

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-ВИСМУТ

И.В. Братков, Т.В. Ершова, А.В. Балмасов, М.Г. Донцов, Е.А. Рубцов, М.С. Казанцева

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: bratkov@isuct.ru

В данной работе исследовано влияние наночастиц оксида графена на процесс электроосаждения сплава олово – висмут. Оксид графена получен методом окисления природного графита в смеси концентрированной серной кислоты и перманганата калия. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученная суспензия наночастиц содержит только оксид графена, включений не окисленного графита не обнаружено. Установлено, что при введении наночастиц в кислый электролит электроосаждения сплава олово – висмут образуются устойчивые во времени растворы, при хранении которых в течение четырех месяцев выпадения осадков не наблюдалось. Отмечено протекание процесса восстановления поверхности оксида графена и его перехода в химически восстановленный графен. Восстановление, по всей вероятности, происходит за счет окисления олова до Sn^{4+} . В ходе исследования обнаружено, что добавка оксида графена приводит к сдвигу катодных потенциалов в отрицательную область во всем диапазоне плотностей тока. Присутствие наночастиц оказывает большее влияние на электровосстановление висмута, чем олова, что приводит к снижению содержания висмута в композиционном покрытии. Следует отметить, что добавка оксида графена способствует увеличению катодного выхода по току с 86 до 94%. Электронные снимки поверхности покрытий демонстрируют значительно меньший размер зерен композиционного покрытия, а также отсутствие крупных оловянных дендритов. Рентгеноструктурным методом установлено, что добавление оксида графена несколько способствовало росту зерен Sn вдоль плоскостей с низкой энергией и низким индексом, в то время как рост зерен подавлялся вдоль плоскостей с высокой энергией и высоким индексом.

Ключевые слова: электроосаждение, олово, висмут, оксид графена

THE EFFECT OF GRAPHENE OXIDE NANOPARTICLES ON THE DEPOSITION OF TIN-BISMUTH ALLOY

I.V. Bratkov, T.V. Ershova, A.V. Balmasov, M.G. Dontsov, E.A. Rubtsov, M.S. Kazantseva

Ivanovo State University of Chemical Technology, Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation
E-mail: bratkov@isuct.ru

In this paper, the effect of graphene oxide nanoparticles on the electrodeposition of tin – bismuth alloy is investigated. Graphene oxide is obtained by the oxidation of natural graphite in a mixture of concentrated sulfuric acid and potassium permanganate. X-ray phase analysis revealed that the resulting suspension of nanoparticles contains only graphene oxide, and no inclusions of non-oxidized graphite were found. It was found that when nanoparticles are introduced into the acidic electrolyte of the electrodeposition of the tin – bismuth alloy, time-stable solutions are formed, which are stored for four months without precipitation. The process of graphene oxide surface reduction and its transition to chemically reduced graphene is noted. The reduction is most likely due to the oxidation of tin to Sn^{4+} . During the study, it was found that the addition of graphene oxide leads to a shift in cathode potentials to the negative region over the entire range of current densities. The presence of nanoparticles has a greater effect on the electrical reduction of bismuth than on tin, which leads to a decrease in the bismuth content in the composite coating. It should be

noted that the addition of graphene oxide increases the cathode current output from 86 to 94%. Electronic images of the coating surface demonstrate a significantly smaller grain size of the composite coating, as well as the absence of large tin dendrites. It was found by the X-ray rolling method that the addition of graphene oxide somewhat promoted the growth of Sn grains along planes with low energy and low index, while grain growth was suppressed along planes with high energy and high index.

Keywords: electrodeposition, tin, bismuth, graphene oxide

Для цитирования:

Братков И.В., Ершова Т.В., Балмасов А.В., Донцов М.Г., Рубцов Е.А., Казанцева М.С. Влияние наночастиц оксида графена на процесс осаждения сплава олово-висмут. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 140–145. DOI: 10.6060/rcj.2025693.16.

For citation:

Bratkov I.V., Ershova T.V., Balmasov A.V., Dontsov M.G., Rubtsov E.A., Kazantseva M.S. The effect of graphene oxide nanoparticles on the deposition of tin-bismuth alloy. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 140–145. DOI: 10.6060/rcj.2025693.16.

ВВЕДЕНИЕ

В XX веке в электротехнике широкое распространение получили припои на основе сплава Sn-Pb, однако в последнее время ввиду высокой токсичности свинца применение таких припоев сильно ограничено. Были предприняты попытки создания сплавов олова с другими металлами, которые обладали бы схожими свойствами, демонстрируемыми припоями Sn-Pb в отношении низкой температуры плавления, низкой теплопроводности и хорошей податливости. Наиболее подходящей альтернативой стал сплав Sn-Bi. Электроосажденные сплавы Sn-Bi отвечают большинству требований как замена сплаву Sn-Pb и демонстрируют низкую температуру плавления, низкий модуль Юнга и высокий коэффициент теплового расширения [1].

С тех пор было проведено значительное количество исследований по изучению микроструктуры и свойств гальванических сплавов Sn-Bi, большое внимание было уделено введению в электролиты осаждения второй – дисперсной фазы для улучшения механических и электрохимических свойств [2, 3]. В последнее время графен и оксид графена (ОГ) используются в качестве добавок в металлических покрытиях, что приводит к улучшению физико-механических свойств и коррозионной стойкости композитных покрытий [4-16]. Улучшение свойств объясняется высокой химической стойкостью и механической прочностью графена [17, 18].

Однако для получения композиционных покрытий методом электроосаждения из растворов наиболее предпочтительно использование оксида графена, а не графена, ввиду более низкой стоимости, доступности и гидрофильности поверхности.

В данной работе исследовано влияние добавки наночастиц оксида графена в электролит осаждения сплава Sn-Bi на кинетику восстановления компонентов сплава, а также морфологические особенности получаемых покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения суспензии оксида графена использовали порошок природного чешуйчатого графита марки «ГТ» Тайгинского месторождения. Для снижения зольности графита проводили предварительную химическую очистку [19]. Затем к 1 г очищенного графита добавляли 35 мл концентрированной H_2SO_4 и 0,05 г $KMnO_4$, с помощью магнитной мешалки перемешивали суспензию в течение 1 ч до образования бисульфата графита I степени внедрения. Успешное образование суспензии контролировалось визуально по смене цвета графита с серого на синий. После этого суспензию охлаждали на ледяной бане до 0 °С и вносили еще 6 г $KMnO_4$. Далее проводили перемешивание суспензии при комнатной температуре в течение 5 сут. По завершении процесса окисления к суспензии добавляли 35 мл холодной деионизированной воды и продолжали перемешивание еще 2 ч. Затем для удаления из системы нерастворимых соединений марганца добавляли 5 мл 35% H_2O_2 , при этом цвет раствора становился ярко лимонным. Полученный осадок промывали декантацией до нейтрального значения pH промывных вод. Для получения суспензии полученный осадок диспергировали с помощью диспергатора Being BV-500 при скорости вращения ротора 26000 об/мин. Концентрация оксида графена в суспензии составляла 0,25 вес. %.

Для осаждения сплава Sn-Bi использовали кислый электролит следующего состава: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,8 г/л, SnSO_4 38 г/л, H_2SO_4 41 г/л, ОС-20 3,5 г/л, pH 1,5, t 20 °C. Для получения композиционного покрытия в электролит вводили суспензию наночастиц ОГ и проводили УЗ-диспергирование с помощью диспергатора УЗДН-2Т в течение 60 с при частоте излучения 22 кГц и удельной мощности 4 Вт/мл.

Осаждение покрытия и поляризационные измерения проводили в гальваностатическом режиме с помощью гальваностата-потенциостата Elins P-20X. Поляризационные исследования выполнены в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки рабочего потенциала 5 мВ/с. Все электродные потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре POWDIX-600 (CuK α излучение). Профили дифракционных максимумов записывали при скорости вращения гониометра 2 °/мин. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, расчет коэффициента текстуры (T_c) выполнен с использованием формулы:

$$T_c(hkl) = \frac{I_{hkl}}{I_0 hkl} \cdot \frac{\sum I_0 hkl}{\sum I_{hkl}},$$

где $T_c(hkl)$ представляет собой коэффициент текстуры конкретной (hkl) атомной плоскости, I_{hkl} представляет собой интегральную интенсивность пика 2θ , соответствующего конкретной (hkl) атомной плоскости, $I_0 hkl$ представляет собой интегральную интенсивность стандартной дифрактограммы, полученной из базы данных ICDD (код ссылки PDF: 00-065-0296) [14].

Морфологию поверхности и химический состав получаемых покрытий исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA3, Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы свежеполученных наночастиц оксида графена представлены на рис. 1.

Наблюдается интенсивный широкий пик при $10,08^\circ$, которому соответствует межплоскостное расстояние 0,8768 нм, что значительно больше, чем для графита (0,3354 нм). Полученный результат хорошо согласуется с литературными данными [20] и свидетельствует о полном окислении графита до оксида графена.

О влиянии дисперсной фазы ОГ на процесс осаждения сплава судили по изменению поляризационных кривых (рис. 2, 3).

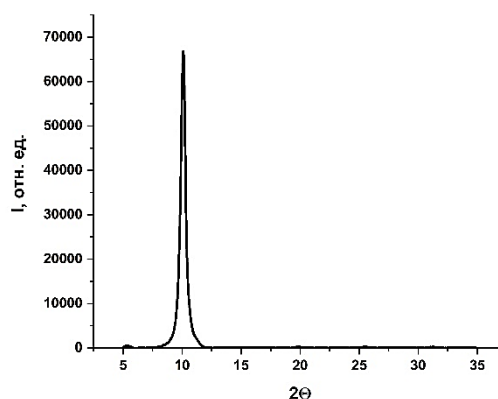


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма наночастиц оксида графена

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of graphene oxide nanoparticles

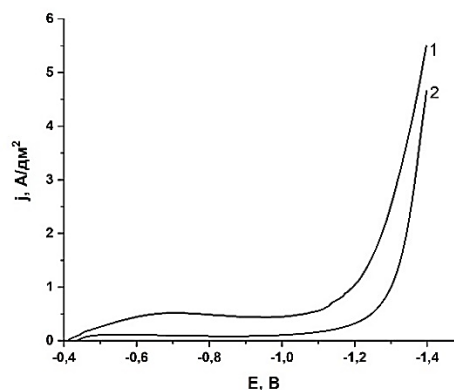


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава Sn-Bi: 1) без добавки ОГ; 2) с добавкой 0,1 г/л ОГ
Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of Sn-Bi alloy deposition: 1) without the addition of graphene oxide; 2) with the addition of 0.1 g/l of GO

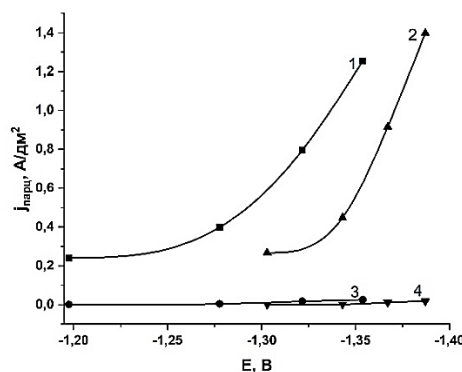


Рис. 3. Парциальные поляризационные кривые осаждения сплава Sn-Bi: 1) Sn без добавки ОГ; 2) Sn с добавкой 0,1 г/л ОГ; 3) Bi без добавки ОГ; 4) Bi с добавкой 0,1 г/л ОГ
Fig. 3. Partial polarization curves of Sn-Bi alloy deposition: 1) Sn without graphene oxide addition; 2) Sn with 0.1 g/l graphene oxide addition; 3) Bi without graphene oxide addition; 4) Bi with 0.1 g/L graphene oxide addition

Введение наночастиц оксида графена в электролит приводит к изменению хода катодного процесса осаждения сплава. При добавке ОГ в количестве 0,1 г/л происходит смещение равновесного потенциала катода приблизительно на 30 мВ. В рабочей области потенциалов наблюдается увеличение поляризации катода приблизительно на 100 мВ. Парциальные поляризационные кривые показывают, что оксид графена оказывает влияние как на восстановление Sn^{2+} , так и Bi^{3+} , вызывая торможение их электровосстановления. Однако в электролите с добавкой наночастиц ОГ с увеличением плотности тока наблюдается тенденция к меньшей поляризации олова относительно висмута.

Введение наночастиц ОГ приводит к уменьшению содержания висмута в сплаве (рис. 4), что согласуется с поляризационными исследованиями. Оксид графена оказывает меньшее тормозящее воздействие на восстановление олова, что приводит к увеличению его содержания в сплаве. Наночастицы оксида графена оказывают влияние не только на вольтамперные характеристики процесса осаждения сплава, но и на морфологию образующихся осадков (рис. 5).

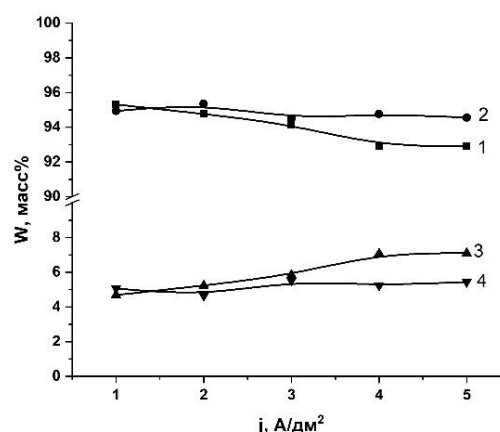
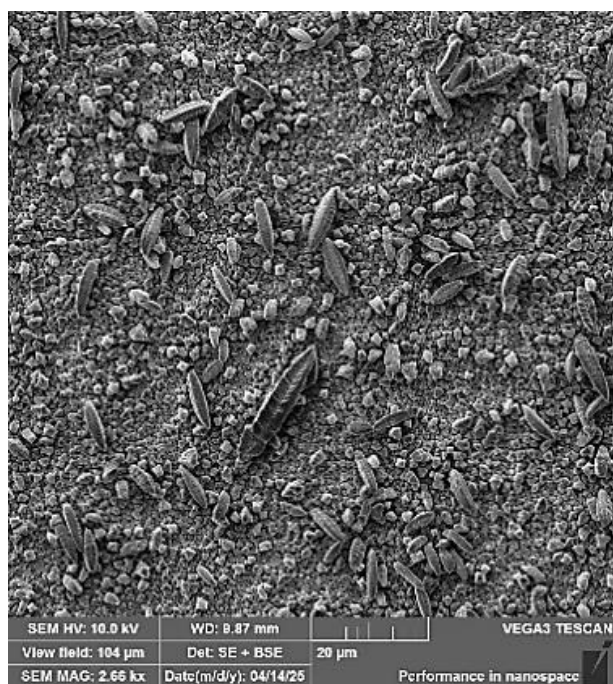
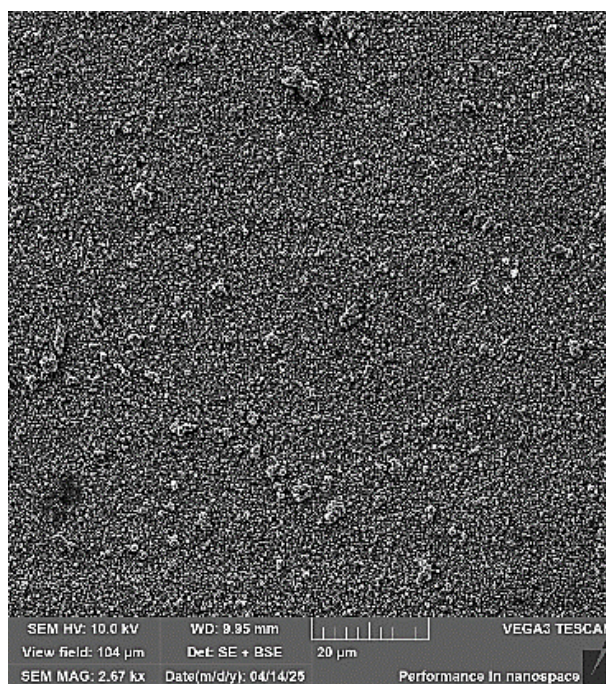


Рис. 4. Зависимость состава сплава Sn-Bi от рабочей плотности тока: 1) содержание Sn из электролита без добавки ОГ; 2) содержание Sn из электролита с добавкой 0,1 г/л ОГ; 3) содержание Bi из электролита без добавки ОГ; 4) содержание Bi из электролита с добавкой 0,1 г/л ОГ

Fig. 4. Dependence of the Sn-Bi alloy composition on the operating current density: 1) the Sn content from the electrolyte without the addition of graphene oxide; 2) the Sn content from the electrolyte with the addition of 0.1 g/l of GO; 3) the Bi content from the electrolyte without the addition of GO; 4) the Bi content from the electrolyte with the addition of 0.1 g/l of GO



А)



Б)

Рис. 5. Электронные снимки поверхности осажденного сплава Sn-Bi, рабочая плотность тока 2 А/дм², толщина покрытия 6 мкм: А) из электролита без добавки ОГ; Б) из электролита с добавкой 0,1 г/л ОГ

Fig. 5. Electronic images of the surface of the deposited Sn-Bi alloy, operating current density 2 A/dm², coating thickness 6 microns: A) from the electrolyte without the addition of GO; B) from the electrolyte with the addition of 0.1 g/l of GO

Осадки, полученные из электролита с содержанием дисперсной фазы, характеризуются значительно меньшим размером зерен, отсутствуют оловянные усы, практически отсутствуют дендриты. Морфологические изменения при введении оксида графена хорошо заметны и по данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 6).

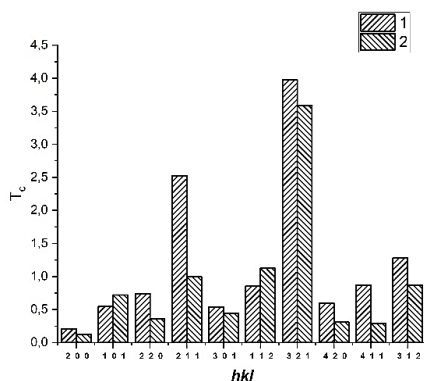


Рис. 6. Текстурный коэффициент осажденного сплава Sn-Bi, рабочая плотность тока 2 А/дм², толщина покрытия 6 мкм: 1) из электролита без добавки ОГ; 2) из электролита с добавкой 0,1 г/л ОГ

Fig. 6. Textural coefficient of the deposited Sn-Bi alloy, operating current density of 2 A/dm², coating thickness of 6 microns: 1) from an electrolyte without the addition of GO; 2) from an electrolyte with the addition of 0.1 g/l of GO

При включении ОГ рост зерен Sn вдоль кристаллографических плоскостей с низким индексом, таких как (101) несколько увеличился. Однако ориентация вдоль плоскостей (211) и (321) по-прежнему оставалась предпочтительной, но значительно снижалась при введении в электролит наночастиц оксида графена. Стоит отметить, что все плоскости (hkl), за исключением плоскости с низким индексом (101), показывают увеличенное уменьшение значения текстурного коэффициента (T_c) при добавлении ГО. Результаты анализа текстуры ясно показывают, что добавление оксида графена несколько способствовало росту зерен Sn вдоль плоскостей с низкой энергией и низким индексом, в то время как рост зерен подавлялся вдоль плоскостей с высокой энергией и высоким индексом.

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что введение наночастиц оксида графена в кислый электролит электроосаждения сплава Sn-Bi приводит к увеличению катодной поляризации, причем с ростом катодной плотности тока парциальные токи осаждения олова увеличиваются несколько больше, чем для висмута. Это приводит к увеличению содержа-

ния олова в сплаве и изменению морфологии покрытия. Покрытия с включением дисперсной фазы характеризуются значительно меньшими размерами зерен, более однородной поверхностью. Также установлено, что оксид графена подавляет рост зерен вдоль плоскостей с высокой энергией и высоким индексом.

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

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Roh M.H., Jung J.P., Kim W. Microstructure, shear strength, and nanoindentation property of electroplated Sn-Bi micro-bumps. *Microelectron. Reliab.* 2014. V. 54. N.1. P. 265-271. DOI: 10.1016/j.microrel.2013.09.016.
2. Lee C.W., Shinand Y.S., Yoo S.H. Effect of SiC nanoparticles dispersion on the microstructure and mechanical properties of electroplated Sn-Bi solder alloy. *J. Nano Res.* 2010. V. 11. P.113-118. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.11.113.
3. Lee H.T., Lee Y.H. Adhesive strength and tensile fracture of Ni particle enhanced Sn-Ag composite solder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 419. P. 172-180. DOI: 10.1016/j.msea.2005.12.021.
4. Rekha M.Y., Kamboj A., Srivastava C. Electrochemical behavior of SnNi-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films.* 2018. V. 653. P. 82-92. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.03.020.
5. Rekha M.Y., Srivastava C. Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings. *Corros. Sci.* 2019. V. 152. P. 234-248. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.03.015.
6. Arora S., Srivastava C. Microstructure and corrosion properties of NiCo-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films.* 2019. V. 677. P. 45-54. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.03.011.
7. Sai Jyothender K., Srivastava C. Ni-graphene oxide composite coatings: Optimum graphene oxide for enhanced corrosion resistance. *Composites Part B.* 2019. V. 175. P. 107145. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107145.
8. Rekha M.Y., Kamboj A., Srivastava C. Electrochemical behaviour of SnZn-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films.* 2017. V. 636. P. 593-601. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.004.
9. Gupta A., Srivastava C. Enhanced corrosion resistance by SnCu-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films.* 2019. V. 669. P. 85-95. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.10.036.
10. Rekha M.Y., Punith Kumar M.K., Srivastava C. Electrochemical Behaviour of Chromium-Graphene Composite Coating. *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 62083-62090. DOI: 10.1039/C6RA06509K.
11. Berlia R., Punith Kumar M.K., Srivastava C. Electrochemical Behavior of Sn-Graphene Composite Coating. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 71413-71418. DOI: 10.1039/C5RA11207A.
12. Linghui Yang, Yunxiao Wan, Zhenlan Qin, Qunjie Xu, Yulin Min. Fabrication and corrosion resistance of a graphene-tin oxide composite film on aluminium alloy 6061. *Corrosion Science.* 2018. V. 130. P. 85-94. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.10.031.
13. Gupta A., Srivastava C. Optimum amount of graphene oxide for enhanced corrosion resistance by tin-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films.* 2018. V. 661. P. 98-107. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.07.016.

14. **Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Братков А.В.** Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий с электрохимически диспергированным графеном на основе никелевой матрицы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 8. С.90-95. DOI:10.6060/ivkkt.20206308.6221.
Bratkov I.V., Yudina T.F., Melnikov A.G., Bratkov A.V. Production and properties of composite electrochemical coatings with electrochemically dispersed graphene based on nickel matrix. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 90-95. DOI:10.6060/ivkkt.20206308.6221.
15. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г.** Актуальные методы электрохимической обработки поверхности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 151-158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.
Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Dontsov M.G. Actual methods of electrochemical surface treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 151-158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.
16. **Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П.** Влияние наночастиц оксида графена на морфологию КЭП с цинковой матрицей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 8-10.
Ershova T.V., Yudina T.F., Bratkov I.V., Smirnov N.N., Beilina N.Yu., Mayanov E.P. The effect of graphene oxide nanoparticles on the morphology of zinc matrix caps. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N. 5. P. 8-10.
17. **Rashad M., Pan F., Asif M., Chen X.** Corrosion behavior of magnesium-graphene composites in sodium chloride solutions. *J. Magnes. Alloy*. 2017. V. 5. P. 271-276. DOI: 10.1016/j.jma.2017.06.003.
18. **Ambrosi A., Chua C.K., Bonanni A., Pumera M.** Electrochemistry of graphene and related materials. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 7150-7188. DOI: 10.1021/cr500023c.
19. **Братков И.В., Чагин О.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А.** Применение микроволнового излучения в процессах пирогидрометаллургической очистки природных графитов. *Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение*. 2024. Т. 57. Вып. 2. С. 104-112. DOI: 10.6060/snt.20247802.00015.
Bratkov I.V., Chagin O.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A. Application of microwave radiation in the processes of pyrohydrometallurgical purification of natural graphite. *Modern high technologies. Regional application*. 2024. V. 57. N. 2. P. 104-112. DOI: 10.6060/snt.20247802.00015.
20. **Mu S.J., Su Y.C., Xiao L.H., Liu S.D., Hu T., Tang H.B.** X-ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chin. Phys. Lett.* 2013. V. 30. P. 9-12. DOI: 10.1088/0256-307X/30/9/096101.

Поступила в редакцию 09.04.2025

Принята к опубликованию 04.08.2025

Received 09.04.2025

Accepted 04.08.2025