низкоуглеродистых сталях, в отдельных случаях, может реализовываться иной механизм:



В растворах кислот, содержащих такой сильный дополнительный окислитель как соль $\text{Fe}(\text{III})$, параллельно реализуется процесс (4), включающий анодную (8) и катодную



реакции [15, 16]. На низкоуглеродистой стали в этих средах катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые процессы выделения водорода, протекающего с кинетическим контролем, и восстановления катионов $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{Fe}(\text{II})$, характеризующегося диффузионным контролем.

Обсуждаемые выше механизмы катодного выделения водорода и анодной ионизации железа являются общепринятыми, поэтому их уточнение не входит в задачи исследования. Напротив, участие растворенных в кислотах солей $\text{Fe}(\text{III})$ в коррозии низкоуглеродистых сталей в литературе практически не рассматривается. Поскольку коррозия стали в таких средах, на одном из этапов, контролируется диффузией, то крайне важен учет конвективного фактора, который может вносить существенный вклад в разрушение металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали H_3PO_4 (х. ч.) и дистиллированную воду. Растворы H_3PO_4 , содержащие фосфат $\text{Fe}(\text{III})$, получали ре-

акцией $\text{Fe}(\text{OH})_3$, осажденного NaOH (х. ч.) из раствора FeCl_3 , с избытком H_3PO_4 . Для приготовления раствора хлорида $\text{Fe}(\text{III})$ использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Из-за технических сложностей получения растворов H_3PO_4 , содержащих фосфаты $\text{Fe}(\text{II})$, пригодных для потенциометрических исследований, их заменяли растворами, содержащими эквивалентную концентрацию FeSO_4 . При таком подходе, в отдельных случаях, неучтенное содержание SO_4^{2-} и PO_4^{3-} максимально достигало по 4.8% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Потенциометрические измерения в 2 М H_3PO_4 , содержащей 0.1 М $\text{Fe}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II})$, выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с выделенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см²), а электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения контролировали при помощи потенциостата ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока ($S = 15.9 \text{ мм}^2$), электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательным электродом – платиновая пластина ($S = 1.5 \text{ см}^2$). Развертку потенциала рабочего Pt-электрода проводили от 1.4 до 0.0 В, а затем от 0.0 до 1.4 В; скорость развертки составляла 0.05, 0.10 и 0.20 В/с.

Наличие в исследуемых водных средах окислителя, растворенного кислорода воздуха, может влиять на результаты потенциометрических и ЦВА-исследований, выполненных в них. Для удаления из исследуемых водных сред растворенного кислорода их предварительно в течение 30 мин деаэрировали газообразным аргоном (х. ч.). Средняя скорость подачи газа составляла 1 мл/с. Выполнение электрохимических измерений проводили в статической среде после прекращения пропускания газообразного аргона в исследуемый раствор. Перед проведением эксперимента рабочий Pt-электрод обезжиривали ацетоном, а затем три минуты выдерживали в концентрированной HNO_3 и промывали дистиллированной водой.

Электрохимические измерения на низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в % по массе: С – 0.14–0.22; Р – 0.04; Si – 0.15–0.33; Mn – 0.40–0.65; S – 0.05; Cr – 0.3; Ni – 0.3; N – 0.008; Cu –

0.3; As – 0.08; остальное – Fe) проводили на вращающемся дисковом электроде ($n = 460$ об./мин) в растворе 2 М H_3PO_4 при $t = 25^\circ C$. Потенциал стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой (М20) и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 при скорости поляризации 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии E_{cor} , а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. После их снятия изучали зависимость катодного тока, поддерживая $E = -0.30$ В, от скорости вращения электрода ($n = 0, 460, 780, 1090$ и 1400 об./мин). В случае коррозии стали в растворах H_3PO_4 , содержащих соли Fe(III), катодный процесс включает реакцию (9). Характер ее протекания может зависеть от давления газообразного водорода в системе. Для получения стабильных результатов электрохимических измерений, удаление растворенного кислорода воздуха из исследуемых сред проводили путем их деаэрации на аргоном, а газообразным водородом. Это позволяло осуществлять электрохимические измерения при постоянном давлении газообразного водорода в системе. Растворы деаэрировали в течение 30 мин до начала проведения исследований. Водород получали в электролизере из раствора NaOH. Средняя скорость подачи газа составляла 1 мл/с. На время выполнения электрохимических измерений пропускание водорода непосредственно через раствор кислоты прекращалось.

Влияние фосфата Fe(III) на электродные реакции оценивали по величине коэффициента ускорения

$$\gamma^{-1} = i_{Fe(III)} i_0^{-1}, \quad (27)$$

где i_0 и $i_{Fe(III)}$ – плотности токов в фоновом растворе и в растворе с добавкой фосфата Fe(III).

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода при проведении электрохимических исследований выбрано наименьшее из обсуждаемых значений – 460 об./мин. При такой частоте вращения плотности кинетического и диффузионного токов, характеризующих катодную реакцию, реализующуюся на электроде в условиях проведенного эксперимента, наиболее близкие. Такое положение позволяет надеяться на получение более корректной оценки влияния добавок фосфата Fe(III) на парциальные катодные реакции стали.

Величины электродных потенциалов приводятся по стандартной водородной шкале.

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в % по массе: С – 0.08; Mn – 0.5; Si – 0.11; P – 0.035; S – 0.04; Cr – 0.1; Ni – 0.25; Cu – 0.25; As – 0.08;

остальное – Fe) в 2 М H_3PO_4 при температуре $20 \pm 2^\circ C$ определяли по потере массы образцов (≥ 5 на точку) размером 50 мм \times 20 мм \times 0.5 мм, исходя из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (28)$$

при этом Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, m^2 , τ – длительность коррозионных испытаний, ч; продолжительность опытов – 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и динамической коррозионной среде при скорости вращения магнитной мешалки $w = 250, 420, 750$ и 1080 об./мин. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Влияние присутствия в кислоте растворенного фосфата Fe(III) и характера потока коррозионной среды на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь

$$\Delta k = k_{Fe(III)} - k_0, \quad (29)$$

$$\Delta k = k_{dyn} - k_{st}, \quad (30)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma^{-1} = k_{Fe(III)} k_0^{-1}, \quad (31)$$

$$\gamma^{-1} = k_{dyn} k_{st}^{-1}, \quad (32)$$

где $k_{Fe(III)}$ и k_0 – скорости коррозии стали в растворе кислоты в присутствии и отсутствии соли Fe(III), а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии в динамической и статической средах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первым шагом в понимании процессов, реализуемых в системе агрессивная среда/металл, является изучение термодинамических и кинетических характеристик агрессивной среды. Важную информацию о влиянии анионного состава водной коррозионной среды на некоторые ее термодинамические характеристики, в случае наличия в ней катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, позволяют получить потенциометрические исследования [9, 17]. В рассматриваемой нами системе ее окислительно-восстановительный потенциал определяется равновесной реакцией (2) и описывается уравнением Нернста:

$$E_{Fe(III)/Fe(II)} = E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{Fe(III)}}{a_{Fe(II)}}, \quad (33)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; z – число электронов, участвующих в редокс-процессе ($z = 1$ для пары Fe(III)/Fe(II)); F – постоянная Фарадея. Сложность использования уравнения Нернста в этом

виде, особенно при высоких концентрациях электролитов, заключается в том, что активность любого вида потенциалопределяющих ионов в растворе обычно не связана с их концентрацией простой зависимостью. Найти активные концентрации незакомплексованных катионов железа в растворе можно, используя коэффициенты активности, рассчитываемые по уравнению Дебая–Хюккеля, и константы равновесия, характеризующие комплексные соединения Fe. Учитывая сложность рассматриваемой системы и неопределенность ее химического состава, решение такой задачи представляется сложно выполнимым.

С практической точки зрения, для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих катионы Fe, более приемлем реальный потенциал. Он интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов без учета поправок на процессы комплексообразования, гидролиза и др. [9]. Для исследуемой системы ее реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалопределяющих ионов.

Для понимания процессов, происходящих в исследуемой системе с участием потенциалопределяющих ионов, было определено значение ее реального потенциала для 2 М H₃PO₄ + 0.05 М Fe(III) + 0.05 М Fe(II). Аналогичный параметр был получен для 2 М H₃PO₄, содержащей 0.1 М Fe(III) + Fe(II), при соотношениях C_{Fe(III)}/C_{Fe(II)} = 99, 9, 9⁻¹ и 99⁻¹ (рис. 2). В случае отсутствия отклонения от идеального состояния для 2 М H₃PO₄ + 0.05 М Fe(III) + 0.05 М Fe(II), ее реальный потенциал должен быть равен E_{Fe(III)/Fe(II)}⁰. Также зависимость потенциала такой системы от соотношения C_{Fe(III)}/C_{Fe(II)} будет описываться уравнением Нернста (рис. 2, линия 1). Экспериментально определенные значения редокс-потенциалов Pt-электрода в 2 М H₃PO₄, содержащей соли Fe(III) и Fe(II) (рис. 2, точки), существенно ниже значений, которые следовало ожидать для системы с отсутствием отклонения от идеального состояния. Наблюдаемый эффект является результатом взаимодействия потенциалопределяющих ионов с компонентами коррозионной среды. Катионы Fe(III) связываются фосфат-анионами в комплексные соединения, окислительная способность которых ниже, чем у гидратированных ионов Fe(III). На формирование фосфатных комплексов Fe(III) в фосфатных средах указывают значение констант их устойчивости (табл. 1). Состав и структура фосфатных комплексов Fe(III),

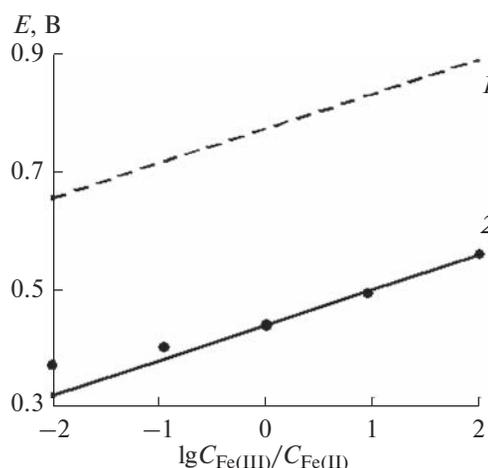


Рис. 2. Потенциалы Pt-электрода в деаэрированной аргоном 2 М H₃PO₄, содержащей 0.10 М Fe(III) + Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций ионов Fe(III) и Fe(II). Здесь 1 — зависимость построена на основании гипотетического предположения об отсутствии в рассматриваемой системе отклонения от идеального состояния, 2 — экспериментальная зависимость. Теоретические зависимости получены по уравнению Нернста.

образующихся в растворах H₃PO₄, обсуждается в [19, 20].

Остается открытым вопрос, насколько в исследуемых системах следует ожидать формального выполнения уравнения Нернста, когда сохраняется линейная зависимость редокс-потенциала системы от логарифма отношения активных концентраций потенциалопределяющих частиц. Для решения этой задачи, с учетом уравнения Нернста, построим модельную зависимость, проходящую через экспериментально определенное значение потенциала Pt-электрода, полученное при C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 0.05 М (рис. 2, линия 2). Сравнение экспериментальных данных с моделью (линия 2) показывает, что при C_{Fe(III)} > C_{Fe(II)} экспериментальные точки близки к теоретической линии.

Таблица 1. Общие константы устойчивости β некоторых комплексов Fe(III) и Fe(II) с фосфат-анионами при 20–30°С

Комплексное соединение	lgβ	Источник
Fe(III)		
[FeHPO ₄] ⁺	3.5	[18]
[Fe(HPO ₄) ₄] ⁵⁻	9.15	[18]
[FeH ₂ PO ₄] ²⁺	9.75	[18]
Fe(II)		
[FeH ₂ PO ₄] ⁺	1.0	[1]
[Fe(H ₂ PO ₄) ₂]	2.7	[1]

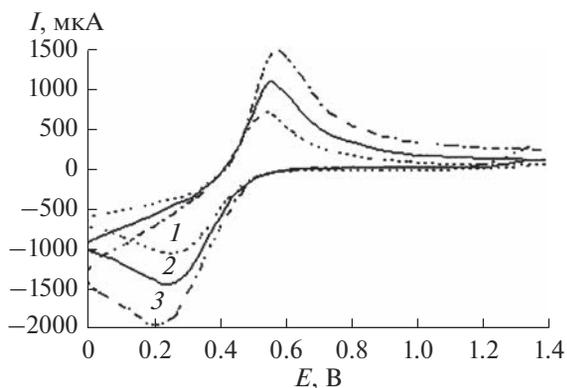


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма Pt-электрода, полученная при 25°C в деаэрированном аргонном растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем 0.1 М FePO_4 , при развертке потенциала со скоростью, В/с: 1 – 0.05; 2 – 0.10; 3 – 0.20.

Напротив, при $C_{\text{Fe(III)}} < C_{\text{Fe(II)}}$ экспериментальные точки лежат в области более высоких E по сравнению с теоретической линией, что особенно проявляется при $C_{\text{Fe(III)}}/C_{\text{Fe(II)}} = 99^{-1}$. Природа этого эффекта, по нашему мнению, в первую очередь обусловлена неэквивалентным комплексобразованием катионов Fe(III) и Fe(II) с фосфат-анионами. Несмотря на более слабую устойчивость комплексов Fe(II) с фосфат-анионами (табл. 1), при высокой $C_{\text{Fe(II)}}$ в растворах H_3PO_4 основная часть катионов Fe(II) связана в комплексы, что будет способствовать повышению потенциала.

Более информативным методом изучения свойств рассматриваемой коррозионной среды является ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , имеют два пика (рис. 3, табл. 2). Первый катодный пик, лежащий в области более отрицательных потенциалов, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:

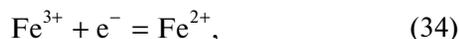


Таблица 2. Потенциалы катодного и анодного пиков (E_{pc} и E_{pa}), их разность ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$), потенциалы полуволны ($E_{1/2}$), токи катодного пика (I_{pc}) Pt-электрода в деаэрированном растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем 0.1 М FePO_4 , а также значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III) , полученные при 25°C и различных скоростях развертки потенциала электрода. Размерность E – В, I – мА, D – $\text{мкм}^2 \text{с}^{-1}$

ν , В/с	E_{pc}	E_{pa}	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$	I_{pc}	D
0.05	0.26	0.55	0.29	0.41	1.0	110 ± 10
0.10	0.25	0.56	0.31	0.41	1.4	
0.20	0.22	0.58	0.36	0.40	2.0	

тогда как второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов Fe(II) :



Окислительная способность катионов Fe(III) в фосфорнокислой среде определяется значениями потенциала полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}}}{2}, \quad (36)$$

который часто рассматривается как окислительно-восстановительный потенциал системы [21]. Здесь E_{pc} , E_{pa} – потенциалы катодного и анодного пиков. При этом в исследуемой среде значения $E_{1/2}$ близки к $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$, определенному потенциометрическим методом при $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}}$, что также указывает на существование катионов Fe(III) в растворе H_3PO_4 в форме комплексных соединений с фосфат-анионами.

Значение максимума катодных токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса–Шевчика [21]:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5}, \quad (37)$$

где S – площадь поверхности электрода (м^2); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/м^3); D – коэффициент диффузии электроактивной частицы, ($\text{м}^2/\text{с}$); v – скорость развертки потенциала (В/с). P – параметр, являющийся функцией $zFv\tau/RT$, где τ – время. На основании уравнения (37), используя экспериментально определенные величины максимумов катодных токов, определено значение коэффициента диффузии катиона Fe(III) в 2 М H_3PO_4 (табл. 2). Полученное среднее значение $D_{\text{Fe(III)}}$ в 2 М H_3PO_4 составляет $110 \pm 10 \text{ мкм}^2 \text{с}^{-1}$, что близко к значению $D_{\text{Fe(III)}} = 120 \text{ мкм}^2 \text{с}^{-1}$ в 1 М H_3PO_4 при 20°C [22].

Представления о свойствах коррозионной среды необходимы для правильного понимания процессов, реализующихся в коррозионной системе на границе раздела фаз агрессивная среда/металл. Наиболее значимая информация о механизме коррозии стали в растворах кислот выявляется в ходе установления особенностей протекания на ней электродных реакций. В 2 М H_3PO_4 форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 4, табл. 3). В этой среде наклон катодной поляризации стали (b_c) близок к теоретически предсказываемому для железа значению 0.120 В, но анодная поляризация металла (b_a) выше теоретического значения 0.035 В [14]. Увеличение наклона b_a стали является результатом формирования на ее поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально. Присутствие в растворе кислоты FePO_4 сме-

щает потенциал свободной коррозии стали ($E_{кор}$) в область более положительных значений, что является результатом растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодный процесс, но имеет место положительный порядок катодной реакции по их концентрации. По мере роста содержания $FePO_4$ в коррозионной среде увеличивается коэффициент ускорения катодной реакции. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой зависимости.

Наличие в растворе H_3PO_4 добавок $FePO_4$ практически не влияет на характер протекания анодной реакции, которая как в отсутствие, так и в присутствии фосфата Fe(III) протекает в соответствии с уравнением (8). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот ($pH < 2$) катодная реакция, соответствующая уравнению (9), протекает в области кинетического контроля [23], что подтверждается характером катодных ПК. В присутствии фосфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый предельный ток может быть обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей — H^+ и Fe^{3+} , присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация H^+ более чем на порядок величины выше, чем $C_{Fe(III)}$, то предельный ток скорее будет результатом диффузионных ограничений по доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на скорость катодной реакции стали, которое обычно проводят с помощью дискового электрода. Изменяя частоту его вращения, регулируют режим течения жидкости вблизи поверхности металла [24, 25].

Для катодного процесса стали, определяемого реакцией (9), протекающей в кинетической области, и реакцией (26), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \tag{38}$$

где i_k и i_d — плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска, значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n), а потому выражение (38) таково:

$$i_c = i_k + f n^{1/2}. \tag{39}$$

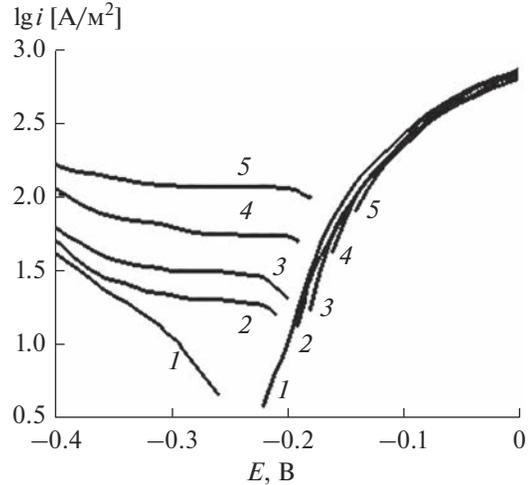


Рис. 4. Поларизационные кривые стали Ст3 в 2 М H_3PO_4 , содержащей $FePO_4$, М: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.10. Значение $n = 460$ об./мин; $t = 25^\circ C$.

В 2 М $H_3PO_4 + FePO_4$ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид (рис. 5). Однако в 2 М H_3PO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (9). В присутствии $FePO_4$ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в его отсутствие, что указывает на независимость реакций (9) и (26). Кроме этого ясно, что реакция (9) происходит в кинетической, а реакция (26) — в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде при ламинарном течении жидкости, описывается уравнением [23]:

$$i_d = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2}. \tag{40}$$

Таблица 3. Значения потенциалов коррозии ($E_{кор}$) стали Ст3, тафелевых наклонов поларизационных кривых (b_c и b_a), плотностей катодного и анодного токов (i_c и i_a), коэффициентов ускорения катодной и анодной реакций (γ_c^{-1} и γ_a^{-1}), полученные при $E = -0.30$ и -0.10 В соответственно. Значения E приведены в В, i — в A/m^2 , $n = 460$ об./мин; $t = 25^\circ C$

$C_{Fe(III)}, M$	$E_{кор}$	b_c	i_c	γ_c^{-1}	b_a	i_a	γ_a^{-1}
0	-0.23	0.125	11.5	—	0.06	262	—
0.01	-0.20	i_{lim}	21.5	1.9	0.06	236	0.90
0.02	-0.19	i_{lim}	31.5	2.7	0.06	227	0.87
0.05	-0.18	i_{lim}	63.1	5.5	0.06	226	0.86
0.10	-0.17	i_{lim}	119	10	0.06	215	0.82

i_{lim} — предельный ток.

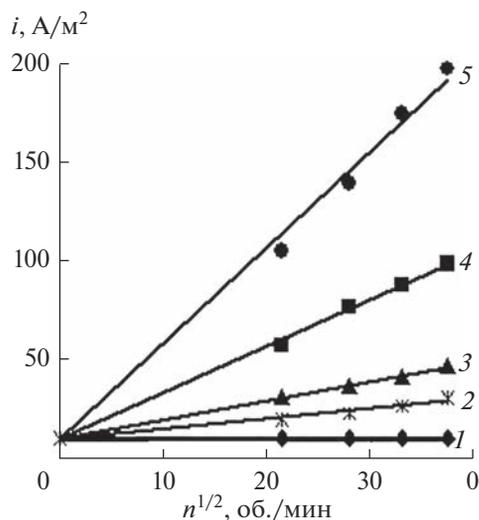


Рис. 5. Зависимость плотности катодного тока от частоты вращения стального диска в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , М: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.10. $E = -0.30$ В, $t = 25^\circ\text{C}$.

Здесь C^* – концентрация Fe(III) в глубине раствора, η – кинематическая вязкость жидкости ($0.011 \text{ см}^2/\text{с}$ [26]), n – угловая скорость вращения стального диска. Используя уравнение (40), представляется возможным рассчитать $D_{\text{Fe(III)}}$ в 2 М H_3PO_4 (табл. 4). Полученные значения $D_{\text{Fe(III)}}$ имеют хорошую сходимость с данными, найденными методом ЦВА (табл. 2). Разница значения $D_{\text{Fe(III)}}$, полученного методом ЦВА на Pt-электроде, и среднего значения той же величины, рассчитанной по результатам измерений на стальном вращающемся диске, не превышает 18%. С нашей точки зрения, более корректные результаты по определению $D_{\text{Fe(III)}}$ дает метод ЦВА. Определение величины $D_{\text{Fe(III)}}$ проведением измерений в реальной коррозионной среде менее точно, поскольку в ней реализуется несколько параллельно протекающих процессов. Более высокие значе-

Таблица 4. Значения постоянных i_k и f в уравнении $i_c = i_k + fn^{1/2}$ при $E = -0.30$ В для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 . Значения i_k в $\text{A}/\text{м}^2$, f в $\text{A мин}^{1/2}/(\text{м}^2 \text{ об.}^{1/2})$, $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	i_k	f	$D, \text{мкм}^2/\text{с}$
0	10.2	0	–
0.01	10.2	0.50	130 ± 10
0.02	10.2	0.97	
0.05	10.2	2.34	
0.10	10.2	4.84	

ния $D_{\text{Fe(III)}}$, полученные путем измерений на стальном вращающемся диске, во многом обусловлены формированием на поверхности металла пузырьков водорода, выделяющегося при катодных потенциалах. Вероятно эти пузырьки, налипшие на электрод, при его вращении способствуют возникновению у поверхности электрода турбулентных потоков, нарушающих ламинарный режим движения коррозионной среды.

Выявление некоторых термодинамических и кинетических параметров исследуемой коррозионной системы позволяет прогнозировать характер коррозии низкоуглеродистой стали. Результаты потенциометрии показывают, что присутствие в коррозионной среде фосфата Fe(III) повышает ее редокс-потенциал и, как следствие, агрессивность в отношении стали. Несмотря на снижение окислительной способности катионов Fe(III) в результате их связывания в комплексы фосфат-анионами, она остается достаточно высокой. Даже при низкой концентрации катионов Fe(III) , равной 0.001 М, значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.323$ В. Наличие в растворе H_3PO_4 соли Fe(III) увеличивает окислительную способность системы. Чем выше содержание Fe(III) , тем заметнее этот эффект. Логично предположить, что увеличение содержания фосфатов Fe(III) в исследуемой агрессивной среде будет негативно сказываться на коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали. Кроме этого, коррозия стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , протекает через стадии, характеризующиеся как кинетическим контролем, так и с диффузионными ограничениями. Соответственно коррозия сталей в таких системах должна существенно зависеть от характера конвекции агрессивной среды.

Данные предположения подтвердились при изучении коррозии низкоуглеродистой стали в потоке 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , по массопотере металлических образцов (рис. 6).

Так, коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , усиливается при увеличении содержания соли. Во всех исследованных средах наблюдается четкий отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды. Экспериментальная зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, использованной для создания принудительной конвекции среды, может быть описана уравнением

$$k = k_{\text{ст}} + \lambda w^{1/2}, \quad (41)$$

где $k_{\text{ст}}$ – скорость коррозии низкоуглеродистой стали в статической среде, w – частота вращения мешалки, λ – эмпирический коэффициент (табл. 5). Уравнение (41) формально соответствует выраже-

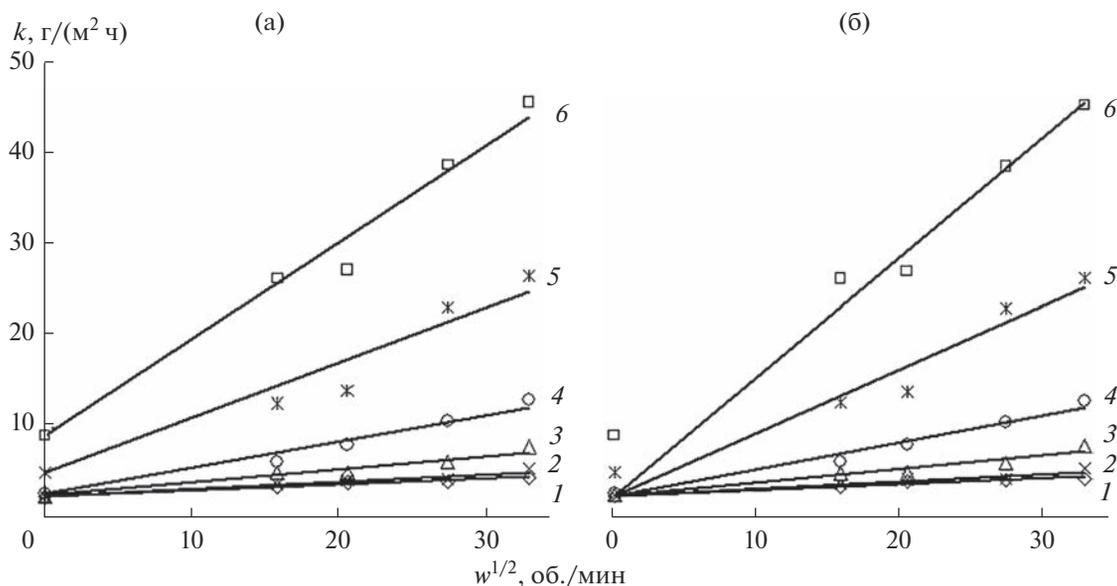


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии стали 08ПС от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , М: 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.01; 4 – 0.02; 5 – 0.05; 6 – 0.10. Результаты представлены как без учета (а), так и с поправкой на естественную конвекцию (б). Продолжительность опытов – 2 ч.

нию (39), характеризующему электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем.

При анализе экспериментальных зависимостей необходимо помнить, что согласно закономерностям диффузионной кинетики, в статической среде должна протекать только кинетическая составляющая коррозионного процесса, тогда как диффузионная, вследствие отсутствия движения жидкости, реализована не будет. Соответственно значения k_{st} , полученные в средах, содержащих FePO_4 , должны быть равны значению k_{st} в 2 М H_3PO_4 , где процесс реализуется исключительно в кинетическом режиме. Однако фактические значения k_{st} , наблюдаемые в средах, содержащих FePO_4 , существенно выше этой величины в 2 М H_3PO_4 . Полученный эффект является результатом естественной конвекции, протекающей

в статической среде. Еще более эффект усиливается из-за обильного выделения пузырьков газообразного водорода в ходе коррозионного процесса на достаточно большой по площади поверхности стали, ибо всплывающие пузырьки водорода будут сильно перемешивать агрессивную среду. Тем не менее, данный эффект, при переходе от статической коррозионной среды к динамической, нивелируется по мере увеличения частоты вращения пропеллерной мешалки. В связи с вышесказанным, полученные результаты эксперимента представлены в двух крайних зависимостях: как без учета, так и с учетом естественных конвекционных процессов. Следует отметить, что в 2 М H_3PO_4 , не содержащей добавки FePO_4 , наблюдается весьма незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости по-

Таблица 5. Значения постоянных k_{st} (г/(м² ч)) и λ (г мин^{1/2}/(м² ч об.^{1/2})) в уравнении (41) для коррозии низкоуглеродистой стали 08ПС при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем FePO_4

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	Экспериментальная зависимость		Зависимость с поправкой на естественную конвекцию	
	k_{st}	λ	k_{st}	λ
0	2.5	0.065	2.5	0.065
0.005	2.6	0.079	2.5	0.083
0.01	2.7	0.14	2.5	0.15
0.02	2.8	0.29	2.5	0.30
0.05	5.2	0.60	2.5	0.71
0.10	9.2	1.1	2.5	1.3

Таблица 6. Скорости коррозии (k), приращения коррозионных потерь (Δk) и коэффициенты ускорения коррозии (γ^{-1}) стали 08ПС в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 . k и Δk в $\text{г}/(\text{м}^2 \text{ч})$. Продолжительность опытов – 2 ч. $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}$, М	k	Δk^*	γ^{-1*}	Δk^{**}	γ^{-1**}
Статическая среда					
0	2.5	–	–	–	–
0.005	2.6	0.1	1.0	–	–
0.01	2.6	0.1	1.0	–	–
0.02	2.8	0.3	1.1	–	–
0.05	5.2	2.7	2.1	–	–
0.10	9.2	6.7	3.7	–	–
Динамическая среда (250 об./мин)					
0	3.6	–	–	1.1	1.4
0.005	3.8	0.2	1.1	1.2	1.5
0.01	5.1	1.5	1.4	2.5	2.0
0.02	6.3	2.7	1.8	3.5	2.3
0.05	12.8	9.2	3.6	7.6	2.5
0.10	26.5	22.9	7.4	17.3	2.9
Динамическая среда (420 об./мин)					
0	4.1	–	–	1.6	1.6
0.005	4.3	0.2	1.0	1.7	1.7
0.01	5.1	1.0	1.2	2.5	2.0
0.02	8.2	4.1	2.0	5.4	3.0
0.05	14.1	10.0	3.5	8.9	2.7
0.10	27.4	23.3	6.7	18.2	3.0
Динамическая среда (780 об./мин)					
0	4.2	–	–	1.7	1.7
0.005	4.4	0.2	1.0	1.8	1.7
0.01	6.2	2.0	1.5	3.6	2.4
0.02	10.8	6.6	2.6	8.0	3.9
0.05	23.3	19.1	5.5	18.1	4.5
0.10	39.0	34.8	9.3	29.8	4.2
Динамическая среда (1080 об./мин)					
0	4.5	–	–	2.0	1.8
0.005	5.5	1.0	1.2	2.9	2.1
0.01	8.0	3.5	1.8	5.4	3.1
0.02	13.1	8.6	2.9	10.3	4.7
0.05	26.7	22.2	5.9	21.5	5.1
0.10	45.8	41.3	10.0	36.6	5.0

* Изменение величины в результате присутствия в растворе Fe(III) .

** Изменение величины в результате ускорения потока раствора.

тока среды, что является результатом присутствия в среде кислорода воздуха. Такой эффект, однако, весьма незначителен.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания FePO_4 в агрессивной среде ускоряет коррозию низкоуглеродистой стали (табл. 6). Также в присутствии FePO_4 в рас-

творе фосфорной кислоты коррозия стали протекает более интенсивно при переходе от статической среды к динамической. К примеру, при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.1$ М в 2 М растворе H_3PO_4 переход от статического состояния среды к динамическому ($w = 1080$ об./мин) сопровождается приращением коррозионных потерь $\Delta k = 36.6$ $\text{г}/(\text{м}^2 \text{ч})$. При этом

скорости коррозии стали в статической среде $k_{st} = 9.2 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$, что существенно ниже наблюдаемого в динамической среде приращения коррозионных потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , может реализовываться посредством реакций железа с кислотой и солью Fe(III) . Окислительная способность растворов H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , ниже предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы фосфат-анионами.

2. В растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, зависимость редокс-потенциала системы от относительного содержания катионов Fe(III) и Fe(II) плохо описывается уравнением Нернста, что обусловлено неэквивалентным комплексообразованием этих катионов с фосфат-анионами.

3. В 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , на стали реализуются три парциальных реакции: анодная ионизация железа, катодное восстановление H^+ и Fe(III) . Две первых реакции характеризуются кинетическим контролем, а последняя – диффузионным. Увеличение концентрации FePO_4 в коррозионной среде ускоряет реакцию его катодного восстановления.

4. В растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , экспериментальное определение коэффициента диффузии Fe(III) ($D_{\text{Fe(III)}}$) возможно методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода или измерением зависимости тока их восстановления от частоты вращения стального дискового электрода, что дает близкие результаты.

5. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в потоке раствора H_3PO_4 , полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами электрохимических исследований. Отмечено ускоряющее действие FePO_4 на коррозию стали в 2 М H_3PO_4 . Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллерной мешалкой, может быть представлена в виде линейной зависимости:

$$k = k_{st} + \lambda w^{1/2},$$

где k_{st} – скорость коррозии стали в статической среде; w – частота вращения пропеллерной мешалки; λ – эмпирический коэффициент.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): “Химическое сопротивление материа-

лов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузин, А.В., Горичев, И.Г., Шелонцев, В.А., Кузьменко, А.Н., Плахотная, О.Н., Овсянникова, Л.В. Роль комплексообразования при растворении оксидов железа в ортофосфорной кислоте. *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2021. Т. 62. № 6. С. 515. [Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., Shelontsev, V.A., Kuzmenko, A.N., Plakhotnaia, O.N., and Ovsyanikova, L.V., The Role of a Complex Formation in the Dissolution of Iron Oxides in Orthophosphoric Acid, *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2021, vol. 76, no. 6, p. 398.] <https://doi.org/10.3103/S0027131421060055>
2. Продан, И.Е., Ещенко, Л.С., Печковский, В.В. Изучение кристаллизации фосфатов железа в системе железо(III)–фосфорная кислота–вода. *Журн. неорганической химии*. 1989. Т. 34. № 7. С. 1860. [Prodan, I.E., Yeshchenko, L.S., and Pechkovsky, V.V., Study of the crystallization of iron phosphates in the system iron(III)–phosphoric acid–water, *Russ. J. Inorg. Chem.*, (in Russian), 1989, vol. 34, no. 7, p. 1860.]
3. Barthel, J. and Deiss, R., The limits of the Pourbaix diagram in the interpretation of the kinetics of corrosion and cathodic protection of underground pipelines, *Mater. and Corros.*, 2021, vol. 72, no. 3, p. 434. <https://doi.org/10.1002/maco.202011977>
4. Huang, H.-H., The Eh-pH Diagram and Its Advances, *Metals*, 2016, vol. 6, no. 1, p. 23. <https://doi.org/10.3390/met6010023>
5. Pery, S.C., Gateman, S.M., Stephens, L.I., Lacasse, R., Schulz, R., and Mauzeroll, J., Pourbaix Diagrams as a Simple Route to First Principles Corrosion Simulation, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 11, p. C3186. <https://doi.org/10.1149/2.0111911jes>
6. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Second English Edition, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, p. 307–321.
7. Wermink, W.N. and Versteeg, G.F., The Oxidation of Fe(II) in Acidic Sulfate Solutions with Air at Elevated Pressures. Part 1. Kinetics above 1 M H_2SO_4 , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, vol. 56, no. 14, p. 3775. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04606>
8. Wermink, W.N. and Versteeg, G.F., The Oxidation of Fe(II) in Acidic Sulfate Solutions with Air at Elevated Pressures. Part 2. Influence of H_2SO_4 and Fe(III), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, vol. 56, no. 14, p. 3789. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04641>
9. Захаров, В.А., Сонгина, О.А., Бектурова, Г.Б. Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем (Обзор). *Журн. аналит. химии*. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212. [Zakharov, V.A., Songina, O.A., and Bekturova, G.B., Real potentials of oxidation–re-

- duction systems (Overview), *J. Analyt. Chem.*, (in Russian), 1976, vol. 31, no. 11, p. 2212.]
10. Кеше, Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы.* / Пер. с нем. под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. 400 с. [Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle. Physikalischchemische Prinzipien und Aktuelle Probleme* (in German), Berlin, Springer, 1979.]
 11. Антропов, Л.И. *Теоретическая электрохимия.* М.: Высш. школа, 1965. С. 348–380. [Antropov, L.I. *Theoretical Electrochemistry* (in Russian), Moscow, Vyssh. Shkola, 1965, p. 348–380.]
 12. Vockris, J.O'M., Drazic, D., and Despic, A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochim. Acta*, 1961, vol. 4, no. 2–4, p. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
 13. Катревич, А.Н., Флорианович, Г.М., Колотыркин, Я.М. Вьяснение кинетических параметров реакции активного растворения железа в растворах фосфатов. *Защита металлов.* 1974. Т. 10. № 4. С. 369. [Katrevich, A.N., Florianovich, G.M., and Kolotyркин, Ya.M., Elucidation of the kinetic parameters of the reaction of active dissolution of iron in phosphate solutions, *Prot. Met.*, (in Russian), 1974, vol. 10, no. 4, p. 369.]
 14. Решетников, С.М., Макарова, Л.Л. Кинетика и механизм катодных и анодных процессов, определяющих кислотную коррозию металлов в области активного растворения. *Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов. Межвуз. сб.* Ижевск: Удмурт. гос. ун-т, 1979. С. 25–49. [Reshetnikov, S.M. and Makarova, L.L., Kinetics and mechanism of cathodic and anodic processes that determine acid corrosion of metals in the area of active dissolution, *Redox and adsorption processes on the surface of solid metals* (in Russian), Udmurt State University, Izhevsk, 1979, p. 25–49.]
 15. Авдеев, Я.Г., Андреева, Т.Э. Особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III). *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 6. С. 875. [Avdeev, Ya.G. and Andreeva, T.E. Characteristics of the Mechanism of Corrosion of Low-Carbon Steels in Acid Solutions Containing Fe(III) Salts, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2021, vol. 95, no. 6, p. 1128.] <https://doi.org/10.1134/S0036024421060029> <https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
 16. Авдеев, Я.Г., Андреева, Т.Э. Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа(III). *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 2. С. 281. DOI [Avdeev, Ya.G. and Andreeva, T.E., Mechanism of Steel Corrosion in Inhibited Acid Solutions Containing Iron(III) Salts, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2022, vol. 96, no. 2, p. 423.] <https://doi.org/10.1134/S0036024422020030> <https://doi.org/10.31857/S0044453722020030>
 17. Avdeev, Ya.G., Andreeva, T.E., Panova, A.V., and Kuznetsov, Yu.I., Effect of anionic composition of solutions of mineral acids containing Fe(III) on their oxidizing properties, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, vol. 8, no. 1, p. 139. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12>
 18. Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1971. С. 255–265. [Lurie, Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoy khimii* (Handbook of Analytical Chemistry) (in Russian), Moscow, Khimiya, 1971, p. 255–265.]
 19. Kim, M.S., Kim, C.H., and Sohn, Y.S., Complex Formation Between Ferric Ion and Phosphoric Acid, *J. Korean Chem. Soc.*, 1975, vol. 19, no. 5, p. 325.
 20. Филатова, Н.Л., Вендило, А.Г., Санду, Р.А. Исследование химических форм железа(III) в растворах ортофосфорной кислоты методом электронной адсорбционной спектроскопии. *Журн. неорганической химии.* 2012. Т. 57. № 9. С. 1355. [Filatova, L.N., Vendilo, A.G., and Sandu, R.A., Chemical Forms of Iron(III) in Solutions of Orthophosphoric Acid as Probed by Electronic Absorption Spectroscopy, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 9, p. 1272.] <https://doi.org/10.1134/S0036023612090057>
 21. Плэмбек, Дж. *Электрохимические методы анализа.* Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с. [Plambeck, J.A. *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, N.Y., Wiley, 1982.]
 22. Belqat, B., Laghzizil, A., Elkacimi, K., Bouhaouss, A., and Belcadi, S., Fluoride effect on the electrochemical behaviour of the Fe(III)/Fe(II) system in $H_3PO_4 + H_2O + HF$, *J. Fluorine Chem.*, 2000, vol. 105, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00256-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00256-6)
 23. Плесков, Ю.В., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод.* М: Наука, 1972. 344 с. [Pleskov, Yu.V. and Filinovskii, V.Yu., *The Rotating Disk Electrode*, Consultants Bureau, N.Y., 1976.]
 24. Du, C., Tan, Q., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 171–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
 25. Jia, Z., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Ring-Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 199–229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
 26. Xing, W., Yin, M., Lv, Q., Hu, Y., Liu, C., and Zhang, J., Oxygen solubility, diffusion coefficient, and solution viscosity, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X>

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

© 2023 г. Д. В. Колосницын^а, *, Д. А. Осипова^а, Е. В. Кузьмина^а,
Е. В. Карасева^а, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: dkolosnitsyn@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 19.12.2022 г.

В работе рассмотрена возможность анализа спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с использованием функции распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times – DRT). Выполнен сопоставительный анализ спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек, полученных при длительном хранении при постоянной температуре и при различных температурах, методом эквивалентных электрических схем и с помощью функции распределения времен релаксации. Показано, что при анализе импедансов литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации можно оценить количество слоев в поверхностной пленке на литиевом электроде и оценить их физические параметры – сопротивление и емкость. Установлено, что при длительной выдержке литий-литиевых ячеек при температуре 30°C количество слоев в поверхностной пленке и ее сопротивление уменьшаются. С повышением температуры происходит дифференциация физических свойств слоев поверхностной пленки и уменьшение ее общего сопротивления. Анализ спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации является более информативным по сравнению с методом эквивалентных электрических схем.

Ключевые слова: литиевый электрод, SEI, импеданс, функция распределения времен релаксации, DRT
DOI: 10.31857/S042485702307006X, **EDN:** TXHBEU

ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий обладает высокой удельной емкостью (3.88 А ч/г [1]), наиболее отрицательным электродным потенциалом (–3.059 В [2]) и поэтому является привлекательным активным материалом для отрицательных электродов энергоемких электрохимических накопителей электрической энергии. Применение металлического лития в качестве активного материала отрицательных электродов вторичных источников тока осложнено его высокой химической активностью по отношению к компонентам электролитных систем и склонностью к диспергированию при катодном осаждении.

Электрохимическое поведение литиевого электрода определяется свойствами поверхностных пленок, получивших название твердый межфазный электролит (solid electrolyte interface (SEI)), образующихся на металлическом литии при его химическом взаимодействии с компонентами атмосферы (O₂, N₂, CO₂, H₂O) и электролит-

ных систем (растворителями, анионами фоновых солей, специальными добавками) [3]. Строение и свойства межфазных электролитных пленок определяются условиями их образования. Именно от свойств межфазных пленок зависит электрохимическое поведение литиевых электродов, в том числе и при длительном катодно-анодном циклировании. Обычно межфазные пленки имеют сложную структуру, отображающую историю их возникновения [4].

Одним из наиболее удобных методов исследования строения и свойств поверхностных пленок на литиевом электроде является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Однако интерпретация данных СЭИ, а именно разделение электрохимического импеданса на составляющие и отнесение этих составляющих к конкретным компонентам электрохимических систем (электродам, пассивным слоям на электродах, электролиту и др.), является сложной и неоднозначной задачей.

Для анализа спектров электрохимического импеданса наиболее часто используют эквивалентные электрические схемы (ЭЭС), которые составляют либо исходя из представлений о компонентах электрохимических ячеек и их свойствах, либо исходя из формы годографа импеданса. Затем с помощью нелинейного метода наименьших квадратов (НМК) вычисляют параметры ЭЭС, обеспечивающие максимальное совпадение рассчитанного годографа ЭЭС и годографа импеданса, полученного экспериментально. Недостатком такого подхода является то, что один и тот же импедансный спектр может соответствовать нескольким ЭЭС, и однозначная интерпретация экспериментальных данных становится невозможной [5–7].

Для интерпретации спектров электрохимического импеданса предложены эквивалентные схемы, включающие самые разнообразные элементы [8]. Так, например, для исследования многослойной структуры поверхностных пленок, образующихся на металлическом литиевом электроде в электролитных системах различного состава, было предложено использовать эквивалентные схемы, состоящие из нескольких (2, 3, 4, 5 и 6) последовательно соединенных RC-цепей (одна из которых содержит элемент Варбурга) [4], каждая из которых моделирует импеданс одного из слоев поверхностной пленки на электроде. Авторы оценили точность аппроксимации экспериментального импеданса с помощью ЭЭС с разным количеством RC-цепей и установили, что при увеличении количества RC-цепей с 2 до 5 точность аппроксимации импеданса увеличивалась, а с увеличением количества цепей с 5 до 6 значительного увеличения точности не наблюдалось. Подобная закономерность наблюдалась для всех исследуемых в работе электролитных систем.

Все больший интерес в последнее время для интерпретации данных, полученных с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, вызывает применение метода распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times – DRT). Функции DRT используют при исследовании процессов осаждения лития [9], электрохимических свойств анодов [10] и катодов [11] литий-ионных аккумуляторов [12], топливных ячеек [12], твердооксидных топливных элементов [13, 14].

Функция распределения времен релаксации (или DRT спектр, как часто упоминается в англоязычных статьях), вычисленная из экспериментального импедансного спектра, несет в себе информацию о количестве элементов электрохимических систем, проявляющихся в импедансном спектре, и их характеристиках [15, 16].

Импеданс системы $Z(\omega)$ связан с функцией распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ следующим уравнением [17]:

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (1)$$

где $Z(\omega)$ – импеданс, R_0 – омическая (частотно независимая) часть импеданса, $Z_{\text{pol}}(\omega)$ – поляризационная (частотно зависимая) часть импеданса, ω – циклическая частота, R_{pol} – поляризационное сопротивление импеданса, $\gamma(\tau)$ – функция распределения времен релаксации, удовлетворяющая ограничениям неотрицательности и нормировки:

$$\gamma(\tau) \geq 0, \int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1. \quad (2)$$

В таком представлении импеданса ЭЭС может быть представлена как последовательность RC-цепочек (элементов Войта) с сопротивлением $R_{\text{pol}}\gamma(\tau)d\tau$, постоянной времени τ и емкостью $\tau/R_{\text{pol}}\gamma(\tau)d\tau$. В графическом виде функция распределения времен релаксации представляет собой кривую с несколькими пиками, распределенными по оси времени. Площадь под пиками определяет величину сопротивлений (уравнение (3)), а положение пиков – времена релаксации, из значений которых может быть рассчитана емкость (уравнение (4)):

$$R = \int_{-\tau_a}^{\tau_b} \gamma(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (3)$$

$$C = \frac{\tau}{R}, \quad (4)$$

где C – емкость, R – сопротивление, τ – постоянная времени.

Для вычисления этих параметров (сопротивлений и времен релаксации) функцию DRT либо разлагают на отдельные составляющие (пики) и производят интегрирование каждого пика по отдельности, либо осуществляют интегрирование в пределах минимумов функции DRT между пиками.

Поскольку интегрирование в уравнении (1) идет по линейному масштабу времени, а сетка времени, на которой определяют значение $\gamma(\tau)$, является эквидистантной в логарифмическом масштабе, для увеличения точности вычислений в работе [18] была предложена следующая замена:

$$\int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^s \gamma(e^s)}{1 + j\omega e^s} ds = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(s)}{1 + j\omega e^s} ds, \quad (5)$$

где $s = \ln \tau$ – новая переменная интегрирования, $G(s) = \tau\gamma(\tau) = e^s \gamma(e^s)$ – модифицированная функция распределения времен релаксации, завися-

щая от переменной s “линейного масштаба” [16, 19].

Данная замена используется достаточно часто и во многих работах, вместо функции распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ приводят функцию $G(s)$. Использование новой переменной интегрирования s вместо τ позволяет увеличить точность численного интегрирования.

Поскольку любая электрохимическая система может быть представлена как совокупность элементов, включающих двойной электрический слой (ДЭС) – емкостью C_i и сопротивлением R_i [20], построив из импедансного спектра исследуемой системы функцию DRT, мы можем определить количество этих элементов и их параметры.

При использовании метода DRT не требуется делать никаких априорных предположений об исследуемой электрохимической системе, как в случае применения моделей эквивалентных схем. В отличие от классического анализа годографа импеданса эквивалентная схема замещения может быть построена на основании вычисленной функции DRT.

Параметры ЭЭС из функции DRT можно вычислить двумя способами. В 1-м случае интегрирование каждого пика производится в пределах локальных минимумов справа и слева от интегрируемого пика, во 2-м случае исходная функция DRT разбивается на отдельные пики, а затем интегрируется каждый из пиков во всем диапазоне значений τ .

Понятно, что точность годографа импеданса, синтезируемого с помощью функции DRT, зависит от способа вычисления параметров спектра DRT и при разложении DRT спектра на отдельные пики она будет выше. Однако следует иметь в виду, что в некоторых случаях разложение DRT-спектра на отдельные пики бывает затруднено. Обычно при разложении сложных полос на отдельные пики считается, что каждый пик можно описать гауссовой функцией, однако в случае DRT-спектров реальных систем это не всегда так. Пики на DRT-спектрах могут быть образованы наложением двух или более пиков с близкими параметрами (τ), либо могут быть несимметричными, либо вообще не описываться гауссовой функцией (что может быть вызвано как физикой процесса, так и погрешностями при проведении эксперимента и погрешностями при вычислении функции DRT).

Хотя использование функций DRT позволяет определить количество элементов электрохимических систем и рассчитать их характеристики, актуальной задачей является идентификация каждого из них. Для того чтобы определить природу того или иного элемента электрохимической системы, предложено использовать различные подходы – исследование импеданса полуячеек

для разделения процессов на аноде и катоде [21], исследование влияния на импеданс температуры [22], величины поляризации [23], процессов старения [10], параметров ячеек (толщины электродов, состава активной массы и т.д.) [22].

Целью данной работы являлось оценка информативности анализа электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации (функции DRT) и исследование строения и свойств пассивных пленок, образующихся на литиевом электроде в 1 М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат : этиленкарбонат в объемном соотношении (1 : 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение закономерностей изменения импедансных спектров симметричных литий-литиевых ячеек проводили в герметичных двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Рабочий и вспомогательный электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd). Площади рабочего и вспомогательного электродов были равны и составляли 5 см².

В качестве сепаратора использовали комбинацию из двух слоев сепарационного материала Celgard®3501 (пористость 55%). Общая толщина слоя сепараторов составляла 50 мкм. В качестве электролита применяли 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат : этиленкарбонат (1 : 1 об.). Содержание воды в электролитном растворе, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью автоматического титратора Titroline®7500 KF trace (SI Analytics), не превышало 30 ppm. Во всех экспериментах объем электролита в ячейках был одинаков и составлял 0.01 мл/см².

Для оценки воспроизводимости результатов исследований проводили 3–4 параллельных эксперимента. Разброс результатов, как правило, не превышал $\pm 10\%$.

Все операции по изготовлению литиевых электродов, приготовлению электролита и сборке электрохимических ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха. Содержание влаги в атмосфере бокса не превышало ~ 80 – 100 ppm.

Измерение импеданса проводили с помощью потенциостата-гальваностата BioLogic SP-200 с функцией измерения импеданса. Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 1 МГц до 100 мГц с накладываемым токовым возмущением 0.5 мА с разрешением 12 точек на декаду.

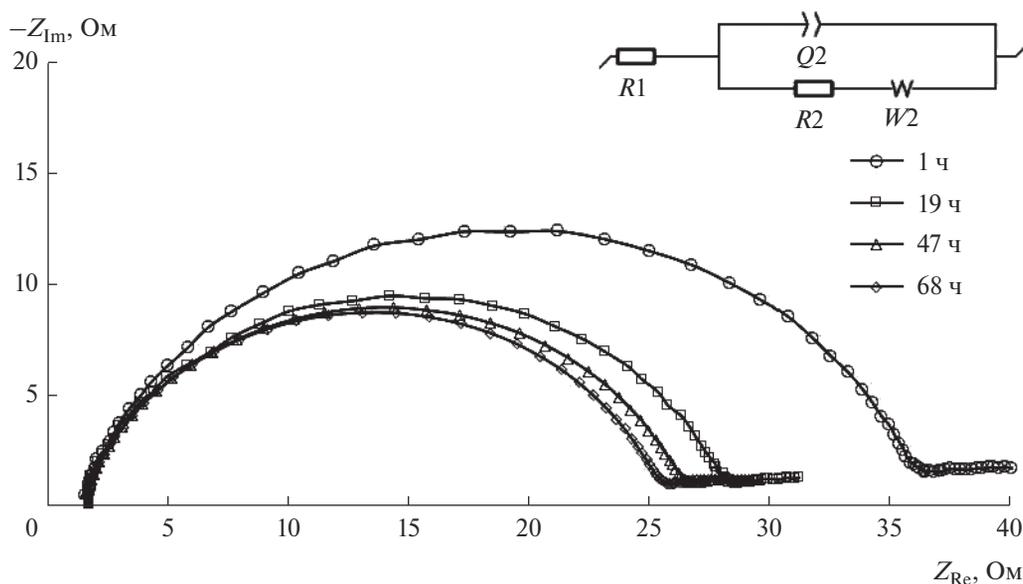


Рис. 1. Изменение годографов импеданса симметричной литий-литиевой ячейки в процессе хранения при 30°C.

Параметры ЭЭС вычисляли с помощью ПО EC-Lab v.11.43, метод подгонки параметров – Simplex, количество итераций – 5000.

Вычисление функции DRT проводили с помощью программы DRTTools [24]. Параметры ЭЭС вычисляли из полученной функции DRT с помощью программы DRTAnalyzer [25] собственной разработки. Разработанная программа позволяет рассчитывать площадь пиков (сопротивления элементов) и постоянные времени как по разложенной на составляющие DRT спектров, так и по самой функции DRT. В программе предусмотрен экспорт ЭЭС в ПО EC-Lab для дальнейшего моделирования импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования изменения спектров электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек в процессе хранения

Поскольку литиевый электрод обладает высокой химической активностью, при контакте с электролитом на его поверхности неизбежно происходит формирование пассивных слоев, состоящих из продуктов взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы. Первоначально в реакции вступают наиболее активные вещества, а затем, по мере их расходования в приэлектродном слое литиевого электрода – менее реакционноспособные соединения.

Процессы, происходящие на поверхности литиевых электродов при длительном контакте с

электролитом, хорошо проявляются в спектрах электрохимического импеданса (рис. 1).

Годографы импедансов литий-литиевых ячеек представляют собой деформированные симметричные полуокружности с центром, расположенным ниже оси абсцисс, и линейной частью в области низких частот (рис. 1). Деформированная полуокружность годографов импеданса указывает на то, что либо поверхность электрода не идеальна, либо существует энергетический барьер при переносе заряда или массы, либо существует неомогенный слой конечной толщины, элементарный объем которого имеет конечную проводимость [8]. Для моделирования подобного импеданса обычно используют элемент постоянной фазы (CPE), параметры которого могут быть рассчитаны по формуле:

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1} (j\omega)^{-n}, \quad (6)$$

где A – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный показатель, фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

В процессе хранения литий-литиевых ячеек происходит уменьшение диаметра полуокружности и длины линейной части годографа импеданса. Наиболее существенные изменения годографов импеданса происходят в первые 20–30 ч после сборки ячеек. После 60–70 ч хранения литий-литиевых ячеек годографы их импеданса практически не изменяются. Полученные годографы импеданса наилучшим образом описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 1, где $R1$ – омическое сопротивление, складывающееся из сопротивления электролита и сопротивления корпуса ячейки, $R2$ – сопротивление SEI,

$Q2$ – элемент постоянной фазы, $W2$ – элемент Варбурга. Рассчитанные методом НМНК параметры эквивалентных схем спектров импеданса суммированы в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, омическое сопротивление ($R1$) при хранении литий-литиевых ячеек не изменялось, сопротивление ($R2$), которое мы относим к сопротивлению плотных слоев SEI, нелинейно уменьшалось и стабилизировалось примерно через 70 ч. Значение экспоненциального показателя n элемента постоянной фазы практически не изменяется, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии существенных изменений на поверхности металлического лития в процессе хранения литий-литиевых ячеек. Поскольку значение n близко к единице, фактор пропорциональности элемента постоянной фазы (A) приобретает физический смысл емкости [12]. Его значение в процессе хранения литий-литиевых ячеек изменяется почти на 30%, что может быть обусловлено изменением толщины SEI. Элемент Варбурга, который использовался для моделирования линейной части импеданса в области низких частот, уменьшается в течение первых 19 ч хранения литий-литиевых ячеек на ~35%. Следует отметить, что линейная часть годографа импеданса практически параллельна оси абсцисс, однако согласно классической модели полубесконечной диффузии, которая описывается элементом Варбурга, линейная часть годографа импеданса должна отображаться прямой под углом в 45° к оси ординат. Возможно, эта часть годографа импеданса соответствует сопротивлению рыхлых слоев SEI, примыкающих к сепаратору. Использование конечного элемента Варбурга и элемента Геришера также не приводит к удовлетворительному моделированию линейной части годографа импеданса в данном случае.

Согласно существующим представлениям, пленки, образующиеся на поверхности литиевого электрода при контакте с электролитным раствором, имеют сложную структуру, представляющую собой совокупность слоев из продуктов взаимодействия электролита с литием, различающихся своим составом и строением. Возможная структурная схема поверхностной пленки на литиевом электроде и соответствующая ЭЭС приведены на рис. 3. Вследствие различия в активностях ионов лития в различных слоях поверхностной пленки на границах слоев возникают двойные электрические слои, которые могут быть описаны RC-цепочками (элементами Войта).

По полученным во время хранения симметричных литий-литиевых ячеек спектрам электрохимического импеданса были построены функции распределения времен релаксации (рис. 4) и вычислены параметры наблюдаемых пиков (табл. 2) интегрированием каждого пика в преде-

Таблица 1. Изменение параметров компонентов ЭЭС симметричной литий-литиевой ячейки в процессе хранения при 30°C

Параметр ЭЭС	Время хранения, ч			
	1	19	47	68
$R1$, Ом	1.5	1.4	1.5	1.5
$R2$, Ом	34.7	26.7	25.0	24.1
A , $\times 10^{-6}$, $\Phi \text{ c}^{(n-1)}$	24.1	32.4	30.2	26.0
n	0.83	0.82	0.82	0.84
$W2$, Ом $\text{c}^{-1/2}$	3.5	2.3	2.3	2.4

лах локальных минимумов справа и слева от интегрируемого пика.

На функциях DRT-спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек в зависимости от времени хранения (рис. 4) наблюдается от 9 до 5 пиков с временами релаксаций от 10^{-5} с до нескольких секунд. Каждый из пиков хорошо различим, за исключением пика со временем релаксации в диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} с, который, по всей видимости, является суперпозицией 2 или более пиков. Присутствие на DRT-спектрах нескольких пиков подтверждает сложность строения пассивного слоя, образующегося на поверхности металлического литиевого электрода при взаимодействии с атмосферой и компонентами электролитной системы. Четкое разделение пиков на кривых DRT свидетельствует о том, что все границы межфазных слоев в поверхностной пленке на литиевом электроде имеют достаточно

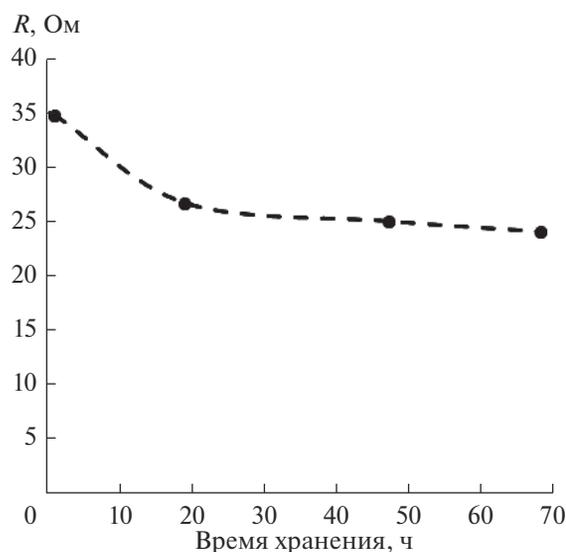


Рис. 2. Изменение сопротивления SEI симметричной литий-литиевой ячейки в процессе хранения при 30°C .

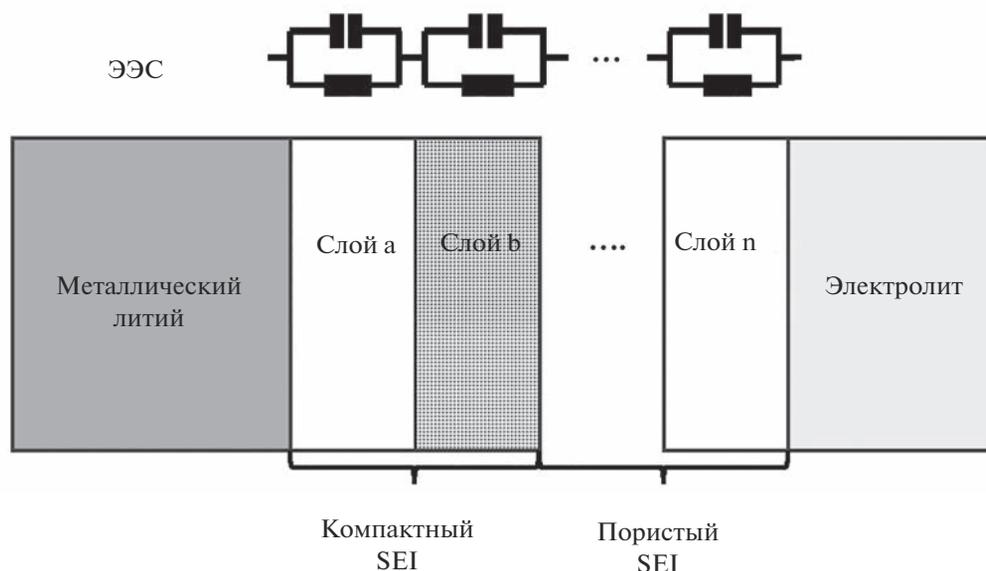


Рис. 3. Предполагаемая структурная схема поверхностной пленки (SEI) на литиевом электроде и предлагаемая ЭЭС.

различающиеся физические характеристики — емкость и сопротивление.

При хранении количество пиков на функциях DRT и их площади уменьшаются, за исключением пика с самым малым временем релаксации (рис. 4). Уменьшение количества пиков и изменение их параметров может быть следствием изменения свойств и строения поверхностных пленок в процессе выдержки в электролитном растворе при хранении.

Пики в DRT-спектрах в зависимости от времен релаксации можно разделить на три группы с малыми ($\tau \approx 10^{-5}$ – 10^{-4} с), средними ($\tau \approx 10^{-3}$ – 10^{-2} с) и большими ($\tau \approx 10^{-1}$ – 10^0 с) временами релаксации.

В процессе хранения литий-литиевых ячеек пик с самым маленьким временем релаксации ($\tau \approx 1.5 \times 10^{-5}$ – 1.9×10^{-5} с) изменяется слабо, пик со временем релаксации в диапазоне от 6.4×10^{-5} до 9.1×10^{-5} с уширяется, а с временем релаксации 2.2×10^{-4} с — исчезает.

Группу пиков с малыми временами релаксации можно отнести к слоям SEI, примыкающим к поверхности литиевого электрода. Пик с самым малым временем релаксации ($\tau = 1.5 \times 10^{-5}$ с), возможно, соответствует процессу переноса заряда между металлическим литием и граничащим с ним слоем SEI. Пики со средними временами релаксации, вероятно, относятся ко внутренним слоям SEI, а с временами релаксации порядка нескольких секунд и десятых долей секунд — к внешним слоям SEI, граничащим с сепаратором.

Наибольший вклад (>70%) в общее сопротивление SEI вносят элементы (RC-цепочки) с вре-

менами релаксации 10^{-5} – 10^{-4} с (табл. 2, рис. 5). Изменение сопротивления (как суммарного, так и каждого структурного элемента SEI) может быть вызвано тем, что в процессе хранения поверхностные пленки на литиевом электроде претерпевают изменения — происходят изменения их состава и свойств в результате химических и физико-химических процессов, приводящие в конечном итоге к изменению их проводимости.

Для оценки качества аппроксимации экспериментального импеданса с помощью ЭЭС, параметры которой были определены, используя НМНК, и с помощью ЭЭС, параметры которой были рассчитаны из функции DRT, были симулированы годографы импеданса.

Результаты моделирования годографов импеданса с помощью ЭЭС, параметры которых были вычислены из DRT-спектров, и с помощью ЭЭС, параметры которой были определены с помощью НМНК, представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, полуокружность на годографе импеданса аппроксимируется примерно с одинаковой погрешностью в случаях, когда параметры ЭЭС были вычислены с помощью НМНК и из функции DRT путем интегрирования отдельных пиков. В случае, когда параметры ЭЭС были вычислены путем интегрирования пиков в пределах локальных минимумов, качество аппроксимации полуокружности на годографе импеданса хуже.

В линейной части годографа импеданса в низкочастотной области наблюдаются существенные различия в точности аппроксимации. При использовании ЭЭС, параметры которых были рассчитаны из функции DRT (независимо от способа

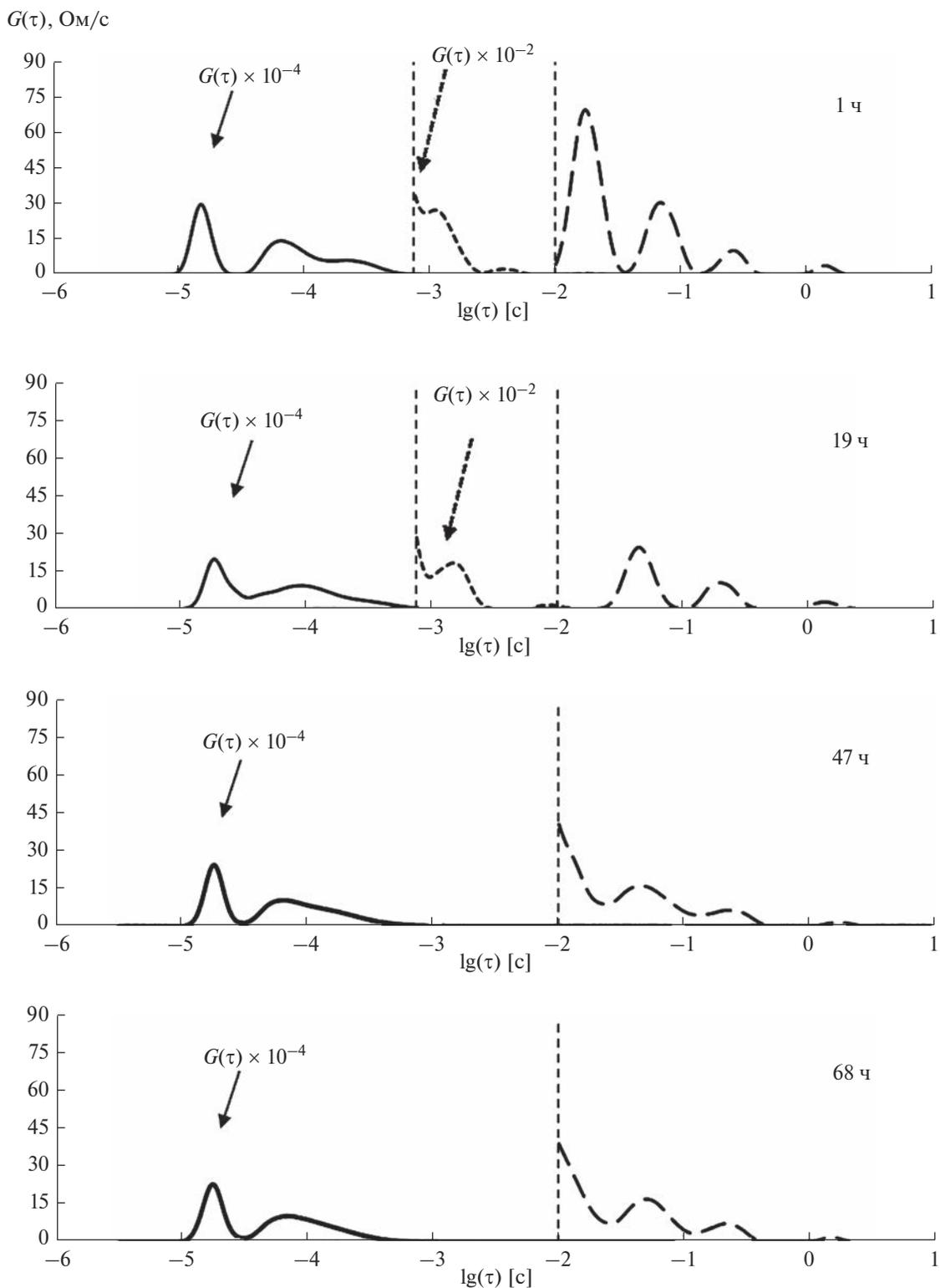


Рис. 4. Изменение функций DRT импеданса симметричной литий-литиевой ячейки (в различных масштабах) в процессе хранения при 30°C. Время хранения электрохимических ячеек указано на графиках.

вычисления параметров ЭЭС из DRT), экспериментальный и модельный годографы достаточно хорошо совпадают, в отличие от годографа, кото-

рый был рассчитан по схеме с параметрами, вычисленными с помощью НМНК. При использовании ЭЭС с другой топологией и подбором ее

Таблица 2. Сопротивления электролита и параметры компонентов SEI на литиевом электроде при различных временах хранения литий-литиевых ячеек (30°C), рассчитанные из функций DRГ

Время хранения, ч													Отнесение пиков	
1			19			47			68			C, Ф		
τ , с	R, Ом	C, Ф	τ , с	R, Ом	C, Ф	τ , с	R, Ом	C, Ф	τ , с	R, Ом	C, Ф			
Омическое сопротивление														
	1.7			1.7			1.7			1.7		1.7		
Параметры слоев SEI														
1.5×10^{-5}	2.1	7.3×10^{-6}	1.9×10^{-5}	2.2	8.5×10^{-6}	1.8×10^{-5}	1.9	9.4×10^{-6}	1.8×10^{-5}	2.0	8.8×10^{-6}	2.0	8.8×10^{-6}	Сопrotивление переноса заряда
6.4×10^{-5}	12.2	5.3×10^{-6}	9.1×10^{-5}	21.9	4.1×10^{-6}	6.5×10^{-5}	23.1	2.8×10^{-6}	7.0×10^{-5}	22.2	3.2×10^{-6}	22.2	3.2×10^{-6}	Слой SEI, примыкающие к литиевому электроду
2.2×10^{-4}	17.2	1.3×10^{-5}												
1.1×10^{-3}	2.2	5.1×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.9	7.9×10^{-4}									
3.9×10^{-3}	0.7	5.8×10^{-3}	8.7×10^{-3}	0.7	1.3×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1.1	4.3×10^{-2}	5.1×10^{-2}	1.0	5.2×10^{-2}	1.0	5.2×10^{-2}	Внутренние слои SEI
1.7×10^{-2}	0.8	2.1×10^{-2}												
7.0×10^{-2}	1.5	4.7×10^{-2}												
	34.6			25.2			24.2			23.2				Общее сопротивление плотных слоев SEI
0.26	1.5	0.17	0.19	1.4	0.14	0.22	1.4	0.16	0.21	1.3	0.16	1.3	0.16	Внешние рыхлые слои SEI, примыкающие к сепаратору
1.39	2.8	0.50	1.31	2.0	0.67	1.70	1.7	0.99	1.49	1.7	0.88	1.7	0.88	Общее сопротивление рыхлых слоев SEI
	4.3			3.4			3.1			3.0				Общее сопротивление SEI
	38.9			28.6			27.3			26.2				Общее сопротивление SEI

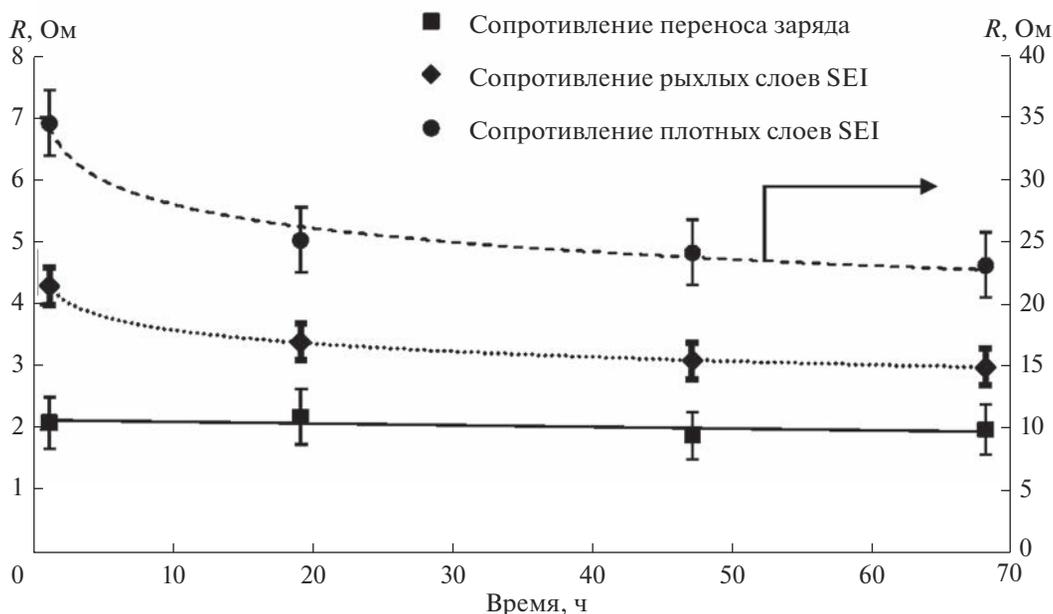


Рис. 5. Изменение сопротивлений компонентов SEI в процессе хранения литий-литиевых электрохимических ячеек при 30°C.

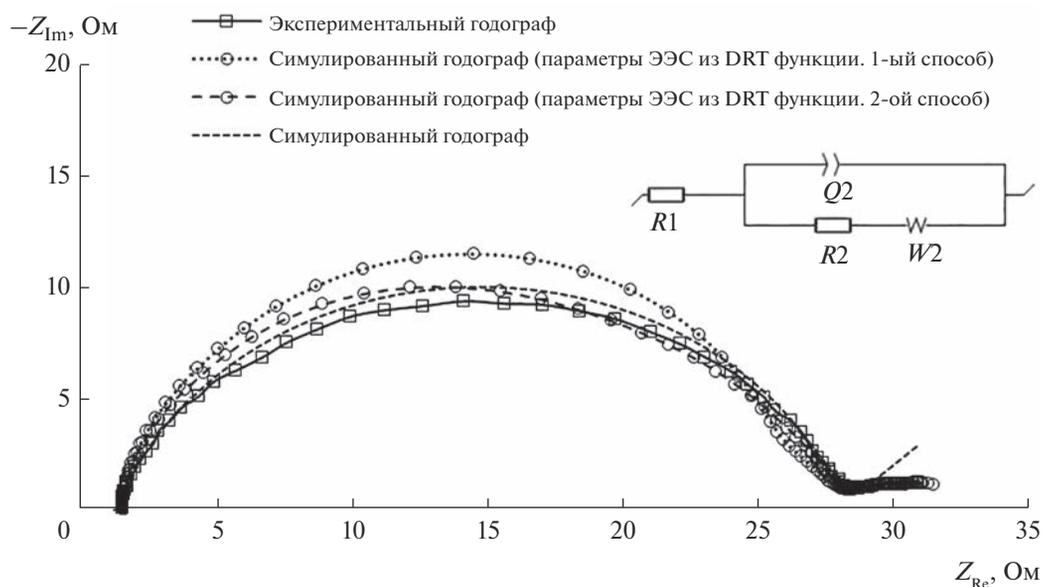


Рис. 6. Экспериментальный и симулированный годографы импеданса симметричной литий-литиевой ячейки. Температура равна 30°C.

параметров с помощью НМНК, например, с ЭЭС, содержащей 2 RC или 2 RQ цепочки, качество фитинга ухудшалось.

Влияние температуры на спектры электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек

Для идентификации отдельных слоев SEI, проявляющихся в спектрах DRT, нами было изучено влияние температуры на спектры электро-

химического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек.

Как видно из полученных годографов импедансов (рис. 7), с увеличением температуры происходит уменьшение диаметра полуокружности и уменьшение длины линейной части годографа импеданса. При увеличении температуры с 30 до 60°C омическое сопротивление (R_1) (табл. 3) уменьшается на ~30%, сопротивление SEI (R_2) – в 10 раз, а значение элемента Варбурга – в 5 раз. Экспоненциальный показатель и фактор пропор-

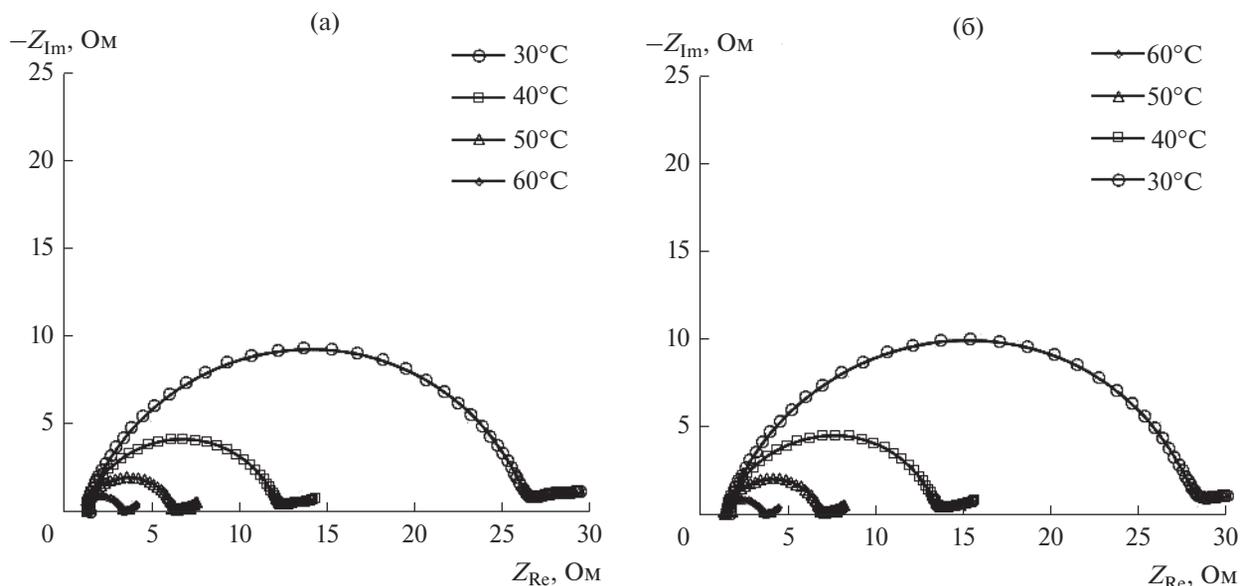


Рис. 7. Изменение годографов импеданса симметричной литий-литиевой ячейки в зависимости от температуры.

циональности элемента постоянной фазы изменяются незначительно.

По полученным при различных температурах спектрам электрохимического импеданса мы также построили функции DRT (рис. 8) и вычислили параметры пиков (табл. 4).

На функциях DRT-спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с ростом температуры (рис. 8) наблюдается увеличение количества пиков и уменьшение их площадей. Пик с самым малым временем релаксации с повышением температуры практически не изменяется, что подтверждает гипотезу о соответствии данного пика процессу переноса электрона между металлическим литием и граничащим слоем SEI.

Увеличение количества пиков на функциях DRT и изменение их параметров, по всей видимости, связано с тем, что свойства отдельных слоев SEI с увеличением температуры изменяются в различной степени.

Как видно из рис. 9, практически все температурные зависимости сопротивлений компонентов электрохимической ячейки, за исключением температурной зависимости рыхлых слоев SEI, спрямляются в аррениусовских координатах. Значения энергий активации компонентов (слоев) SEI (табл. 5), вычисленные из параметров, полученных из функций DRT, и параметров ЭЭС, хорошо совпадают между собой и характерны для энергий активации твердых электролитов.

Таблица 3. Влияние температуры на параметры компонентов ЭЭС симметричных литий-литиевых ячеек

Параметр ЭЭС	Температура, °С						
	увеличение температуры				уменьшение температуры		
	30	40	50	60	50	40	30
$R1, \text{ Ом}$	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2	1.3	1.5
$R2, \text{ Ом}$	25.0	11.2	5.3	2.4	5.7	12.3	27.0
$A, \times 10^{-6}, \Phi \text{ с}^{(n-1)}$	21.7	23.5	21.6	23.9	26.7	24.0	23.4
n	0.85	0.86	0.88	0.90	0.87	0.86	0.85
$W, \text{ Ом с}^{-1/2}$	2.2	1.4	0.9	0.6	0.9	1.4	2.3

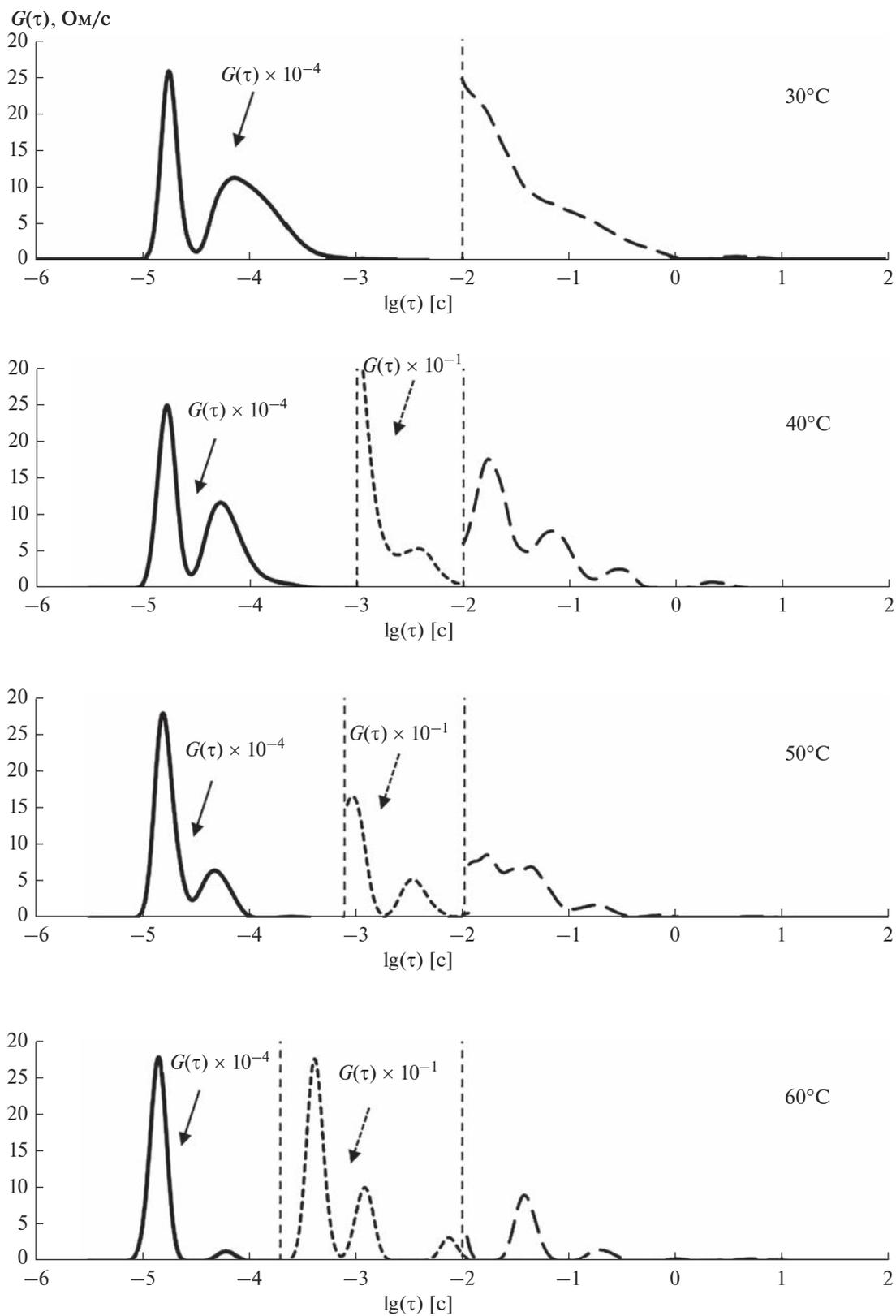


Рис. 8. Изменение функций DRT импеданса симметричной литий-литиевой ячейки в зависимости от температуры в различных масштабах. Температура указана на графиках.

Таблица 4. Влияние температуры на параметры слоев пассивной пленки на литиевом электроде

Температура, °С												Отнесение пиков
30			40			50			60			
τ, c	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$	τ, c	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$	τ, c	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$	τ, c	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$	
Омическое сопротивление												
	1.7			1.5			1.4			1.3		
Параметры слоев SEI												
1.8×10^{-5}	2.1	8.4×10^{-6}	1.7×10^{-5}	2.1	8.1×10^{-6}	1.5×10^{-5}	2.3	6.7×10^{-6}	1.5×10^{-5}	1.8	8.1×10^{-6}	Слой SEI, прилегающие к литиевому электроду
7.4×10^{-5}	25.6	2.9×10^{-6}	5.4×10^{-5}	8.4	6.5×10^{-6}	4.6×10^{-5}	2.5	1.9×10^{-5}	6.3×10^{-5}	0.4	1.5×10^{-4}	
			7.2×10^{-4}	0.4	2.1×10^{-3}	2.4×10^{-4}	0.3	8.2×10^{-4}	4.1×10^{-4}	0.1	7.9×10^{-3}	
			3.7×10^{-3}	0.2	1.9×10^{-2}	3.7×10^{-3}	0.1	2.4×10^{-2}	1.2×10^{-3}	0.1	2.0×10^{-2}	Внутренние слои SEI
			1.7×10^{-2}	0.3	5.4×10^{-2}	1.6×10^{-2}	0.1	1.5×10^{-1}	7.5×10^{-3}	0.1	6.9×10^{-2}	
			$6.7 \cdot 10^{-2}$	0.6	1.2×10^{-1}	2.9×10^{-2}	0.1	4.3×10^{-1}	3.8×10^{-2}	0.2	1.9×10^{-1}	
	27.7			12.0			5.7			2.7		Общее сопротивление плотных слоев SEI
			0.29	0.6	0.50	0.17	0.3	0.5	0.19	0.2	0.94	Внешние рыхлые слои SEI, прилегающие к сепаратору
3.86	2.7	1.4	2.14	1.5	1.4	5.79	2.1	2.8	4.82	1.5	3.19	
	2.7			2.1			2.6			1.9		
	30.4			14.1			8.3			4.6		Общее сопротивление слоев SEI

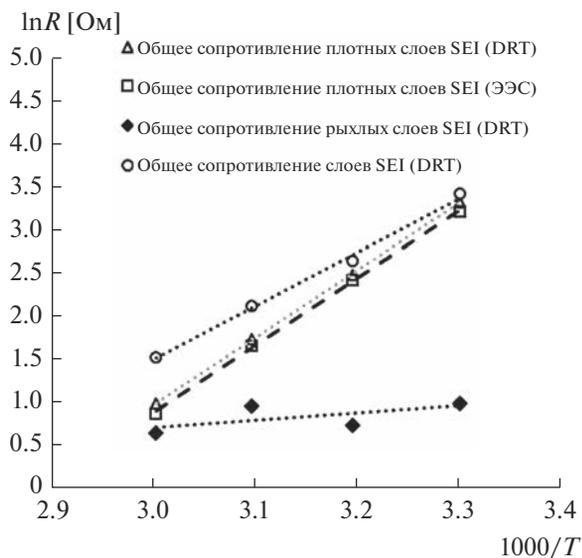


Рис. 9. Температурные зависимости сопротивлений компонентов пассивной пленки, вычисленные из функций DRT и ЭЭС, в координатах уравнения Арениуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ спектров электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации. Показано, что функция DRT импеданса литий-литиевых ячеек имеет сложную форму. При хранении литий-литиевых ячеек при постоянной температуре количество пиков на функции DRT и их суммарная площадь уменьшается. С увеличением температуры форма функций DRT становится более сложной, количество

пиков увеличивается, но их суммарная площадь уменьшается.

Предполагается, что сложная форма функции DRT обусловлена многослойным строением SEI, а уменьшение количества пиков и их суммарной площади при хранении литий-литиевых ячеек при постоянной температуре является следствием выравнивания физических параметров слоев пленки и уменьшения ее сопротивления. Увеличение количества пиков на кривых DRT и уменьшение их площади указывает на дифференциацию физических свойств слоев поверхностной пленки и уменьшение ее сопротивления с увеличением температуры.

В отличие от классического метода анализа импеданса литий-литиевых ячеек, основанного на его моделировании с помощью эквивалентных электрических схем и позволяющего оценивать физические свойства поверхностных пленок лишь в целом, использование функций DRT позволяет более подробно судить о строении поверхностных пленок и оценивать свойства их отдельных слоев.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 “Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии” и по теме № 12111900148-3 “Экспериментальные и теоретические исследования энергоемких электродных и электролитных материалов для электрохимических накопителей энергии”.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия”.

Таблица 5. Энергии активации электропроводности электролита и компонентов поверхностной пленки на литиевом электроде

Компоненты электрохимической системы	$E_{акт}$, кДж/моль	Примечание	R
Общее сопротивление рыхлых слоев SEI	7.0		0.4096
Общее сопротивление плотных слоев SEI	64.9	Сопротивление рассчитано из параметров спектра DRT	0.9999
Общее сопротивление SEI	52.0		0.9965
Общее сопротивление плотных слоев SEI (R_2)	65.2	Сопротивление рассчитано из ЭЭС, представленной на рис. 1	0.9992

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остроушко, Ю.И., Бичухин, П.И., Алексеева, В.В. и др. *Литий, его химия и технология*, М.: Атомиздат, 1960. С. 81. [Ostroushko, Yu.I., Bichuhin, P.I., Alekseeva, V.V., and others, *Lithium, its chemistry and technology* (in Russian), Moscow: Atomizdat, 1960, 81 p.]
2. Huston, R. and Butler, J.N., The Standard Potential of the Lithium Electrode in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, no. 12, p. 4263.
3. Aurbach, D., Daroux, M., McDougall, G., and Yeager, E.B., Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 358, p. 63.
4. Zaban, A., Zinigrad, E., and Aurbach, D., Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. 4. A General Simple Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 3089.
5. Иванищев, А.В., Чуриков, А.В., Иванищева, И.А. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 553.
6. Чуриков, А.В., Придатко, К.И., Иванищев, А.В. Спектроскопия импеданса пленочных литий-оловянных электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 594.
7. Букун, Н.Г., Укше, А.Е. Импеданс твердоэлектродных систем (обзор). *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 13.
8. Стойнов, З.Б., Графов, Б.М., Савова-Стойнова, Б., Елкин, В.В. *Электрохимический импеданс*, М.: Наука, 1991. 336 с. [Stojnov, Z.B., Grafov, B.M., Savova-Stojnova, B., and Elkin, V.V., *Electrochemical impedance* (in Russian), Moscow: Science, 1991, 336p.]
9. Chen, X., Li, L., Liu, M., Huang, T., and Yu, A., Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times, *J. Power Sources*, 2021, vol. 496, 229867.
10. Espinosa-Villatoro, E., Weker, J.N., Ko, J.S., and Quiroga-González, E., Tracking the evolution of processes occurring in silicon anodes in lithium ion batteries by 3D visualization of relaxation times, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 892, 115309.
11. Harms, N., Heins, T.P., and Schröder, U., Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium-Ion Cathodes and in situ Monitoring of the Charging Process, *Energy Technology*, 2016, vol. 4, p. 1514.
12. Ivers-Tiffée, E. and Weber, A., Evaluation of electrochemical impedance spectra for the distribution of relaxation times, *J. Ceram. Soc. of Japan*, 2017, vol. 125 (4), p. 193.
13. Осинкин, Д.А., Журавлев, В.Д. Никель-керамические электроды с повышенным содержанием никеля для электрохимических устройств на твердых электролитах. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. № 2. С. 298.
14. Dierickx, S., Mundloch, T., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E., Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes, *J. Power Sources*, 2019, vol. 415, p. 69.
15. Qu, H., Zhang, X., Ji, W., Zheng, D., Zhang, X., and Ji, W., Impedance investigation of the high temperature performance of the solid-electrolyte-interface of a wide temperature electrolyte, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2022, vol. 608, p. 3079.
16. Гаврилюк, А.Л., Осинкин, Д.А., Бронин, Д.И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 651.
17. Schichlein, H., Muller, A.C., Voigts, M., Krugel, A., and Ivers-Tiffée, E., Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2002, vol. 32, p. 875.
18. Macutkevic, J., Banys, J., and Matulis, A., Determination of the Distribution of the Relaxation Times from Dielectric Spectra, *Nonlinear Analysis: Modelling and Control*, 2004, vol. 9, p. 75.
19. Fuoss, R.M. and Kirkwood, J.D., Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, vol. 63, p. 385.
20. Прилежаева, И.Н., Соловьев, Н.П., Храмушин, Н.И. Способ преобразования спектров импеданса для определения механизма электрохимической реакции. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1425.
21. Shafiei Sabetac, P. and Sauer, D.U., Separation of predominant processes in electrochemical impedance spectra of lithium-ion batteries with nickel-manganese-cobalt cathodes, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 121.
22. Illig, J., Ender, M., Chrobak, T., Schmidt, J. P., Klotz, D., and Ivers-Tiffée, E., Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159(7), p. A952.
23. Kube, A., Strunz, W., Wagner, N., and Friedrich, K.A., Evaluation of electrochemical impedance spectra of batteries (Li-air/Zn-air) for aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 396, 139261.
24. Wan, T.H., Saccoccio, M., Chen, C., and Ciucci, F., Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 184, p. 483.
25. Свид. 2022665869 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "EiChemLab, DRT Analyzer" / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 23.08.2022, Реестр программ для ЭВМ. 1 с. [2022665869 RF. "EiChemLab, DRT Analyzer" / D.V. Kolosnitsyn; UFRC RAS (RU). — published. 23.08.2022].

НОВОЕ ВЫСОКОТОЧНОЕ РОССИЙСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ SMARTSTAT®

© 2023 г. Е. А. Астафьев*

Компания *Electrochemical instruments*, Спортивный бульвар, 9, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: tdsipch@list.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

Ключевые слова: потенциостат, электрохимия, приборостроение

DOI: 10.31857/S0424857023070034, **EDN:** WYMVGX

В современных научных исследованиях, связанных с электрохимией, можно обнаружить две интересные тенденции. С одной стороны, есть специалисты и даже целые рабочие коллективы профессиональных электрохимиков, выполняющие весьма нетривиальные исследования, для осуществления которых от электрохимического научного оборудования – потенциостатов, требуются очень широкие возможности. Часто необходимо выполнение комплексных комбинаций различных рабочих режимов, следующих друг за другом.

Кроме того, для этой профессиональной среды все чаще становится необходимым исследование многоэлектродных систем, в том числе с одновременным измерением отдельных спектров импеданса катода и анода, например, химического источника тока. Помимо этого, часто возникают задачи, требующие регистрации сигналов от другого, неэлектрохимического оборудования, при их синхронизации во времени с данными для тока и потенциала. Все это требует от потенциостата наличия дополнительных высокоточных и быстродействующих каналов регистрации данных.

С другой стороны, в современном научном мире также можно наблюдать ситуацию, когда электрохимическими экспериментами начинают заниматься ученые, зачастую безусловно талантливые в своей области, но никогда не имевшие дела с электрохимическими измерениями. В этом случае от современного потенциостата, как основного инструмента в электрохимических исследованиях, требуется наличие удобного и понятного неспециалисту программного обеспечения, пригодного для быстрого старта. В аппаратурном же плане здесь требуется очень высокая устойчивость потенциостата, т.к. на первых порах экспериментатор может допускать ошибки, и прибор должен вытягивать эксперимент даже с ними.

Таким образом, рассмотрев даже весьма ограниченный набор аспектов современных электрохимических исследований, можно сделать вывод, что от современного потенциостата требуются не только весьма высокие характеристики и возможности, но и своеобразная эргономика.

Понимая эти и многие другие обстоятельства, учитывая собственный профессиональный опыт в проведении широкого класса электрохимических исследований, коллектив компании *Electrochemical Instruments* спроектировал новую линейку современных высококласных потенциостатов *SmartStat*. В качестве ориентиров на характеристики и возможности были выбраны топовые европейский бренды, так как более чем двадцатилетний опыт разработки электрохимического оборудования позволяет создавать серийные российские потенциостаты подобного уровня с приемлемой для отечественной науки стоимостью.

Линейка *SmartStat* изначально задумывалась со специализацией каждой проектируемой модели по классу исследуемых объектов. Например, мощный прибор *PS-250* позволяет работать с химическими источниками тока при токах до 25 А, а высокочастотный *PS-20* создавался для решения задач по ионике твердого тела и позволяет высококачественно измерять импеданс до 3 МГц. Для рутинной, но тонкой работы с большим количеством образцов, имеется четырехканальный потенциостат *PS-10-4* с выходным током 1 А на канал.

В то же время закладывалась и максимально широкая универсальность. Аппаратурно она выражается в том, что даже у младшей модели *PS-10* имеется 9 диапазонов тока, позволяющие ей измерять импеданс до 300 ГОм и обрабатывать токи в десятки микроампер с высокой точностью. Наиболее же совершенная модель *PS-50* реализует шестиелектродную схему подключения, имеющуюся до сих пор только у самых дорогих зарубежных приборов. 10 диапазонов тока, расширенный диа-

пазон потенциала 12 В, и все это в сочетании с новейшей прецизионной и быстродействующей системой сбора данных. Именно она позволила реализовать шестиэлектродную схему подключения, а также возможность подключения внешних приборов.

Следующим шагом в сторону универсальности является то, что любая модель SmartStat, включая многоканальный PS-10-4 и мощный PS-250, обеспечивает высокоточное измерение электрохимического импеданса до 50 кГц уже при амплитуде 1 мВ в базовой комплектации. Установка же модуля высокочастотного импеданса FRA, позволяет для некоторых моделей расширить верхний частотный предел до 1 МГц и выше. Та же система сбора данных дает возможность синхронной с током и потенциалом оцифровки внешних аналоговых сигналов, причем с реальным разрешением 20 бит, как и для основных сигналов тока и потенциала.

Каждый производитель потенциостатов закладывает в свои разработки свойственные только ему, сильные – зачастую инновационные, возможности, недоступные другим компаниям. Для SmartStat одной из таких – беспрецедентных в мировой практике – особенностей стало применение в качестве синтезатора развертки ультрасовременного цифро-аналогового преобразователя разрядностью 20 бит, что обеспечило на диапазоне потенциала 5 В шаг синтеза развертки на уровне 10 мкВ. В отличие от традиционных аналоговых модулей развертки, такое решение не ограничено снизу скоростями в несколько милливольт в секунду или даже их десятков.

Решение части поставленных выше задач отразилось также и на аналоговых узлах SmartStat – их новая идеология позволила достичь требуемого уровня устойчивости и низких шумов прибора. Все это положительно сказалось на качестве работы в самой требовательной к этим характеристикам области – в жидкостных трехэлектродных ячейках.

Отдельного внимания заслуживает новое программное обеспечение SmartSoft. Помимо продуманного современного интерфейса, сочетающего в себе простоту и понятность, именно оно дает пользователю широчайшие возможности для гибкой реализации самых сложных эксперимен-

тальных программ и методик, а также их комбинаций. Речь прежде всего идет о новом программаторе, позволяющем циклически повторять до 50 индивидуальных шагов. Можно выбрать несколько шагов, которые нужно отработать однократно, без заикливания для выполнения предобработки или формировки образца.

В сочетании с программатором работает новая мощнейшая, но предельно простая для пользователя функция множителей. Она позволяет через определенное число циклов программатора умножать на заданное значение выбранный параметр, например скорость развертки или зарядный ток. Девять критериев досрочного завершения эксперимента предлагают до шести вариантов индивидуальных действий при срабатывании любого из них, в том числе и переход к определенному шагу программатора. Также есть режим планировщика, позволяющий загрузить в прибор до 10 независимых программаторов или простых режимов работы.

В программное обеспечение SmartSoft зашито 32 вида базовых комбинаций осей диаграмм – для отображения постояннотоковых данных, импеданса, а также различных смешанных, например Мотта–Шоттки. В качестве первичной автоматической обработки данных предлагается настраиваемый расчет более 70 параметров по постоянному и переменному току, которые можно строить на гистограмме от номера цикла или шага. Все данные можно легко копировать и сохранять для стороннего использования.

Помимо прочего, потенциостаты SmartStat имеют энергонезависимую память, пользовательские настройки безопасности образца, функцию контроля обрыва цепи, а также возможность отключения всех профессиональных настроек начинающим ученым для максимально удобной работы.

Потенциостаты SmartStat разработаны и выпускаются в России, поэтому поставляются в кратчайшие сроки из наличия на складе. Обслуживанием приборов и консультированием по ним занимаются специалисты с ученой степенью по электрохимии, сами активно занимающиеся научной деятельностью и хорошо понимающие существующие экспериментальные проблемы и задачи.