

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY  
KYIV NATIONAL UNIVERSITY OF TECHNOLOGIES AND DESIGN  
IGOR SIKORSKY KYIV POLYTECHNIC INSTITUTE

**PROMISING MATERIALS  
AND PROCESSES IN  
APPLIED ELECTROCHEMISTRY - 2020**

Monograph

The monograph was recommended for publication by the Scientific Council of  
Kyiv National University of Technologies and Design

Kyiv 2020

*Editor's Board:*

*V. Z. Barsukov – Prof.Dr., head of department for KNUTD, ISE member;*

*Yu. V. Borysenko – PhD, senior lecturer for KNUTD;*

*V. G. Khomenko – PhD, Postdoc for KNUTD;*

*O. V. Linyucheva – Prof.Dr., head of department for Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, ISE member.*

*Reviewers:*

*O. A. Pud – Prof.Dr., head of department for Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, ISE member;*

*O. V. Kovalchuk – Prof.Dr., professor of department of Applied Physics & Higher Mathematics for KNUTD.*

*Monograph has been recommended by the Scientific Council of Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD) for the wide range of lectors, scientists, PhD students, holders of a master's degree and students of Universities, engineers and technicians of various electrochemical and related enterprises.*

*(Protocol No 4 of 25 November 2020)*

P 27 Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2020 : Monograph / V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva; editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv: KNUTD, 2020. 288 p.  
ISBN 978-617-7506-71-2

The promising processes and materials have been considered in such key directions of applied electrochemistry as electrochemical power sources, electroplating, corrosion protection, electrochemical sensors, modern electrochemical and related technologies during the last years. A state of art in these key directions of electrochemistry determines a progress in general development of science and engineering of XXI century and promotes to creation of essentially new types of production and technologies. Monograph has been recommended for scientists, lectors, PhD students, engineers and technicians.

**UDC 621.35**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
МІЖНАРОДНЕ ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ТОВАРИСТВО  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТУ  
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ  
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# **ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ТА ПРОЦЕСИ В ПРИКЛАДНІЙ ЕЛЕКТРОХІМІЇ – 2020**

Монографія

Рекомендовано Вченою радою Київського національного університету  
технологій та дизайну

Київ 2020

УДК 621.35  
П 27

*Колектив укладачів:*

*В. З. Барсуков* – д-р хім. наук, проф., зав. кафедри КНУТД, член МЕТ;

*Ю. В. Борисенко* – канд. техн. наук, доц. КНУТД;

*В. Г. Хоменко* – канд. техн. наук, докторант КНУТД;

*О. В. Лінючева* – д-р техн. наук, проф., зав. кафедри НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», член МЕТ.

*Рецензенти:*

*О. А. Пуд* – д-р хім. наук, проф., завідувач відділом Інституту біоорганічної та нафтохімії НАН України, член МЕТ.

*О. В. Ковальчук* – д-р фіз.-мат. наук, професор кафедри прикладної фізики та вищої математики КНУТД.

*Рекомендовано Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну для широкого кола викладачів, науковців, аспірантів, магістрів та студентів профільних закладів вищої освіти, інженерно-технічних працівників електрохімічних та споріднених виробництв  
(Протокол № 4 від 25 листопада 2020)*

П 27 Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії - 2020 : монографія / В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, В. Г. Хоменко, О. В. Лінючева; за заг. ред. В. З. Барсукова. Київ: КНУТД, 2020. 288 с.

ISBN 978-617-7506-71-2

Розглянуті перспективні процеси та матеріали в таких пріоритетних напрямках прикладної електрохімії, як електрохімічні джерела струму, гальванотехніка, захист від корозії, електрохімічні сенсори, сучасні електрохімічні та споріднені технології. Стан досліджень в цих пріоритетних напрямках електрохімії в значній мірі визначає прогрес у загальному розвитку науки і техніки XXI століття та сприяє створенню принципово нових видів продукції та технологій. Монографія рекомендована для науковців, викладачів, аспірантів, студентів профільних закладів вищої освіти, інженерно-технічних працівників електрохімічних та споріднених виробництв.

**УДК 621.35**

ISBN 978-617-7506-71-2

© В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко,  
В. Г. Хоменко, О. В. Лінючева, 2020  
© КНУТД, 2020

## CONTENT

<b>INTRODUCTION</b>	13
<b>COLLECTIVE MONOGRAPH AUTHORS</b>	15

0.1	DEPARTMENT OF ELECTROCHEMICAL POWER ENGINEERING & CHEMISTRY KNUTD – THE FOLLOWER OF DEPARTMENT OF CHEMISTRY: 90 <sup>th</sup> ANNIVERSARY Borysenko Yu.V., Barsukov V.Z.	18
-----	---	----

### Part 1. ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

1.1	THE EFFECT OF WATER BINDER ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SILICON OXIDE AS THE ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES Krushevskiy O.V., Potapenko A.V., Potapenko O.V.	31
1.2	CYCLING EFFICIENCY OF NANOSIZED TiO <sub>2</sub> IN LITHIUM AND SODIUM BATTERIES Lisnycha T.V., Globa N.I., Shmatok Yu.V., Chykyda T.Yu., Kirillov S.A.	38
1.3	<b>Ti-Si-C IN-SITU COMPOSITE AS A POTENCIAL MATERIAL FOR LIGHTWEIGHT SOFC INTERCONNECTS</b> Podhurska V., Brodnikovskiy D., Vasylyiv B., Gadzyra M., Tkachenko S., Čelko L., Ostash O., Brodnikovska I., Brodnikovskiy Ye., Vasylyev O.	54

### Part 2. ELECTRODEPOSITION

2.1	SIMULATION APPROACH IN THE DEVELOPMENT OF POLYFUNCTIONAL ELECTRODE MATERIALS Ushchapovskiy D.Yu., Linyucheva O.V., Redko R.M., Kushmiruk A.I., Zabaluev A.S.	70
2.2	FEATURES OF THE ELECTROLYTIC DEPOSITION OF SILVER COATINGS FROM ACIDIC THIOUREA-CITRATE SOLUTIONS Smirnova O., Pilipenko A., Brovin A., Nikonov A., Mukhin Z.	80
2.3	FEATURES OF COBALT ALLOYS BASED ELECTROLYTIC COATINGS FORMATION Nenastina T. O., Proskurina V. O., Ved' M. V., Horokhivska N. V.	91

2.4	THE ROLE OF ELECTROLYSIS REGIMES IN THE FORMATION OF METAL AND METAL OXIDE COATINGS FROM COMPLEX CITRATE ELECTROLYTES Sachanova Yu.I., Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Pospelov A.P.	100
2.5	THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF ELECTROLYTE AND REGIME OF ELECTROLYSES ON THE FORMATION OF ZINC COATING Yevtushenko M. P., Makyeyeva I. S.	108
2.6	THE INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF THE COMPOSITE COATING Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> Melnik O. G., Makyeyeva I. S.	117
2.7	THE ECONOMIC DATA OF ELECTROCHEMICAL COATING BY CHROMIUM IN STANDARD ELECTROLYTES AND THE ELECTROLYTES WITH CHROMIUM (III) Tkachenko O., Kwasha O., Morozov A.	124
2.8	ECONOMIC FACTORS FOR CONSIDERING OF COMPOSITION OF ALKALINE AND ACID ELECTROLYTES OF ZINC PLATING Tkachenko A., Yarmolenko S.	131

### **Part 3. CORROSION PROTECTION**

3.1	MECHANISM OF INTERNAL CORROSION OF ZIRCONIUM ALLOY Zr1Nb IN FUEL ELEMENTS Hapon Yu.K., Kalugin V.D, Kustov M.V., Kamyshan I.I.	139
3.2	COMBINED PROTECTION OF CARBON STEELS BY DIFFUSION COATINGS WITH Ti, Cr, Al AND CORROSION INHIBITORS Pogrebova I.S., Loskutova T.V., Khyzhnyak V.G., Bobina M.M., Yaresko A.R.	143

### **Part 4. ELECTROCHEMICAL SENSORS**

4.1	EFFECT OF THE Cu IONS IMPREGNATION CONDITIONS ON THE ANODIC TiO <sub>2</sub> PROPERTIES Sołtys-Mróz M., Syrek K., Sulka G.	153
-----	---	-----

4.2	MEDIATOR SYSTEMS FOR SENSORY MEANS OF ENVIRONMENTAL MONITORING Kosohin O., Kushmyruk A., Linyucheva O., Buket O., Liniuchev O.	156
4.3	ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSOR FOR THE AQUATIC ENVIRONMENT Pichkorskyi V.I., Buket O.I., Linyucheva O.V., Kushmyruk A.I., Kosogin O.V.	169

### **Part 5. MODERN ELECTROCHEMICAL AND RELATED TECHNOLOGIES**

5.1	PRODUCTION OF THIN INTERFERENCE-COLORED OXIDE FILMS ON THE Ti6Al4V ALLOY USING THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL OXYDATION IN SUCCINATE ELECTROLYTES Mukhina Yu.V., Smirnova O.L., Shevchenko G.S., Shkolnikova T.V., Pilipenko A.I.	178
5.2	THE ROLE OF GRAPHITE MORPHOLOGY ON THE SURFACE CONDUCTIVITY OF POLYMER BASED COMPOSITES Budko O.V., Butenko O.O., Chernysh O.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z., Tverdokhlib V.S.	189
5.3	INFLUENCE OF Cu OXIDES AND PEDOT ON THE PHOTOACTIVITY OF NANOPOROUS TiO <sub>2</sub> Palowska R., Sołtys-Mróż M., Kapusta-Kołodziej J., Sulka G.D., Brzózka A.	196
5.4	THE OPTIMIZATION OF COATING MATERIAL FOR ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE (EMI) SHIELDING Chernysh O.V., Zosimchuk O.M., Butenko O.O., Barsukov V.Z., Khomenko V.G.	198
5.5	ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYAMINOTHIAZOLE ON SEMICONDUCTIVE ELECTRODES Dubenska L.V., Aksimentyeva O.I., Horbenko Yu.Yu.	204
5.6	THE ROLE OF IRON IN COATING MATERIAL FOR ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE (EMI) SHIELDING Butenko O.O., Godunko A.A., Chernysh O.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z.	219

5.7	PHYSICAL MODELING OF ION TRANSPORT IN SOLID-PHASE SYSTEMS Koshel N. D., Smirnova E. V., Volkova V. I.	224
5.8	PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME IONIC LIQUIDS Koshel N.D., Koshel S.A., Sverdlikovskaya O.S., Chervakov O.V.	232
5.9	THE DIFFERENTIAL VOLTAMETRY METHOD FOR STUDYING THE COMBINED CATHODIC PROCESSES IN AQUEOUS NaCl SOLUTION Rutkovska K., Tulsy G., Tulska A., Homozov V.	240
5.10	SUBSTANTIATION OF THE ELECTROLYTE COMPOSITION IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PEROXYLIC ACID Vodolazhenko S. A. , Deribo S. G. , Chahine I. H. , Pavlov B.V.	244
5.11	ELECTROCHEMICAL AND SPECTROPHOTOMETRIC EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF SILVER NANOPARTICLES Vasyliiev G.S., Vorobyova V.I., Pylypenko I.V., Linyuchev O.G.	253
5.12	INVESTIGATION OF THE FILLER CONTENT INFLUENCE ON THE POLYETHYLENE COMPOSITES ELECTRICAL PROPERTIES Novak D., Zavalnytsky M., Nyzhnyk O.	266
5.13	CHEMICAL DISSOLUTION OF BERYLLIUM BRONZE AT PROPORTIONAL ETCHING IN VARIOUS ELECTROLYTES Egorova L., DatcenkoV., Larin V.	272
5.14	SELECTION OF LINGOSULPHANATE FOR THE DISPERSION OF CARBON MATERIALS Bugayova K., Butenko O, Chernysh O, Tverdokhlib V., Khomenko V., Barsukov V.	286

**All authors must take public responsibility for the content of their paper.**



## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	13
<b>АВТОРИ КОЛЕКТИВНОЇ МОНОГРАФІЇ</b>	15

0.1	КАФЕДРА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ХІМІЇ КНУТД – НАСТУПНИЦЯ КАФЕДРИ ХІМІЇ: 90-РІЧНИЙ ЮВІЛЕЙ Борисенко Ю.В., Барсуков В.З.	18
-----	---	----

### Розділ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

1.1	ВПЛИВ ВОДОРОЗЧИННОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ КРЕМНІЮ, ЯК АНОДНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ Крушевський О.В., Потапенко А.В., Потапенко О.В.	31
1.2	ЕФЕКТИВНІСТЬ ЦИКЛУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО $TiO_2$ В ЛІТІЄВИХ ТА НАТРІЄВИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ Лісничка Т. В., Глоба Н. І., Шматок Ю. В., Чикида Т. Ю., Кириллов С. О.	38
1.3	$Ti-Si-C$ IN-SITU КОМПОЗИТ ЯК ПОТЕНЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ З'ЄДНУВАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОБЛЕГШЕНИХ <i>ТОПК</i> Подгурська В., Бродніковський Д., Василів Б., Гадзира М., Ткаченко С., Челко Л., Осташ О., Бродніковська І., Бродніковський Є., Васильєв О.	54

### Розділ 2. ГАЛЬВАНОТЕХНІКА

2.1	МОДЕЛЬНИЙ ПІДХІД У СТВОРЕННІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ Ущатовський Д.Ю., Лінючева О.В., Редько Р.М., Кушмирук А.І., Забалуєв А.С.	70
2.2	ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ КИСЛИХ ТІОСЕЧОВИННО- ЦИТРАТНИХ РОЗЧИНІВ Смірнова О. Л., Пилипенко О. І., Бровін О. Ю., Ніконов А. Ю., Мухін З. С.	80

2.3	ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ Ненастіна Т. О., Проскуріна В. О., Ведь М. В., Горохівська Н. В.	91
2.4	РОЛЬ РЕЖИМІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ У ФОРМУВАННІ МЕТАЛЕВИХ І МЕТАЛОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ З КОМПЛЕКСНИХ ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Поспелов О.П.	100
2.5	ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ТА РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ФОРМУВАННЯ ЦИНКОВОГО ПОКРИТТЯ Євтушенко М. П., Макеєва І. С.	108
2.6	ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ Sn-Ni-TiO <sub>2</sub> Мельник А. Г., Макеева И. С.	117
2.7	ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ХРОМУВАННЯ В СТАНДАРТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ ТА ЕЛЕКТРОЛІТАХ, ЩО МІСТЯТЬ ХРОМ (III) Ткаченко О.В., Кваша О.П., Морозов Б.А.	124
2.8	ЕКОНОМІЧНІ ФАКТОРИ ПРИ ОБРАННІ ВАРІАНТІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЛУЖНОГО ТА КИСЛОГО ЦИНКУВАННЯ Ткаченко О. В., Ярмоленко С. Ю.	131

### **Розділ 3. ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**

3.1	МЕХАНІЗМ ВНУТРІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СПЛАВУ ЦИРКОНІЮ Zr1Nb В ТВЕЛАХ Гапон Ю.К., Калугін В.Д., Кустов М.В., Камишан І.І.	139
3.2	КОМБІНОВАНИЙ ЗАХИСТ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ ДИФУЗІЙНИМИ ПОКРИТТЯМИ ЗА УЧАСТЮ TI,CR,AL ТА ІНГІБИТОРАМИ КОРОЗІЇ Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Яресько А.Р.	143

### **Розділ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СЕНСОРИ**

4.1	ВПЛИВ УМОВ ПРОСОЧУВАННЯ ІОНІВ МІДІ НА АНОДНІ ВЛАСТИВОСТІ TiO <sub>2</sub> Солтіс-Мроз М., Сірек К., Сулка Г.	153
-----	--	-----

4.2	МЕДІАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ СЕНСОРНИХ ЗАСОБІВ МОНІТОРИНГУ ДОВКІЛЛЯ Косогін О.В., Кушмирук А.І., Лінючева О.В., Букет О.І., Лінючев О.Г.	156
4.3	ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР КИСНЮ ДЛЯ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА Пічкорський В.І., Букет О.І., Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Косогін О.В.	169

## **Розділ 5. СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА СПОРІДНЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ**

5.1	ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО- ОКРАШЕННЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВЕ $Ti6Al4V$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В СУКЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ Мухина Ю.В., Смирнова О.Л., Шевченко Г.С., Школьникова Т.В., Пилипенко А.И.	178
5.2	ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ГРАФІТУ НА ПОВЕРХНЕВУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ Будько О.В., Бутенко О.О., Черниш О.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З., Твердохліб В.С.	189
5.3	ВПЛИВ ОКСИДІВ $Cu$ ТА ПЕДОТ НА ФОТОАКТИВНІСТЬ НАНОПОРИСТОГО $TiO_2$ Паловска Р., Солтіс-Мроз М., Капуста-Колодзей Д., Сулка Г., Бржозка А.	196
5.4	ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЕКРАНУЮЧИХ ПОКРИТТІВ Черниш О.В., Зосімчук О.М., Бутенко О.О., Барсуков В.Г., Хоменко В.Г.	198
5.5	ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАМІНОТІАЗОЛУ НА НАПІВПРОВІДНИХ ЕЛЕКТРОДАХ Дубенська Л.В., Аксиментьева О.І., Горбенко Ю.Ю.	204
5.6	РОЛЬ ЗАЛІЗА В ЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ Бутенко О.О., Годунко А.А., Черниш О.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.Г.	219

5.7	ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Волкова В.И.	224
5.8	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ Кошель Н.Д., Кошель С.А., Свердликовская О.С., Черваков О.В.	232
5.9	ДИФЕРЕНЦІЙНИЙ МЕТОД ВОЛЬТАМЕТРІЇ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ КОМБІНОВАНИХ КАТОДНИХ ПРОЦЕСІВ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ NaCl Рутковська К., Тульський Г., Тульська А., Гомозов В.	240
5.10	ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСИЛАКТАТНОЇ КИСЛОТИ Водолажченко С.О., Дерібо С.Г., Шахін І.Х., Павлов Б.В.	244
5.11	ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНА ОЦІНКА АНТИОКСИДАНТНОЇ ЗДАТНОСТІ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Пилипенко І.В., Лінючев О.Г.	253
5.12	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВМІСТУ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ Новак Д.С., Завальницький М.В., Нижник О.М.	266
5.13	ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ БЕРИЛІЄВОЇ БРОНЗИ ПРИ РОЗМІРНОМУ ТРАВЛЕННІ В РІЗНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ Єгорова Л., Даценко В., Ларін В.	272
5.14	ВИКОРИСТАННЯ ЛІНГОСУЛЬФАНАТУ В ЯКОСТІ ДИСПЕРГУЮЧОГО АГЕНТУ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ Бугайова К., Бутенко О., Черниш О., Твердохліб В., Хоменко В., Барсуков В.	286

**Автори несуть відповідальність за достовірність та унікальність матеріалу, який було ними подано.**

## INTRODUCTION

Scientific symposiums in universities are platforms for sharing the results of scientific research of students and graduate students, scientific discussions, the formation of new areas of research. Therefore, in May 2016, under the auspices and sponsorship of the International Society of Electrochemical (ISE), was organized the First ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine.

In May 2017, April 2018 and May 2019, this tradition was continued by the organization of the 2nd, 3rd and 4th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine "Prospective Materials and Processes in Applied Electrochemistry". An important feature of the 3rd and 4th Symposiums was that some of the reports of a material science nature were published in the journal "Materials Today. Proceedings", which referred in Scopus and WoS. Materials of fundamental and technological nature are published in the Annual Collective monographs, which referred in the Google Scholar.

COVID-19 pandemic brought changes in the **V ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine "Advanced materials and processes in technical electrochemistry"**, dedicated to the 90th anniversary KNUTD and the Department of Electrochemical Energy and Chemistry. It was shifted from May 18th, 2020 to October 21st, 2020 and was held by mean of video conference. Despite the difficulties, the V Jubilee Symposium was a successful, and its materials are published in this Monograph. The Collective Monograph includes the following key directions of applied electrochemistry: Electrochemical power sources (part 1), Electroplating (part 2), Corrosion protection (part 3), Electrochemical sensors (part 4), Modern electrochemical and related technologies (part 5). The monograph could be useful for a wide range of lecturers, scientists, PhD students, holders of a master's degree and students of universities, engineers and technicians of various electrochemical enterprises.

*Prof. Dr. V. Barsukov*

## ВСТУП

Наукові симпозиуми у вищих навчальних закладах є майданчиками для оприлюднення та апробації результатів наукових досліджень студентів та аспірантів, наукових дискусій, формування нових напрямків наукових досліджень. Тому в травні 2016 року, під егідою та спонсорством Міжнародного електрохімічного товариства (МЕТ) був організований Перший Регіональний Сателітний студентський симпозиум МЕТ з електрохімії в Україні. У травні 2017 р., квітні 2018 р. та травні 2019 р. ця традиція була продовжена організацією 2-го, 3-го та 4 Регіональних Сателітних студентських симпозиумів МЕТ з електрохімії в Україні "Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії". Вагомою особливістю 3-го та 4-го Симпозиумів є те, що частина доповідей матеріалознавчого характеру публікується в журналі "Materials Today. Proceedings", який реферується в базах даних Scopus і WoS. Матеріали фундаментального і технологічного характеру публікуються в щорічних колективних монографіях і реферуються в базі даних Google Scholar.

Пандемія Covid-19 внесла свої корективи у проведення **V студентського сателітного регіонального симпозиуму Міжнародного Електрохімічного Товариства «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії»**, присвяченому 90-річчю КНУТД і кафедри електрохімічної енергетики та хімії, проведення якого було перенесено з 18 травня 2020 на 21 жовтня 2020 і проходило в режимі відеоконференції. Не зважаючи на складнощі, V ювілейний Симпозиум успішно відбувся і його матеріали публікуються в даній монографії. Монографія містить 5 частин за наступними ключовими напрямками прикладної електрохімії: електрохімічні джерела струму (частина 1), гальванотехніка (частина 2), захист металів від корозії (частина 3), електрохімічні сенсори (частина 4), сучасні електрохімічні та споріднені технології (частина 5). Монографія може бути корисною для широкого кола викладачів, науковців, аспірантів, магістрів та студентів університетів, інженерів та техніків різних електрохімічних виробництв.

*Д-р хімічних наук, проф. Барсуков В.З.*

## COLLECTIVE MONOGRAPH AUTHORS

## АВТОРИ КОЛЕКТИВНОЇ МОНОГРАФІЇ

<b>Surname</b>	<b>Прізвище</b>	<b>Paper No</b>
Aksimentyeva O.I.	Аксиментьєва О.І.	<b>5.5</b>
Barsukov V.Z.	Барсуков В.З.	<b>editor; 0.1; 5.2; 5.4; 5.6; 5.14</b>
Bobina M.M.	Бобіна М.М.	<b>3.2</b>
Borysenko Yu.V.	Борисенко Ю.В.	<b>editor; 0.1</b>
Brodnikovska I.	Бродніковська І.	<b>1.3</b>
Brodnikovskiy D.	Бродніковський Д.	<b>1.3</b>
Brodnikovskiy Ye.	Бродніковський Д.	<b>1.3</b>
Brovin A.	Бровін О. Ю.	<b>2.2</b>
Brzózka A.	Бржозка А.	<b>5.3</b>
Budko O.V.	Будько О.В.	<b>5.2</b>
Bugayova K.	Бугайова К.	<b>5.14</b>
Buket O.I.	Букет О.І.	<b>4.2; 4.3</b>
Butenko O.O.	Бутенко О.О.	<b>5.2; 5.4; 5.6; 5.14</b>
Chahine I. H.	Шахін І.Х.	<b>5.10</b>
Chernysh O.V.	Черниш О.В.	<b>5.2; 5.4; 5.6; 5.14</b>
Chervakov O.V.	Черваков О.В.	<b>5.8</b>
Chykyda T.Yu.	Чикида Т. Ю.	<b>1.2</b>
Čelko L.	Челко Л.	<b>1.3</b>
Datcenko V.	Даценко В.	<b>5.13</b>
Deribo S. G.	Дерібо С.Г.	<b>5.10</b>
Dubenska L.V.	Дубенська Л.В.	<b>5.5</b>
Egorova L.	Єгорова Л.	<b>5.13</b>
Gadzyra M.	Гадзира М.	<b>1.3</b>
Globa N.I.	Глоба Н. І.	<b>1.2</b>
Godunko A.	Годунко А.А.	<b>5.6</b>
Gapon Yu.K.	Гапон Ю.К.	<b>3.1</b>
Gomozov V.	Гомозов В.	<b>5.9</b>
Horbenko Yu.Yu.	Горбенко Ю.Ю.	<b>5.5</b>
Horokhivska N. V.	Горохівська Н. В.	<b>2.3</b>
Kalugin V.D.	Калугін В.Д.	<b>3.1</b>
Kamyshan I.I.	Камишан І.І.	<b>3.1</b>
Kapusta-Kołodziej J.	Капуста-Колодзей Д.	<b>5.3</b>

Khomenko V.G.	Хоменко В.Г.	<b>editor; 5.2; 5.4; 5.6; 5.14</b>
Khyzhnyak V.G.	Хижняк В.Г.	<b>3.2</b>
Kirillov S.A.	Кириллов С. О.	<b>1.2</b>
Koshel N. D.	Кошель Н.Д.	<b>5.7; 5.8</b>
Koshel S.A.	Кошель С.А.	<b>5.8</b>
Kosohin O.	Косогін О.В.	<b>4.2; 4.3</b>
Krushevskiy O.V.	Крушевський О.В.	<b>1.1</b>
Kushmiruk A.I.	Кушмирук А.І.	<b>2.1; 4.2; 4.3</b>
Kustov M.V.	Кустов М.В.	<b>3.1</b>
Kwasha O.	Кваша О.П.	<b>2.7</b>
Larin V.	Ларін В.	<b>5.13</b>
Linyuchev O.G.	Лінючев О.Г.	<b>4.2; 5.11</b>
Linyucheva O.V.	Лінючева О.В.	<b>editor; 2.1; 4.2; 4.3</b>
Lisnycha T.V.	Лісничка Т. В.	<b>1.2</b>
Loskutova T.V.	Лоскутова Т.В.	<b>3.2</b>
Makeyeva I. S.	Макеєва І. С.	<b>2.5; 2.6</b>
Melnik O. G.	Мельник А. Г.	<b>2.6</b>
Morozov A.	Морозов Б.А.	<b>2.7</b>
Mukhin Z.	Мухін З. С.	<b>2.2</b>
Mukhina Yu.V.	Мухина Ю.В.	<b>5.1</b>
Nenastina T. O.	Ненастіна Т. О.	<b>2.3</b>
Nikonov A.	Ніконов А. Ю.	<b>2.2</b>
Novak D.	Новак Д.С.	<b>5.12</b>
Nyzhnyk O.	Нижник О.М.	<b>5.12</b>
Ostash O.	Осташ О.	<b>1.3</b>
Palowska R.	Паловска Р.	<b>5.3</b>
Pavlov B.V.	Павлов Б.В.	<b>5.10</b>
Pichkorskiy V.I.	Пічкорський В.І.	<b>4.3</b>
Pilipenko A.I.	Пилипенко О. І.	<b>2.2; 5.1</b>
Podhurska V.	Подгурська В.	<b>1.3</b>
Pogrebova I.S.	Погребова І.С.	<b>3.2</b>
Pospelov A.P.	Поспелов О.П.	<b>2.4</b>
Potapenko A.V.	Потапенко А.В.	<b>1.1</b>
Potapenko O.V.	Потапенко О.В.	<b>1.1</b>
Proskurina V. O.	Проскуріна В. О.	<b>2.3</b>
Pulypenko I.V.	Пилипенко І.В.	<b>5.11</b>
Redko R.M.	Редько Р.М.	<b>2.1</b>



Rutkovska K.	Рутковська К.	5.9
Sachanova Yu.I.	Сачанова Ю.І.	2.4
Sakhnenko N.D.	Сахненко М.Д.	2.4
Shevchenko G.S.	Шевченко Г.С.	5.1
Shkolnikova T.V.	Школьникова Т.В.	5.1
Shmatok Yu.V.	Шматок Ю. В.	1.2
Smirnova E. V.	Смирнова Е.В.	5.7
Smirnova O.L.	Смирнова О.Л.	2.2; 5.1
Sołtys-Mróz M.	Солтіс-Мроз М.	4.1; 5.3
Sverdlikovskaya O.S.	Свердликівська О.С.	5.8
Sulka G.	Сулка Г.	4.1; 5.3
Syrek K.	Сірек К.	4.1
Tkachenko O.	Ткаченко О. В.	2.7; 2.8
Tkachenko S.	Ткаченко С.	1.3
Tulska A.	Тульська А.	5.9
Tulsky G.	Тульський Г.	5.9
Tverdokhlib V.S.	Твердохліб В.С.	5.2; 5.14
Ushchapovskyi D.Yu.	Ущяповський Д.Ю.	2.1
Vasyliiev G.S.	Васильєв Г.С.	5.11
Vasyliv B.	Василів Б.	1.3
Vasylyiev O.	Васильєв О.	1.3
Ved' M. V.	Ведь М. В.	2.3; 2.4
Vodolazhenko S. A.	Водолажченко С.О.	5.10
Volkova V. I.	Волкова В.И.	5.7
Vorobyova V.I.	Воробйова В.І.	5.11
Yarmolenko S.	Ярмоленко С. Ю.	2.8
Yaresko A.R.	Яресько А.Р.	3.2
Yermolenko I.Yu.	Єрмоленко І.Ю.	2.4
Yevtushenko M. P.	Євтушенко М. П.	2.5
Zabaluev A.S.	Забалуєв А.С.	2.1
Zavalnytsky M.	Завальницький М.В.	5.12
Zosimchuk O.M.	Зосімчук О.М.	5.4

# **DEPARTMENT OF ELECTROCHEMICAL POWER ENGINEERING & CHEMISTRY KNUTD – THE FOLLOWER OF DEPARTMENT OF CHEMISTRY: 90<sup>th</sup> ANNIVERSARY**

Borysenko Yu.V., Barsukov V.Z.

*Kyiv National University of Technologies and Design*

The article examines the connection and continuity of the ninety-year history of the department with the current state and prospects of its development. The historical-genetic method is applied. It is shown that the educational and scientific activity of the department throughout the 90-year history has met the needs of society and the state. In the modern realities of multidisciplinary development of the national university on the basis of the general department of chemistry in 2000 the specialty "Technical electrochemistry" was licensed and the name of the department was changed to the department of electrochemical energy and chemistry. For the last 20 years, the department has been successfully training bachelors and masters of electrochemistry. It is shown that the further development of scientific and educational activities of the department meets modern world requirements, as evidenced, in particular, by the successful annual (since 2016) on its basis the International ISE student satellite regional symposium on technical electrochemistry. Key words: KNUTD, Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, higher education, educational and scientific activity.

## **КАФЕДРА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ХІМІЇ КНУТД – НАСТУПНИЦЯ КАФЕДРИ ХІМІЇ: 90-РІЧНИЙ ЮВІЛЕЙ**

Борисенко Ю.В., Барсуков В.З.

*Київський національний університет технологій та дизайну*

В статті досліджено зв'язок і спадкоємність дев'яносторічної історії кафедри з сучасним станом і перспективами її розвитку. Застосовано історико-генетичний метод. Показано, що освітня та наукова діяльність кафедри протягом всієї 90-річної історії відповідала потребам суспільства і держави. В сучасних реаліях багатoproфільного розвитку національного університету на базі загальноосвітньої кафедри хімії в 2000 році була ліцензована спеціальність «Технічна електрохімія» і змінено назву кафедри на кафедру електрохімічної енергетики та хімії. Протягом останніх 20 років на кафедрі успішно здійснюється підготовка бакалаврів та магістрів-електрохіміків. Показано, що подальший розвиток наукової та освітньої діяльності кафедри відповідає сучасним світовим вимогам, про що свідчить, зокрема, успішне щорічне проведення (з 2016 року) на її базі Міжнародних ISE студентських сателітних регіональних симпозіумів з технічної електрохімії.

**Ключові слова:** КНУТД, кафедра електрохімічної енергетики та хімії, вища освіта, освітня та наукова діяльність.

Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД) – це багатoproфільний навчально-науково-інноваційний комплекс із широко розвиненою інфраструктурою і сучасною матеріально-технічною базою, який здійснює багаторівневу підготовку кваліфікованих фахівців різних спеціальностей. Університет є флагманом у сфері підготовки фахівців для галузей легкої та хімічної промисловості, індустрії моди, бізнесу, художньо-технічного моделювання та дизайну промислових виробів, мистецтва, економіки та побутового сервісу, юриспруденції та ін. Це один із найстаріших в Україні закладів вищої освіти технологічного профілю, який в 2020 році святкує 90-річний ювілей. Університет має низку унікальних наукових шкіл, які здійснюють науково-інноваційну діяльність і визнані як в Україні, так і за її межами.

Київський національний університет технологій та дизайну засновано 17 квітня 1930 року наказом Вищої ради народного господарства №1240 як Інститут шкіряної промисловості. З 1944 року він носив назву Київський технологічний інститут легкої промисловості (КТІЛП); з 1993 року – Державна академія легкої промисловості України (ДАЛПУ); з 1999 року – Київський державний університет технологій та дизайну (КДУТД); з 2001 року – Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД) [1].

### **Постановка завдання**

Вивчення та узагальнення дев'яносторічної історії кафедри електрохімічної енергетики та хімії – наступниці кафедри хімії КНУТД за допомогою історико-генетичного методу [2].

### **Результати дослідження**

Під час організації Київського інституту шкіряно-взуттєвої промисловості в **1930 році було створено загальноосвітню кафедру хімії**. З 1944 по 1985 роки вона носила назву «Кафедра загальної та аналітичної хімії».

В серпні 2000 р. на базі загальноосвітньої кафедри хімії була ліцензована спеціальність «Технічна електрохімія». В 2011 р. відкрито спеціалізацію «Електрохімічна енергетика та екобезпека». В зв'язку з цим кафедра отримує назву «Кафедра електрохімічної енергетики та хімії». В теперішній час кафедра є одночасно загальноосвітньою і випускаючою на факультеті хімічних та біофармацевтичних технологій. Місія кафедри - підготовка висококласних фахівців за пріоритетними напрямками світового розвитку: автономна електрохімічна енергетика, електрохімічні технології в промисловості та в екології (освітня програма "Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика", спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»). Протягом останніх 20 років на кафедрі успішно здійснюється підготовка бакалаврів та магістрів-електрохіміків.

Таким чином, в 2020 році кафедра електрохімічної енергетики, як наступниця кафедри хімії, разом з Київським національним університетом технологій та дизайну святкує свій 90-річний ювілей! На рисунку 1 представлений науково-педагогічний склад кафедри. 75 % викладачів мають наукові ступені; готуються до захисту докторської дисертації В.Г. Хоменко і кандидатської дисертації аспірант О.О. Бутенко.

Віхи славетної історії кафедри представлені в таблиці 1. З таблиці видно, що в долі кафедри відбилася вся історія нашої країни: семидесятирічний відрізок історії радянського періоду: довоєнні часи, Друга світова війна, повоєнна відбудова, період «застою», «перебудова», руйнування Радянського Союзу та незалежність України. Треба зазначити, що в радянські часи, незважаючи на жорстке планування і контроль всіх видів діяльності з боку держави, викладачі, науковці і студенти кафедри були на передньому краї суспільного і професійного життя, захищали і відроджували рідну землю. Викладачі плекали, виховували студентську молодь – інтелектуальну еліту суспільства, намагалися проводити дослідження у найбільш актуальних галузях народного господарства. Ми пам'ятаємо і зберігаємо імена всіх викладачів і

співробітників кафедри, тому що хороший, творчий колектив – запорука плідної діяльності будь-якої установи чи підрозділу.



**БАРСУКОВ**  
**В'ячеслав**  
**Зіновійович,**  
д.х.н., професор,  
завідувач кафедри



**КРЮКОВА**  
**Олена Анатоліївна**  
к.т.н., доцент,  
заступник декана  
ф-ту ХБТ



**МАКЄЄВА**  
**Ірина Сергіївна**  
к.х.н., доцент



**ХОМЕНКО**  
**Володимир**  
**Григорович**  
к.т.н., провідний  
наук. співробітник



**БУТЕНКО**  
**Оксана Олександрівна,**  
аспірант,  
секретар кафедри



**БОРИСЕНКО**  
**Юлія**  
**Володимирівна**  
к.т.н., доцент



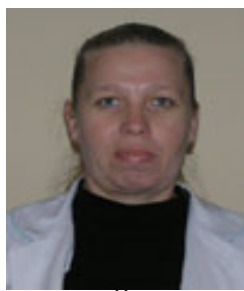
**КИСЛОВА**  
**Ольга**  
**Володимирівна**  
к.б.н., доцент



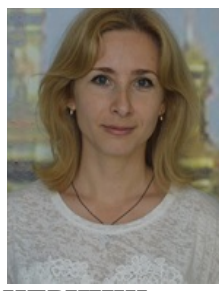
**ТКАЧЕНКО**  
**Олександр**  
**Валерійович**  
к.х.н., доцент



**ТВЕРДОХЛІБ**  
**Віктор Степанович**  
к.т.н., доцент



**АНДРЕЙЦЕВА**  
**Марина**  
**В'ячеславівна**  
асистент



**ЧЕРНИШ**  
**Оксана Василівна**  
к.т.н., старший  
наук. співробітник



**МЕДВЕДСЬКА**  
**Світлана Юріївна**  
зав. лабораторіями,  
асистент

**Рис. 1.** Науково-педагогічний склад кафедри електрохімічної енергетики та хімії КНУТД (2020 рік)

З одержанням Україною незалежності та державним курсом на євроінтеграцію перед колективом кафедри відкрилися широкі можливості не тільки для творчої реалізації, а також для побудови фундаменту для існування автономного університету шляхом одержання фінансової автономії за рахунок виконання системних досліджень в актуальних для світової науки напрямках, зокрема, в галузі електрохімічної енергетики та захисту від електромагнітного випромінювання [3].

Чотири роки тому ми започаткували чудову традицію – у рамках святкування Дня науки в Україні в травні 2016 року у форматі співпраці з Міжнародним Електрохімічним Товариством (ISE) був проведений перший ISE студентський сателітний регіональний симпозиум «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії». Традиція була продовжена в травні 2017 року, квітні 2018 року, травні 2019 року і жовтні 2020 року.

Це дозволило учасникам краще ознайомитися з сучасними задачами і досягненнями в області електрохімії, познайомитися особисто з видатними електрохіміками України та зарубіжжя, представити свої доповіді і опублікувати статті в колективних монографіях 2016-20 рр. Вагомою особливістю III-го та IV-го Симпозиумів є те, що частина доповідей матеріалознавчого характеру публікується у спеціальних випусках журналу “Materials Today. Proceedings” [4].

Пандемія Covid-19 внесла свої корективи у проведення V студентського сателітного регіонального симпозиуму Міжнародного Електрохімічного Товариства «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», присвяченому 90-річчю КНУТД і кафедри електрохімічної енергетики та хімії, проведення якого було перенесено з 18 травня 2020 на 21 жовтня 2020 і проходило в режимі відеоконференції (дивись рисунки 2-3).

**Таблиця 1.** Віхи історії кафедри електрохімічної енергетики та хімії – наступниці кафедри хімії

Період	Завідувач кафедри	Назва кафедри	Дисципліни, що викладались на кафедрі	Співробітники кафедри	Напрямки наукових досліджень
1930-1935	професор <b>Котов М.П.</b>	Кафедра хімії	загальна, неорганічна, органічна, фізична, колоїдна хімії, хімія та технологія шкіри	доц. Фокіна Н.С.,	Хімія та технологія шкіри Розробка нового дешевого дубителя; Будівництво київського укріпрайону, робота на хромпиковому заводі, торфо- та лісозаготівлях, у шпиталі, збір врожаю в Омській області, розвантажування ешелонів з вугіллям
1935-1937	доцент <b>Фокіна Н.С.</b>			доц. Фокін А.С.,	
1937-1941	доцент <b>Фокін А.С.</b>			доц. Поспехов Д.А., зав. лаб. Буланже І.Н.	
1941-1944 війна	професор <b>Котов М.П.</b>	Кафедра хімії	загальна хімія, якісний та кількісний аналіз	ас. Кац І.Н. ас. Ледньова А.М.	
1944-1948	професор <b>Кульберг Л.М.</b>	Кафедра загальної та аналітичної хімії	загальна, неорганічна, органічна, фізична, колоїдна хімії	доценти Альтерзон Г.С., Ледньова А.М., Буланже І.Н., лаборант Снігківська К.Т.	
1948-1961	професор <b>Турченко Я.І.</b>			доценти Альтерзон Г.С., Буланже І.Н., Фокіна Н.С., Уризко В.І., асис. Ледньова А.М., Мельник Г.А., Артюх А.Я., Жельвіс Є.Ф., Моїсеєнко А.Н., лаб-т Жила Г.Ф.	

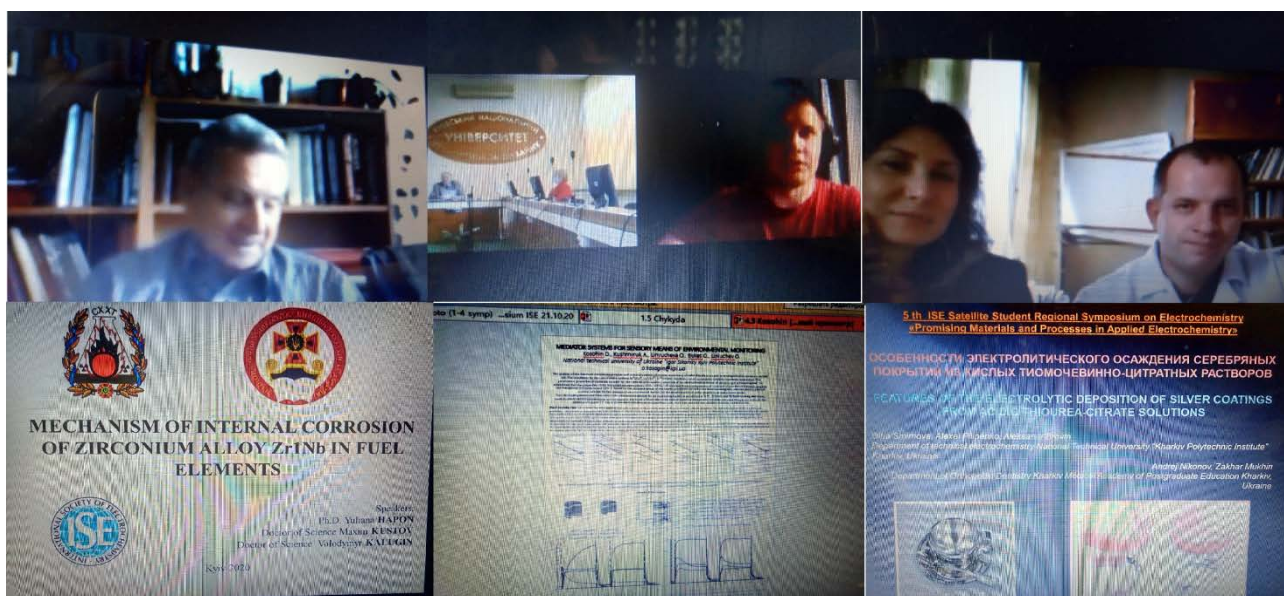
Період	Завідувач кафедри	Назва кафедри	Дисципліни, що викладались на кафедрі	Співробітники кафедри	Напрямки наукових досліджень
1961-1971	професор <b>Федосєєв П.М.</b>			доценти Альтерзон Г.С., Буланже І.Н., Фокіна Н.С., Уризко В.І., Ледньова А.М., Духота В.А., Марчевська Ю.М., ст. викл. Мельник Г.А., Шелкопляс Т.К., Чеусова В.П., ас. Островська Т.С., Шепелева Л.І., Нікольська Ю.В.	Розробка методів якісного та кількісного аналізу з використанням реактивів на папері;  дослідження в галузі кількісного елементоорганічного аналізу
1971-1975	Заслужений діяч науки і техніки, професор <b>Юрженко О.І.</b>	Кафедра загальної та аналітичної хімії	загальна, неорганічна, аналітична, фізична, колоїдна хімії, кількісний аналіз; фізико-хімічні методи аналізу; хімія для підготовчого відділення	доценти: Духота В.А., Осадчий В.Д., Марчевська Ю.М., Шепелева Л.І., Голубев А.В., Холодковська А.Б., Купрій В.З., Крюков В.В., Кабиш Г.М., Даліпагіч Г.В.,  ст. викладачі Шелкопляс Т.К., Чеусова В.П., Аністратенко Г.А., Чеховська Л.М.; асистенти Островська Т.С., Нікольська Ю.В.	Напрямок «Отримання і дослідження властивостей поліуретанових латексів»; було створено поліуретанові латекси спеціального призначення.  Захищено 3 кандидатські дисертації, опубліковано більш 30 наукових праць, отримано 10 авторських свідоцтв.  Удосконалювалися методи елементорганічного аналізу.



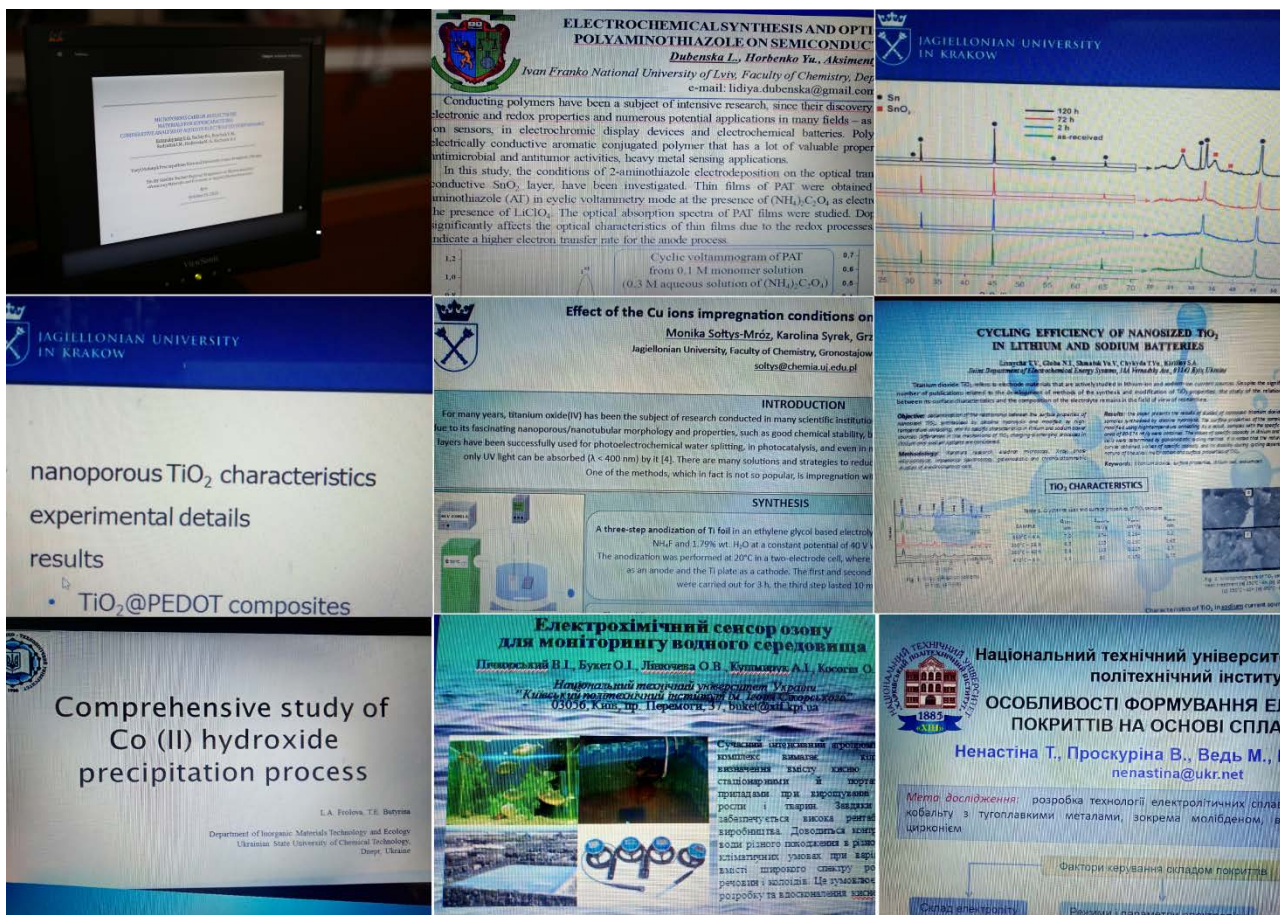
1975-1988	професор <b>Матковський К.І.</b>	Кафедра загальної та аналітичної хімії	до наведених вище дисциплін додалося викладання органічної хімії	В різні роки цього періоду:  проф. Глубіш П.А., доценти: Строкань А.П., Духота В.А., Осадчий В.Д., Купрій В.З., Григоренко А.О., Кабиш Г.М., Даліпагіч Г.В., Данилко Г.В., Лободіна А.П., Крюков В.В., Твердохліб В.С., Богданов Г.Г., Пальчевська Т.А., Дашковська О.В., ст. викл. Островська Т.С., Чеховська Л.М., Куришко Г.Г., асистенти Нікольська Ю.В., Андреєва Л.Г., Маклакова А.В., зав. лабораторіями: Смолянська О.Я., Карвацька А.В., Дегтяр Б.Н., ст. лаборанти: Байдуліна Г.О., Борисенко Ю.В., Пошукайло В.М., Ананьєва Л.А., Медведева С.Ю., Назарова С.О., Катаєва Т.Т., Велика Є.П., склодув Тютюнников В.В.	Удосконалення нових методів синтезу та хімічного аналізу мономерів та полімерів (поліуретанові водні дисперсії для нетканих матеріалів); дослідження по проблемах вищої школи, робота в науково-методичній комісії Мінвузу УРСР з хімії
1987-1988	професор <b>Поляков В.М.</b>	Кафедра хімії		Отримання та вивчення комплексних бактерицидних та фунгіцидних сполук для тканин (медичні технології)	
1988-1998	професор <b>Голубєв А.В.</b>	Кафедра хімії	14 хімічних дисциплін для 13 спеціальностей інституту	Ресурсозбереження та комплексна переробка відходів легкої промисловості;  Науково-методичні проблеми вищої школи;  Виконання держбюджетних та госпдоговірних робіт. Впроваджено 9 патентів на винаходи.	

Період	Завідувач кафедри	Назва кафедри	Дисципліни, що викладались на кафедрі	Співробітники кафедри	Напрямки наукових досліджень
1998-по теперішній час	Заслужений діяч науки і техніки, професор <b>Барсуков В.З.</b>	Кафедра електрохімічної енергетики та хімії	Хімія; Загальна та неорг. хімія, Фізична та колоїдна хімія; Електрохімія; Альтернативні і електрохімі системи; Фіз.-хімі. методи при розробці акт. матеріалів ХДС; Хімічні технології; Теорія процесів та явищ; Методологія сучасних наукових досліджень; Заг. та неорг. хімія; Конструкційні і матеріали та способи захисту від корозії; Проектування та устаткування хім. та електрохім. виробництв; Технології електрохім. виробництв; Електрохім. захист	В різні роки цього періоду працювали: проф. Глубіш П.А., проф. Голубев А.В., доценти Богданов Г.Г., Крюков В.В., Купрій В.З., Осадчий В.Д., Лисін В.І., Крюкова О.А., Борисенко Ю.В., Макеева І.С., Хоменко В.Г., Кислова О.В., Твердохліб В.С., Ткаченко О.В., асистенти Сенік І.В., Каташинський А.С., Бутенко О.О., Андрейцева М.В., Черниш О.В., зав. лаб. Медведєва С.Ю., Назарова С.О., ст. лаборанти Байдуліна Г.О., Іванець Л.І., Костюківська К.П., майстри виробн. навч. Педченко О.М., Маєвський В.В. та інші.	<b>Наукова школа:</b> Фундаментальні та прикладні електрохімічні дослідження та розробки в галузі електропровідних полімерів, нових композитів на основі графіту та вуглецевих матеріалів, недорогоцінних металів – каталізаторів для літєвих, літій-іонних, метал-повітряних батарей, паливних елементів, суперконденсаторів; розробка доступних та ефективних матеріалів для захисту від електромагнітного випромінювання. <b>Наукові напрямки:</b> 1. Матеріали для електрохімічної енергетики; 2. З початком військових дій на сході України (2014 р.) на кафедрі започатковано

			<p>навколишнього середовища; Сучасні засоби аналізу і контролю ел-хім. систем.</p>		<p>новий напрям: «Матеріали і покриття для захисту від електромагнітного випромінювання» 3. Розробка нових технологічних процесів раціонального використання ресурсів, безвідходні та маловідходні технології, рекуперация й утилізація відходів та комплексна переробка сировини.</p>
--	--	--	--	--	--



**Рис. 2.** Екран відеоконференції, зліва направо: член наукового комітету проф. М. Яскула (Польща); доповідачі: О. Забалуєв (Київ); О. Смирнова та О. Пилипенко (Харків); доповіді: Ю. Гапон (Харків), О. Косогін та А. Кушмірук (Київ), О. Смирнова (Харків)



**Рис. 3.** Екран відеоконференції, зліва направо: доповіді: перший ряд: В. Коцюбинський, Л. Дубенська (Львів), М. Гургул (Краків), другий ряд: Р. Паловська (Краків), М. Солтіс-Мроз (Краків), Т. Ліснич та Т. Чикида (Київ), Л. Фролова (Дніпро), В. Пічкорський та О. Букет (Київ), Т, Ненастіна (Київ)

Не зважаючи на складнощі, в роботі V-го, ювілейного Симпозіуму прийняли участь студенти та молоді науковці з України, Польщі, Чеської Республіки, Китайської Народної Республіки, які представляли 18 організацій, подано статей на публікацію 39, сумарна кількість авторів яких 127. Члени наукового комітету відмітили високі здобутки молодих науковців, про що свідчили цікаві і якісні доповіді. Проф. М. Яскула (Польща) зазначив, що не зважаючи на пандемію Covid-19 та формат zoom відеоконференції, проведення V Симпозіуму організовано на високому рівні, та виказав надію, що коронавірус відступить, і VI Симпозіум, який відбудеться в 2021 році, пройде в Києві, в стінах КНУТД.

## **Висновки**

В процесі історичного розвитку кафедра, як підрозділ КНУТД, розвивалася у відповідності до потреб певних часів: була на передньому фронті під час становлення радянської промисловості, у буремні роки війни та соціалістичного господарювання; із одержанням Україною незалежності та державним курсом на євроінтеграцію. Для викладачів і випускників відкриті широкі можливості для професійної самореалізації на користь України.

## **Література**

[1] <https://knutd.edu.ua/university/history/>

[2] Методы исторического исследования / И.Д. Ковальченко; Отделение историко-филологических наук. 2-е изд., доп. - М.: Наука, 2003. - 486 с.: ил.

[3] Борисенко Ю.В., Барсуков В.З., Хоменко В.Г. Системні дослідження в актуальних для світової науки напрямках – основа існування сучасного автономного університету // VI Міжнародна науково-практична конференція «Ефективність організаційно-економічного механізму інноваційного розвитку вищої освіти України», 7 жовтня 2016 / Вісник КНУТД, 2016, спецвипуск, С. 338-350.

[4] Борисенко Ю.В. Організація щорічного студентського наукового міжнародного симпозіуму на кафедрі електрохімічної енергетики та хімії КНУТД // Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії: монографія / В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, В. Г. Хоменко, О.В. Лінючева; за заг. ред. В. З. Барсукова. – К.: КНУТД, 2019. - С. 17-30.

**Part 1**

**ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES**

**Розділ 1**

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ**

# THE EFFECT OF WATER BINDER ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SILICON OXIDE AS THE ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES

Krushevskiy O.V.<sup>1</sup>, Potapenko A.V.<sup>2,3</sup>, Potapenko O.V.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 01011, Ukraine*

<sup>2</sup>*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, 38A Vernadsky Ave., Kyiv 03142, Ukraine*

<sup>3</sup>*Jiangxi University of Science and Technology, 86, Hongqi Ave., Ganzhou, Jiangxi, 341000, P.R.China*

Among new anode materials proposed for lithium-ion batteries (LIBs), silicon (Si) is considered the most promising candidate for replacing graphite. It is the second most abundant element in the earth's crust. This material is environmentally friendly with an ultra-high theoretical capacity ( $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ). However, sharp volume changes of Si during the lithiation / delithiation process ( $\sim 400\%$ ) and the high cost of producing a nanostructured silicon seriously prevent its wide use [1-3].

Recently, silicon oxides have been considered as promising substitutes for elementary silicon due to their extremely large reserves, low cost, and ease of synthesis [4]. In addition, they show smaller volume change upon cycling compared to elementary Si ( $\sim 200\%$ ).  $\text{Li}_2\text{O}$  and lithium silicates generated during the first lithiation process can restrain large volume changes and as a result, improved cycling stability can be realized. Despite these advantages, silicon oxides also have a number of shortcomings, viz.:

- silicon oxides are insulators with low intrinsic electrical conductivity, which reduces their electrochemical activity;
- although the coefficient of volumetric expansion is not as large as in the case of elementary silicon, its influence cannot be completely excluded;
- the initial Coulombic efficiency (ICE) of silicon oxides is relatively low due to the irreversible formation of lithium silicates and  $\text{Li}_2\text{O}$  in the first cycle.

Thus, if the solution to the third problem lies in the area of improving the properties of the material itself (in particular, a number of authors propose to solve it by the preliminary lithiation of a sample), the first two problems may be directly related to the microstructure of the electrode, in particular, to the properties of the binder material.

The use of water-soluble systems for the electrode preparation process allows creating multiple silicon-oxygen bonds, which prevent mechanical destruction of the electrode upon cycling and, as a consequence, lead to an increase in the battery cycling life [5,6]. This paper deals with the electrochemical behavior of silicon oxide electrodes with various water-based binders.

## **1. Experimental**

Silicon oxide SL450A-SOCQ (IOPSILION, China) was used as an active material for batteries together with various binders. Sodium carboxymethyl cellulose (CMC), styrene-butadiene rubber (SBR) (Shandong Gelon Lib Co. Ltd., China) and polyacrylic latex (LA136D) (Indigo, China). The presence of hydrophilic cyanoamide groups with high polarity in LA136D made it possible to ensure sufficient bond strength between the active material, the conductive agent and the current collector. The adhesion of the anode material to a copper foil was measured with an adhesion meter HI-0350 (Shanghai Hengyi Testing Instruments Co. Ltd., China).

The electrode mass was prepared by mixing silicon oxide, acetylene black (Super P, Alfa Aesar), and a polymer binder composition. The silicon oxide: Super P: polymer binder ratio was 93:2:5 (by weight). Deionized water was used as a solvent for the binders. After mixing for several hours, the electrode mass was applied to a copper foil (9  $\mu\text{m}$  thick) by doctor blade). The electrodes were pre-dried at  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , compacted with a roller and cut to fit the dimensions of the CR2016 element. The final drying of the electrodes was carried out under vacuum at a temperature of  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 48 hours. All LIB assembly operations were performed in a dry glove box. The humidity in the box did not exceed 1ppm. A 1 M solution of  $\text{LiPF}_6$  in the mixture of ethylene carbonate, dimethyl carbonate and ethyl methyl carbonate (1:1:1 by mass, Dongguan Shanshan Battery Material Co. Ltd, China) were used as an electrolyte



together with a Celgard 2325 separator. Electrochemical characteristics of half-cells were obtained in the CCCV mode on electrochemical testing units by Neware Technology Limited (China). The operating voltage range upon cycling was 0.01-2.0 V. The analysis of the impedance spectra was made on a CHI electrochemical module (CH Instruments Inc., USA) using a ZPlot software.

## 2. Results and discussion

LA136D binder is a "sticky" polymer that provides better contact of the material to the Cu-collector. An increase in the LA136D content of the electrode mass leads to an increase in adhesion forces between the electrode material and the copper foil.

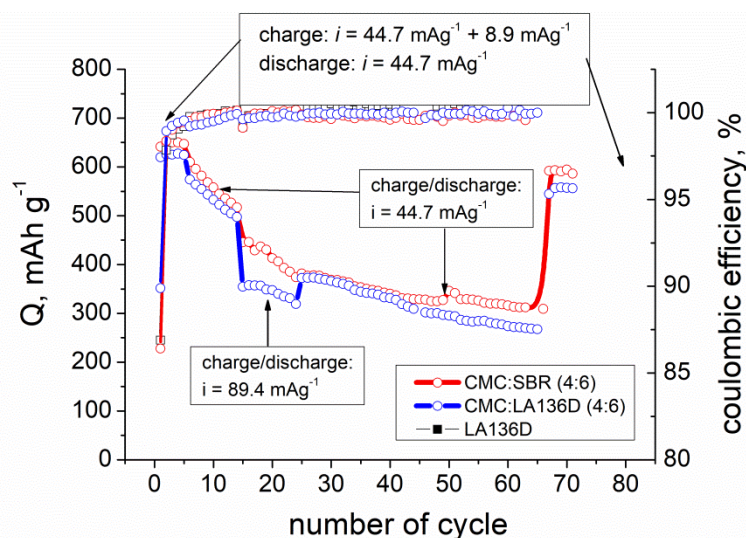
The initial specific capacity of silicon oxide (Fig. 1) is 600 to 650 mAh·g<sup>-1</sup> at a current density of 44.7 mA·g<sup>-1</sup> (the first 5 cycles of lithium intercalation into the structure of silicon oxide were carried out in two stages: (i) cycles at 44.7 mA·g<sup>-1</sup>, (ii) cycles at 44.7+ 8.9 mA·g<sup>-1</sup>). In the 1st cycle, the formation of a SEI layer consisting of oxides, fluorides, and lithium silicates (Li<sub>2</sub>O, LiF, Li<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) is observed.

**Table. 2.** Physicochemical and electrochemical parameters of the electrodes

Binder compositions, %	Q, mAh·g <sup>-1</sup>		Coulombic efficiency in the first cycle, %	Physical parameters of electrode			Average voltage (current density 44.7 mA·g <sup>-1</sup> )		
	1-st	5-th		δ, μm	d, g·cm <sup>-3</sup>	Porosity, %	5th	15th	75th
CMC: SBR (2:3)	623.34	626.5	86.90	70±2	0.821	22.36	0.176	0.199	0.286
CMC: LA136D (2:3)	641.57	647.06	86.40	65±2	0.748	29.30	0.174	0.209	0.281
LA136D (5:0)	595.74	600.37	89.89	70±2	0.733	30.72	0.193	0.223	0.348

The formation of SEI requires lithium ions, so the coulombic efficiency in the 1st cycle does not exceed 86-89%. The main parameters of the electrodes are presented in Table. 2.

In 2<sup>nd</sup> to 5<sup>th</sup> cycles, a slight increase in specific capacity occurs indicating a pretreatment of the electrode material. In this case, the Coulombic efficiency of silicon oxide in a half-cell increases to 99%.



**Fig. 1.** Dependence of the specific capacity of electrodes with different water-soluble binders on the number of cycle

Next 10 (6<sup>th</sup> to 15<sup>th</sup>) cycles have been carried out at a current density of intercalation/deintercalation of lithium ions of 44.7 mA·g<sup>-1</sup> (without additional charge at  $i = 8.9 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Here, a sharp drop in the specific capacity can be noted, amounting at  $1.7 \pm 0.1\%$  per cycle. A further increase in the current density to  $I = 89.4 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  leads to an even greater decrease in the specific capacity, which is 320 to 400 mA·g<sup>-1</sup> (16<sup>th</sup> to 25<sup>th</sup> cycles) when various binder materials are used. Increasing the current density above 90 mA·g<sup>-1</sup> (at the same charge/discharge currents) is not advisable since the practical capacity of the material becomes lower than the specific capacity of the graphite electrode. The subsequent decrease in the current density ( $I = 44.7 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) upon cycling (26 - 75 cycles) does not cause a noticeable increase in the specific capacity. It should be however noted that the decrease in specific capacity slows down and is  $0.4 \pm 0.1\%$  per cycle. Control cycling (76 - 80 cycles) at the current density of 44.7+8.9 mA·g<sup>-1</sup> shows the recovery of specific capacity values to

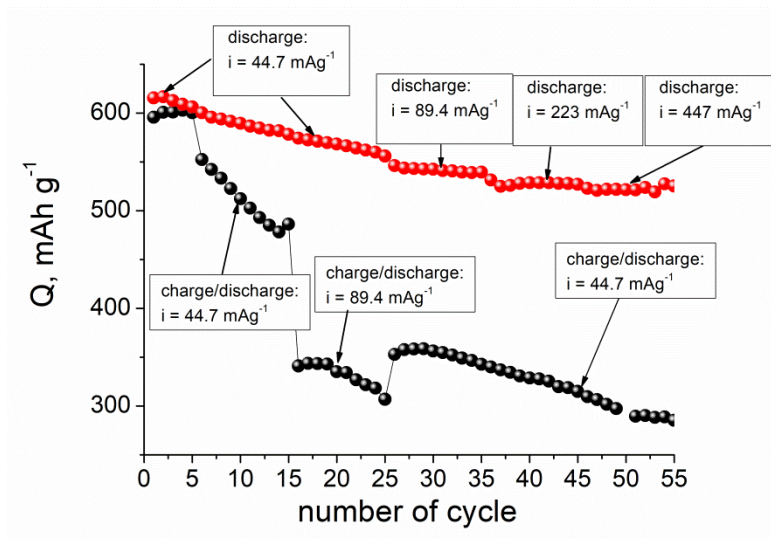
590 mA·g<sup>-1</sup> in the case of the CMC : LA136D binder composition, which allows us to conclude that the electrode material is incompletely worked through at a high rate of intercalation of lithium ions. The decrease in the specific capacity of silicon oxide after 80 cycles is 97, 65 and 60 mA·g<sup>-1</sup> in the case of CMC: SBR, LA136D and CMC: LA136D binders, respectively. A sharp decrease in the specific capacity of silicon oxide can be explained by several factors: silicon oxides are insulators with low intrinsic electrical conductivity, therefore, with a significant content of active material in the electrode, it is necessary to use low current densities when lithium ions are intercalated into the material structure;

- ❖ the particle size of the starting material is very large (52.7 μm), which limits the diffusion rate of lithium ions into the bulk. As a consequence, at the current density  $I > 10$  mA·g<sup>-1</sup>, an incomplete electrode charge process and a decrease in specific capacity are observed.

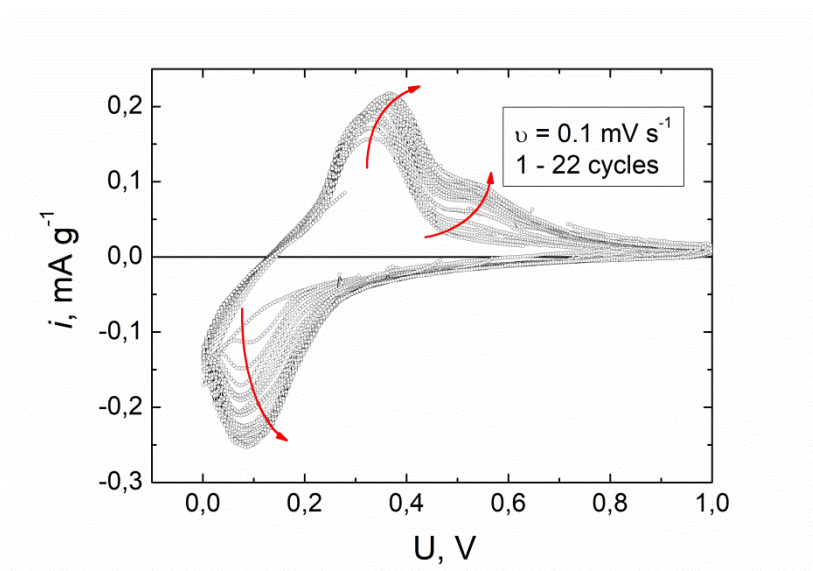
The use of various functional groups in the composition of binder materials makes it possible to obtain electrodes with a high degree of elasticity, good adhesion and cohesion of the material, as well as multiple silicon-oxygen bonds. This not only prevents the electrode from "cracking" during significant volume changes, but also contributes to its self-recovery.

It was also noted that when using two-stage charge ( $i = 44.7+8.9$  mA·g<sup>-1</sup>) in the case of SiO<sub>x</sub> electrodes, higher specific capacities are achieved upon cycling process. Here, no sharp decrease in the specific capacity of the material after the 5-th cycle is observed (Fig. 3). The specific capacity values slowly drop with increasing discharge current density.

Considering the behavior of silicon oxide upon cycling in the cyclic voltammetry (CV) mode in the voltage range from 0.0 to 1.0V, it can be noticed that a peak at 0.08V in the cathodic area and a counter-peak at 0.35V in the anodic area are observed corresponding to the intercalation/deintercalation of lithium ions to/from amorphous silicon (Fig. 3). In this voltage range, the formation of electrochemically inactive reaction products (Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) occurs.



**Fig. 2.** Dependence of the specific capacity of  $\text{SiO}_x$  electrodes on the cycle number at different current loads



**Fig. 3.** CV curves of  $\text{SiO}_x$  electrodes at the scanning rate of  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Moreover, the appearance and increase of a peak at  $0.54 \text{ V}$  is observed upon cycling, which is associated with the deintercalation of lithium ions from the crystalline phase of  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  at  $0.14 \text{ V}$ . This process leads to an increase in the irreversible capacity of the electrode material. In this regard, some authors recommend limiting intercalation potentials of lithium ions ( $0.1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) for improving the battery life to avoid the formation of a crystalline phase. It is noted that an increase in the specific capacity of silicon oxide is observed upon cycling at  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , which occurs more slowly than if the CCCV mode is used. This is associated

with a high potential sweep rate during the intercalation / deintercalation of lithium ions, which leads to a partial formation of amorphous silicon in the initial cycles. Upon cycling electrodes in the CV mode, the amount of silicon involved in the insertion/ deinsertion process of lithium ions increases.

### 3. Conclusion

Electrochemical properties of silicon oxide with water-soluble binders have been studied. It is shown that the use of a combination of CMC and LA136D binder materials allows saving 90% of the electrode capacity upon cycling for 85 cycles in various charge / discharge modes. It is noted that increasing the LA136D content of the electrode leads to an increase in material adhesion. At the same time, this fact does not affect the specific capacity of the material at a low discharge current density. It can be concluded that the specific capacity of the material strongly depends on the magnitude of the intercalation current of lithium ions.

### References

- [1] Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, L. Mai, Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019), 285-309 pp.
- [2] S.-W. Lee, M. T. McDowell, J.-W. Choi, Y. Cui, Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation, *Nano Lett.* 11 (2011), 3034–3039 pp.
- [3] H. Kim, E.-J. Lee, Y.-K. Sun, Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries. *Mater. Today.* 17 (2014) 285–297 pp.
- [4] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su, Recent advancement of SiO<sub>x</sub> based anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 363 (2017) 126–144 pp.
- [5] S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, K. Konno, Study on polymer binders for high-capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13487–13495 pp.
- [6] X. Feng, J. Yang, X. Yu, J. Wang, Y. Nuli, Low-cost SiO-based anode using green binders for lithium ion batteries. *J Solid State Electrochem* 17 (2013)2461–2469 pp.

# CYCLING EFFICIENCY OF NANOSIZED TiO<sub>2</sub> IN LITHIUM AND SODIUM BATTERIES

Lisnycha T.V., Globa N.I., Shmatok Yu.V., Chykyda T.Yu., Kirillov S.A.

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, 38A Vernadsky Ave., 03142*

*Kyiv, Ukraine*

The paper presents the results of studies of nanosized titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) samples synthesized by alkaline hydrolysis. The surface properties of the samples were modified using high-temperature annealing. As a result, samples with a specific surface area of 80-174 m<sup>2</sup>/g were obtained. The values of specific capacity in lithium and sodium cells were determined by galvanostatic cycling method. It is noted that the nature of the curves obtained, the values of specific capacity and its stability during cycling depend on the nature of the alkali metal cation and the surface properties of TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** titanium dioxide, surface properties, lithium cell, sodium cell.

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ЦИКЛУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО TiO<sub>2</sub> В ЛІТІЄВИХ ТА НАТРІЄВИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

Лісничка Т. В., Глоба Н. І., Шматок Ю. В., Чикида Т. Ю., Кириллов С. О.

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар*

*Вернадського 38а*

Діоксид титану TiO<sub>2</sub> відноситься до електродних матеріалів, що активно досліджуються в літій- і натрій-іонних джерелах струму, а також в суперконденсаторах [1 – 3]. Серед існуючих структурних модифікацій (рутил, анатаз, брукіт), TiO<sub>2</sub> зі структурою анатазу вважається найбільш перспективним завдяки високій практичній питомій ємності та здатності до зворотного циклування [1, 2].

При розробці синтезу та модифікування поверхневих і структурних властивостей зусилля розробників спрямовані на отримання нанорозмірних кристалів TiO<sub>2</sub>. Зменшення розмірів частинок TiO<sub>2</sub> до нанорівня підвищує

величину питомої ємності та сприяє покращенню циклічних та швидкісних характеристик  $\text{TiO}_2$  катодів при зарядженні-розрядженні [4 – 9].

В літературних джерелах розглядається декілька можливих механізмів зарядження-розрядження за участю  $\text{TiO}_2$  та катіону лужного металу ( $\text{Li}^+$  або  $\text{Na}^+$ ). Один, із запропонованих механізмів, пов'язаний з утворенням на першому циклі неупорядкованої шаруватої структури  $\text{M}_x\text{TiO}_2$  (де  $\text{M}$  –  $\text{Li}$  або  $\text{Na}$ ) з наступним зворотнім фазовим перетворенням між аморфним  $\text{TiO}_2$  та  $\text{M}_x\text{TiO}_2$  при подальшому циклуванні [10]. Результатом такого механізму є утворення на другому-третьому циклі структури  $\text{K}_x\text{TiO}_2$ , здатної до стабільного зворотного циклування.

Другий механізм пов'язаний зі зворотною інтеркаляцією-деінтеркаляцією катіону літію або натрію з мінімальними змінами в параметрах кристалічної ґратки, що відбуваються в результаті фазових перетворень [11, 12].

Результатом третього, із можливих механізмів, що розглядаються, є незворотна аморфізація кристалів  $\text{TiO}_2$  на першому циклі розряду з наступним утворенням в якості кінцевих продуктів металічного титану,  $\text{K}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [8, 13]. Реалізація одного із представлених механізмів визначає як термодинамічні, так і кінетичні характеристики  $\text{TiO}_2$  в літій- і натрій-іонних джерелах струму та залежить як від поверхневих і розмірних властивостей  $\text{TiO}_2$ , так і від складу електроліту [14].

Окрім того, на кінетичні та термодинамічні характеристики процесів відновлення-окислення впливають також відмінності в розмірах катіонів літію та натрію. Оскільки розмір катіону натрію суттєво більший ( $1,02 \text{ \AA}$ ), ніж катіон літію ( $0,76 \text{ \AA}$ ), швидкість твердофазної дифузії натрію в структурі  $\text{TiO}_2$  є сповільненою порівняно з твердофазною дифузією літію за аналогічних умов циклування.

Максимальна величина питомої ємності  $\text{TiO}_2$ ,  $335 \text{ мАгод/г}$ , досягається при утворенні сполуки  $\text{M}_x\text{TiO}_2$ , тобто за умови, що  $x = 1$ . Проте експериментально отримана питома ємність, як правило, є нижчою та залежить

від умов циклування, розмірних та поверхневих властивостей  $\text{TiO}_2$ , складу електроліту, в тому числі його питомої електропровідності та електрохімічної стабільності [3, 4, 15 – 17]. Більш детально питому ємність  $\text{TiO}_2$  в літєвих джерелах струму вивчали в роботах [17 – 25]. Зазначається, що зменшення розміру частинок та збільшення питомої поверхні  $\text{TiO}_2$  сприяє підвищенню питомої ємності та її збереженню в умовах циклування струмом високої густини [7, 8].

Аналогічно до літєвих джерел струму, властивості частинок  $\text{TiO}_2$  визначають його характеристики і в джерелах струму з натрієвим анодом [7, 8]. Зменшення частинок  $\text{TiO}_2$  до нанорозмірів дозволяє підвищити оборотну питому ємність від 125 до 135 мАгод/г за густини струму 36,85 мА/г [7, 8].

Збільшення питомої ємності та її збереження при циклуванні також можна досягти шляхом модифікування поверхні  $\text{TiO}_2$  сіркою [26] або вуглецевими матеріалами [27, 28]. Так, модифікування поверхні  $\text{TiO}_2$  вуглецем дозволяє обмежити агрегацію нанокристалів та компенсувати об'ємні зміни і, як результат, зменшити дифузійні обмеження на поверхні розподілу фаз електрод-електроліт. Окрім того, деякі конфігурації частинок  $\text{TiO}_2$  також сприяють підвищенню його питомих та швидкісних характеристик [7, 8, 29].

Для прикладу, нанодропи  $\text{TiO}_2$ -В мають питому ємність 150 мАгод/г при 20 мА/г [9]. Нанокуби з анатазу показують ємність 174 мАгод/г при 335 мА/г [30]. Питома ємність нанокристалічного  $\text{TiO}_2$  зі структурою анатазу, синтезованого з використанням паперу на основі целюлози та ізопропоксиду титану, в залежності від густини струму, мають ємність 150–50 мАгод/г [7, 8]. При порівнянні питомих характеристик електродів, що складаються з  $\text{TiO}_2$  зі структурами анатазу, рутилу, а також аморфного  $\text{TiO}_2$ @C, отриманого темплатним методом, було показано, що максимальна питома ємність 295 мАгод/г за густини струму 20 мА/г досягається для  $\text{TiO}_2$  зі структурою анатазу [31]. Також високі питомі ємності (до 170 мАгод/г) було отримано з використанням нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , вкритих вуглецем [32].



Окрім структурних та поверхневих характеристик  $\text{TiO}_2$ , важливим є вплив компонентів електроліту на процеси зворотного збереження літію і натрію. Електроліти повинні забезпечувати не тільки необхідний рівень електропровідності, але й бути електрохімічно стабільними в інтервалі напруги циклування. Крім цього, вірний вибір складу електроліту з одночасним поєднанням поверхневих і структурних характеристик  $\text{TiO}_2$ , сприяє формуванню стабільної твердоелектролітної плівки (ТЕП) на поверхні електродного матеріалу, здатної захистити її від сторонніх реакцій з компонентами електроліту. Це забезпечить високу питому ємність та її стабільність в умовах циклування [14].

Не дивлячись на значну кількість публікацій, пов'язаних з розробкою методів синтезу та модифікації властивостей  $\text{TiO}_2$ , дослідження взаємозв'язку між його поверхневими характеристиками та складом електроліту залишається в полі зору дослідників. Ціль роботи – визначити взаємозв'язок між поверхневими властивостями нанорозмірного  $\text{TiO}_2$ , синтезованого методом лужного гідролізу і модифікованого шляхом високотемпературного відпалу, та його питомими характеристиками в літійових та натрієвих джерелах струму, а також розглянути відмінності в механізмах процесів зарядження-розрядження  $\text{TiO}_2$  в літійових і натрієвих системах.

### **1. Методика експерименту**

У роботі використовували зразки  $\text{TiO}_2$ , отримані методом лужного гідролізу водних розчинів тетрахлориду титану ( $\text{TiCl}_4$ ) гідроксидом літію ( $\text{LiOH}$ ), відповідно до методики, запропонованої у роботі [17]. Одержані осадки промивали дистильованою водою до  $\text{pH} = 7$  та сушили за температури  $150^\circ\text{C}$  протягом 10 год. Далі зразки піддавали термічній обробці за різних умов:  $350^\circ\text{C}$  – 4 год.;  $350^\circ\text{C}$  – 26 год.;  $350^\circ\text{C}$  – 40 год.;  $350^\circ\text{C}$  – 40 год.;  $470^\circ\text{C}$  – 6 год. За рахунок зміни режиму відпалу поверхневі характеристики зразків  $\text{TiO}_2$  змінювались.

Фазовий склад синтезованих зразків  $\text{TiO}_2$  досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на рентгенівській установці DRON 4-07 з  $\text{Cu-K}\alpha$  випромінюванням. Розміри кристалітів визначали за рівнянням Шеррера по розширенню піку (101).

Морфологію та розміри частинок вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням електронного мікроскопу JSM 6700F (JEOL, Японія). Поруватість та розміри пор визначали методом BET по ізотермам адсорбції-десорбції азоту, одержаним за температури 77К на установці Micromeritics ASAP 2000 (США).

Електрохімічні дослідження проводили в дискових елементах габариту 2016 з літєвим або натрієвим анодом. Робочий електрод складався з досліджуваного  $\text{TiO}_2$ , електропровідної домішки у вигляді карбонізованої сажі Super P (Timcal, Швейцарія) та сполучника полівінілідендифториду (ПВДФ) Solef 6020 (Solvay, Бельгія), взятих у процентному масовому співвідношенні 85:10:5. Отриману суху суміш порціями додавали до розрахованої кількості 7% розчину ПВДФ в N-метилпіролідоні та перемішували на мішалці за швидкості обертання  $\sim 2500$  об/хв. Утворену однорідну суспензію за допомогою аплікатора наносили на алюмінієву фольгу ( $\delta = 50$  мкм) та сушили в сушильній шафі за температури 60–70°C до повного видалення розчинника. Далі покриття ущільнювали на вальцях, після чого вирубували електродні диски з робочою площею 2  $\text{cm}^2$ . Готові електроди безпосередньо перед складанням комірок сушили у вакуумі за температури 120°C впродовж 6 годин. Для дослідження  $\text{TiO}_2$  в літєвій системі в якості електролітів використовували 1М розчини  $\text{LiPF}_6$  (99.9 %, Gelon, China) в суміші розчинників етиленкарбонату (ЕК, Aldrich, 98 %) та диметилкарбонату (ДМК, Aldrich, 99 %) за їх об'ємного співвідношення 1:1. Для досліджень в натрієвій системі використовували 1М розчини  $\text{NaBF}_4$  в диметиловому ефірі тетраетиленгліколю (ТЕГДМЕ, Aldrich, 99 %). В якості сепараторів у випадку літєвих елементів використовували поліпропіленову плівку Celgard 2400, а у випадку натрієвих елементів –

подвійний шар целюлозно-паперового сепаратора TF 4030 (Nippon Kodashi, Japan) та поліпропіленового сепаратора ПОРП-А (Уфим, Росія). Всі операції з виготовлення комірок проводились в сухих рукавичних боксах з атмосферою аргону.

Для гальваностатичних досліджень використовували установку Neware Battery Testing System (Китай). Циклування вели в діапазоні напруги 1–2,75 В відносно  $\text{Li/Li}^+$  для комірок з літєвим анодом та 0,2–2,4 В відносно  $\text{Na/Na}^+$  в комітках з натрієвим анодом.

## 2. Результати експерименту та їх обговорення

На рисунку 1 представлені рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків  $\text{TiO}_2$ . Піки, присутні на дифрактограмах, вказують на утворення  $\text{TiO}_2$  з кристалічною структурою анатазу. Зі збільшенням тривалості та температури термообробки кристалічність  $\text{TiO}_2$  зростає, на що вказує збільшення інтенсивності відповідних піків. Розміри кристалітів, що були розраховані по розширенню піків (101), представлені в таблиці 1. З приведених даних видно, що зміна режиму термообробки приводить до порівняно невеликого збільшення кристалітів від 7 до ~10 нм.

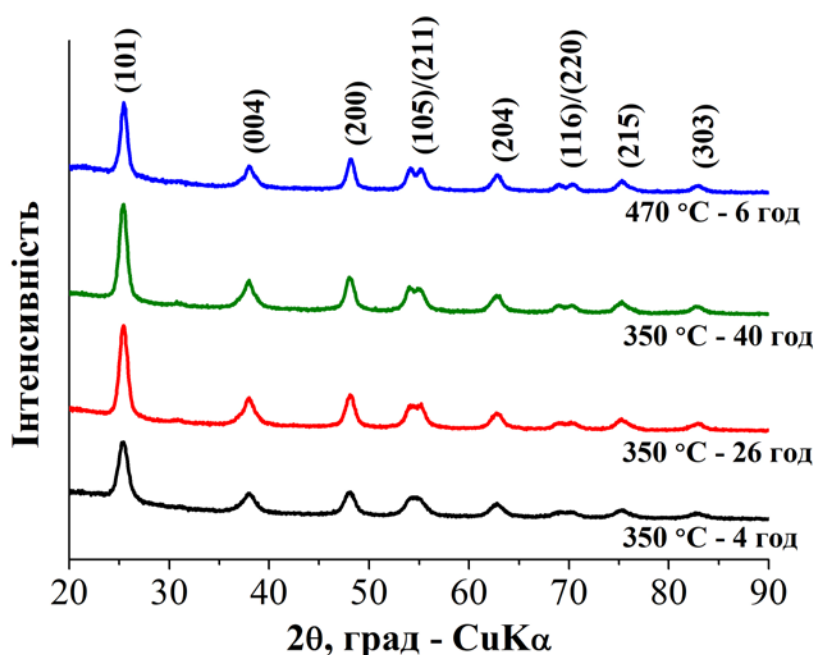
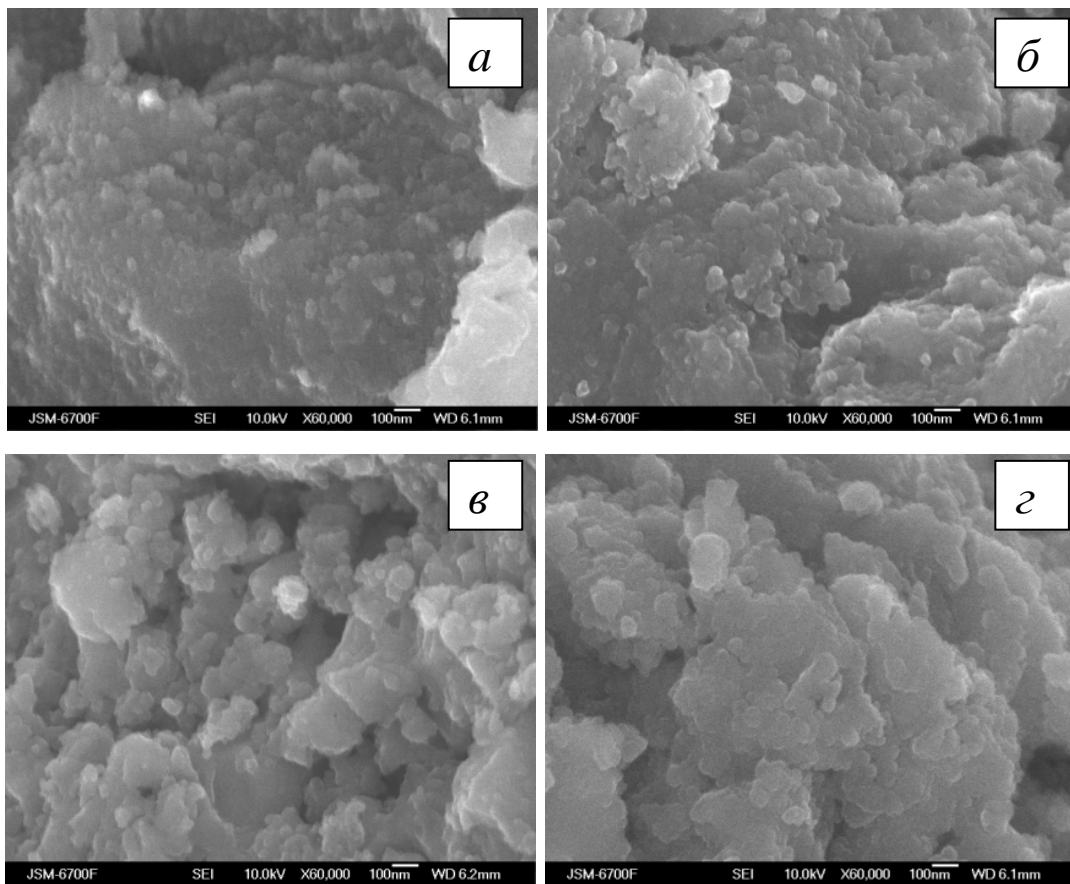


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків  $\text{TiO}_2$

**Таблиця 1.** Розміри кристалітів та властивості поверхні зразків  $\text{TiO}_2$

Зразок	$d_{(101)}$ , нм	$S_{\text{пит}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}$ , нм
350°C – 4 год.	7,0	174	0,264	2,2
350°C – 26 год.	8,5	125	0,230	2,65
350°C – 40 год.	8,8	113	0,225	2,7
470°C – 6 год.	9,8	80	0,152	2,75

Мікрофотографії, представлені на рисунку 2, показують, що зразки  $\text{TiO}_2$  складаються з нанорозмірних частинок з великим ступенем агломерації. В результаті збільшення тривалості та температури термообробки, спостерігається очікуване укрупнення розмірів частинок від ~40 нм до ~80 нм, що є більшим за розраховані розміри кристалітів ( $d_{(101)}$ , 7-10 нм). Це означає, що кожна окрема частинка  $\text{TiO}_2$  складається з декількох (до ~10) кристалітів.



**Рис. 2.** Мікрофотографії зразків  $\text{TiO}_2$  після термообробки (а) 350°C – 4 год., (б) 350°C – 26 год., (в) 350°C – 40 год., (г) 470°C – 6 год.

За даними порометричних досліджень, одержані для порошоків  $\text{TiO}_2$  ізотерми адсорбції-десорбції азоту за класифікацією IUPAC можуть бути віднесені до ізотерм IV типу з капілярною конденсацією в мезопорах. Відповідно до кривих розподілення пор за радіусом, їх основні розміри ( $R_{\text{пор}}$ , нм) майже не залежать від термообробки зразка і знаходяться в межах від 2,2 до 2,75 нм (табл. 1). Питома площа поверхні ( $S_{\text{шт}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), розрахована за методом БЕТ, і загальний об'єм пор ( $V_{\text{пор}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) є максимальними за умов термообробки  $350^\circ\text{C}$  – 4 год. та складають  $174 \text{ м}^2/\text{г}$  і  $0,264 \text{ см}^3/\text{г}$  відповідно. Збільшення тривалості термообробки та перехід до більш жорстких умов ( $470^\circ\text{C}$  – 6 год.) призводить до поступового зменшення питомої поверхні та об'єму пор до  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  і  $0,152 \text{ см}^3/\text{г}$  в результаті укрупнення частинок та їх спікання, таблиця 1.

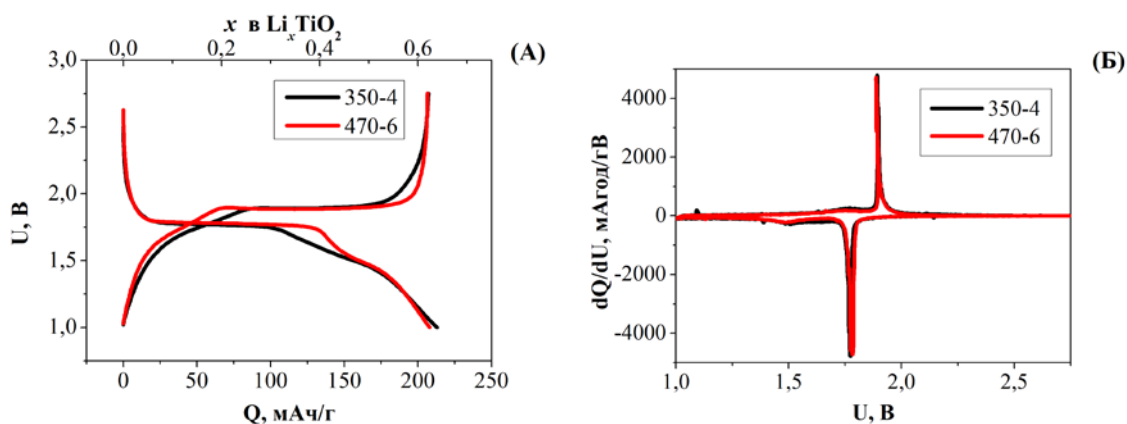
Грунтуючись на цих даних, в електрохімічних дослідженнях використовували зразки, отримані в умовах термічного відпалу  $350^\circ\text{C}$  – 4 год. (далі зр. 350-4),  $350^\circ\text{C}$  – 26 год. (далі зр. 350-26, тільки для натрієвої комірки) та  $470^\circ\text{C}$  – 6 год. (далі зр. 470-6), для яких структурні і поверхневі властивості найбільш суттєво відмінні.

#### *Характеристики $\text{TiO}_2$ в літієвих джерелах струму.*

Розрядно-зарядні криві та криві диференційної ємності, одержані на п'ятому циклі для зразків 350-4 і 470-6 в комірках 2016 з літієвим анодом в інтервалі напруги 1,0–2,75 В, показано на рисунку 3 (А, Б). Характер цих кривих є типовим для процесу інтеркаляції-деінтеркаляції літію з утворенням сполуки  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ . В заданому інтервалі напруги вони мають три основні ділянки, що відповідають різним стадіям інтеркаляції [19, 22, 33, 34]. Перша ділянка (до початку плато  $\sim 1,75$  В) пов'язана з формуванням твердого розчину без утворення нових фаз. Величина  $x$  в формулі твердого розчину  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  за даними [35] не перевищує 0,028. В наших експериментах ця величина складала не більше ніж 0,03, тобто була близькою до відомої з літератури. Розрядне плато за напруги  $\sim 1,75$  В відповідає утворенню сполуки  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , теоретична питома ємність якої за умов, що  $x = 0,5$ , складає  $167,5 \text{ мАгод/г}$ . Однак

практична величина  $x$  залежить від морфології поверхні та структури  $\text{TiO}_2$  і, як правило, не перевищує  $\sim 0,4$  [35]. Вважається [35], що розряд на цій ділянці напруги визначається одночасною присутністю як  $\text{TiO}_2$  з тетрагональною структурою, так і орторомбічного  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , що утворюється в результаті інтеркаляції літію.

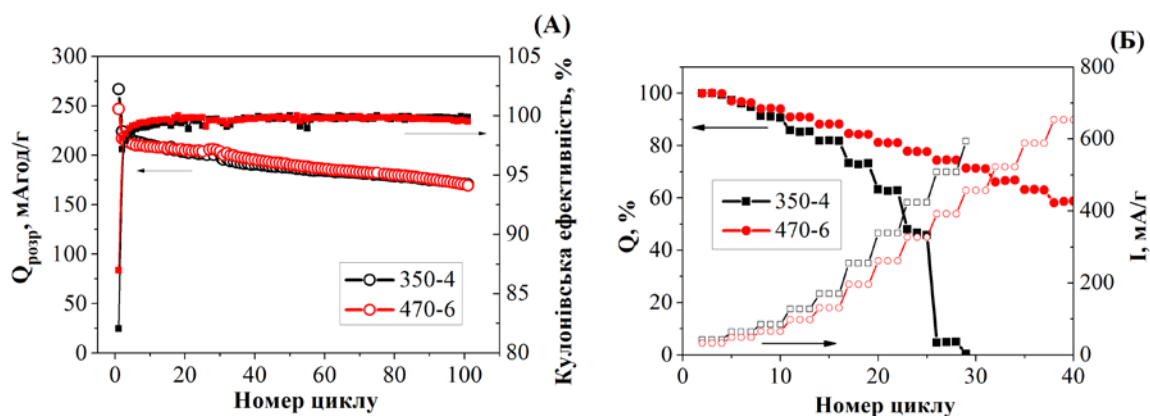
Доступ іонів літію до поверхні  $\text{TiO}_2$  є стадією, що обмежує кінетику розряду. Тому зменшення розміру частинок  $\text{TiO}_2$  розглядається як основний фактор, що сприяє підвищенню питомої ємності. Вважається, що за товщини шару  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  більш, ніж 3–4 нм, швидкість розряду суттєво знижується, що призводить до зменшення питомої ємності. Цій області напруги відповідає пік на кривих диференційної ємності, рисунок 3 (Б). На величину питомої ємності в цьому інтервалі напруги впливають розміри кристалітів, питома поверхня  $\text{TiO}_2$ , а також властивості ТЕП, сформованої на поверхні електроду. Перші з двох факторів визначаються поверхневими та структурними характеристиками  $\text{TiO}_2$ , а третій також залежить від складу електроліту [16, 35, 37 – 39].



**Рис. 3.** Заряд-розрядні криві 5-го циклу (А) та криві диференційної ємності (Б), отримані при циклуванні комірок  $\text{Li-TiO}_2$ . Густина струму 40  $\text{mA/g}$ , електроліт ЕК:ДМК 1М  $\text{LiPF}_6$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$

Незважаючи на практично однакові величини розрядної ємності обох зразків  $\text{TiO}_2$ , отримані в кінці розряду, питома ємність зразка 470-6 на 10% більша, ніж для зразка 350-4 при розряді до напруги 1,5 В.

Розряд в інтервалі напруги 1,7–1,0 В пов'язаний із заповненням залишків октаедричних позицій та утворенням сполуки  $\text{Li}_{0,5+x}\text{TiO}_2$  [36]. Ця ділянка розрядної кривої не має чіткого плато розрядної напруги. На кривій диференційної ємності вона присутня у вигляді слабкого розмитого піку. Кінетика процесу інтеркаляції в цьому інтервалі напруг визначається низьким коефіцієнтом дифузії літію в утвореному поверхневому шарі  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $x > 0,5$ ) [36]. За малої густини струму розряду-заряду (40 мА/г), рисунок 4 (А), питома ємність зразків 350-4 та 470-6 є практично однаковою як за величиною, так і за динамікою її зниження за циклуванням. Основна відмінність помітна лише на першому циклі, де питома ємність складає 267 та 247 мАгод/г для зразків 350-4 та 470-6 відповідно. Ми пов'язуємо її з особливостями формування ТЕП, властивості якої (товщина та склад) залежать від структури та поверхневих властивостей  $\text{TiO}_2$ , що в результаті впливає на величину кулонівської ефективності на першому циклі.



**Рис. 4.** Залежність питомої ємності  $\text{TiO}_2$  (А) від номеру циклу (густина струму 40 мА/г) та густини струму розряду (Б). Інтервал напруги циклування 1,0–2,75 В, електроліт ЕК:ДМК 1М  $\text{LiPF}_6$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$

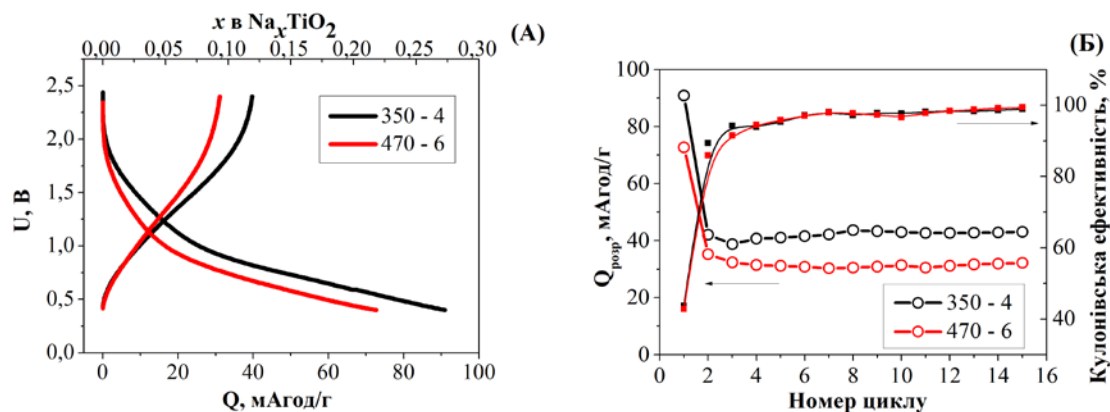
Зі збільшенням густини струму з 40 мА/г до 400 мА/г, рисунок 4 (Б), питома ємність зразка 350-4 зменшується приблизно на 50%, в той же час питома ємність зразка 470-6 знижується тільки на 25%. В цій роботі ми не проводимо аналізу особливостей формування ТЕП, але визначаємо значні відмінності в величині опору матеріалу ( $IR$  складової), що на першому циклі

для зразка 350-4 становить 159 Ом, а для зразка 470-6 – 46 Ом. З циклуванням  $IR$  складова для обох зразків зростає і за 100 циклів складає 669 Ом і 437 Ом відповідно для зразків 350-4 та 470-6.

### *Характеристики $TiO_2$ в натрійових джерелах струму.*

В натрійових джерелах струму  $TiO_2$  електроди циклюють зазвичай в інтервалі напруги 0,1–2,7 В відносно електроду порівняння з металічного натрію. Відповідно до літературних джерел, процеси взаємодії іонів натрію з  $TiO_2$  знаходяться в залежності від його структурних та поверхневих характеристик, діапазону напруги розряду та складу електроліту [11, 14].

На рисунку 5 показані криві розрядження-зарядження першого циклу (А) та зміна питомої ємності від номеру циклу (Б), отримані за циклування в інтервалі напруги 0,4–2,4 В в електрохімічних комірках 2016 з анодом із металічного натрію.



**Рис. 5.** Розряд-зарядні криві першого циклу (А) та залежність питомої ємності від номеру циклу (Б), отримані за циклування  $TiO_2$  в інтервалі напруги 0,4–2,4 В, густина струму 8 мА/г, електроліт: ТЕГДМЕ 1М  $NaBF_4$

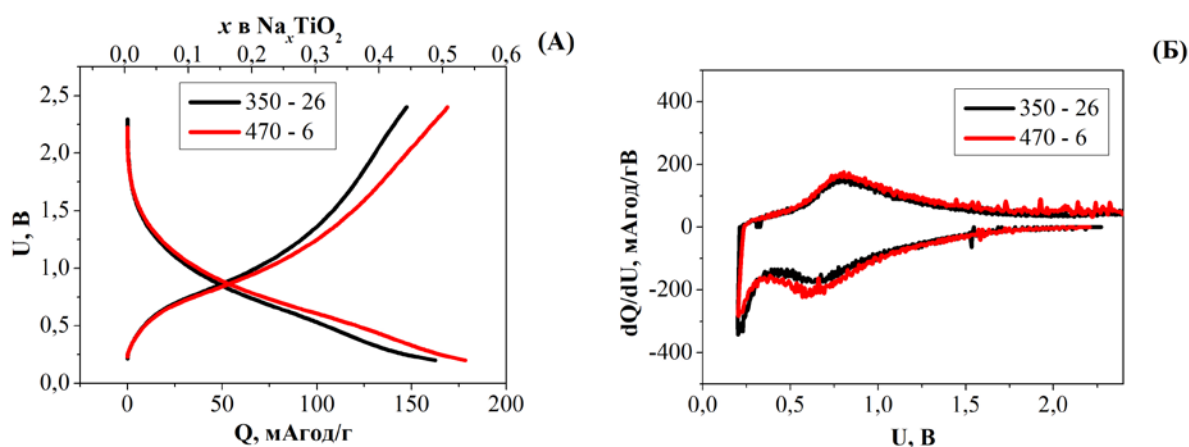
Подані криві суттєво відрізняються від аналогічних залежностей, отриманих в літійових комірках. Для них є характерною відсутність плато розрядної напруги. Окрім того, достатньо низька напруга розряду призводить до ускладнення основного процесу побічними реакціями, пов'язаними з розкладанням електроліту. Саме тому отримана на першому циклі величина кулонівської ефективності складає біля 43% за величини питомої ємності



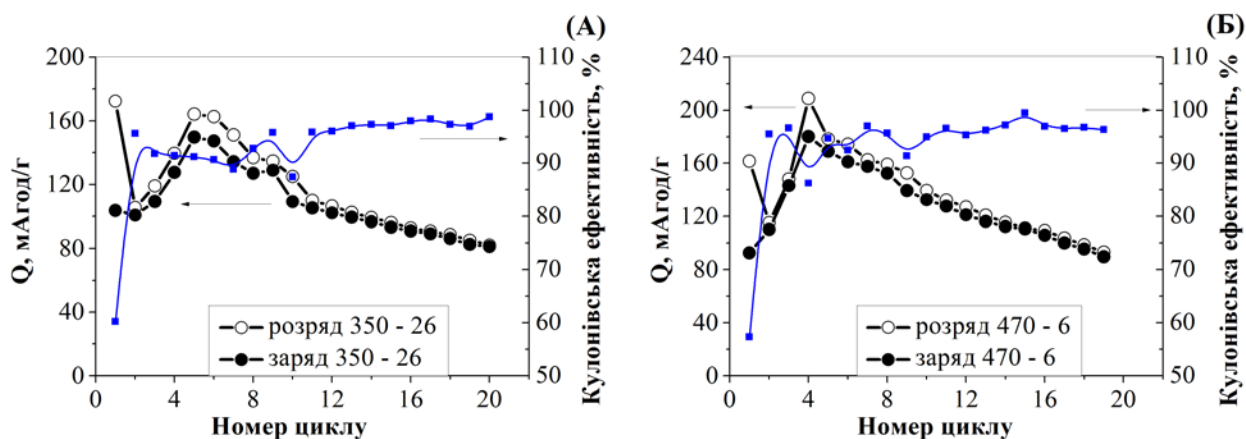
розряду 91 і 73 мАгод/г для зразків 350-4 та 470-6 відповідно. У сполучі  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  це відповідає величинам  $x \sim 0,12$  для зразка 350-4 ( $\sim 40$  мАгод/г) та  $\sim 0,09$  для зразка 470-6 ( $\sim 30$  мАгод/г). Більш висока питома ємність, отримана для  $\text{TiO}_2$  – 350-4, зберігається при подальшому циклуванні, рисунок 5 (А).

Відповідно до результатів [14], при розряді  $\text{TiO}_2$  до напруги 0,5 В, тетрагональна структура, притаманна  $\text{TiO}_2$  зі структурою анатазу, зберігається, і питома ємність зумовлюється формуванням ТЕП та поглинанням катіонів натрію поверхневим шаром частинок  $\text{TiO}_2$  [14]. Тому можна припустити, що в інтервалі напруги розряду до 0,4 В величина питомої ємності буде залежати від питомої поверхні  $\text{TiO}_2$ , що може пояснювати отримані відмінності.

Криві розрядження-зарядження та криві диференційної ємності, отримані на п'ятому циклі в інтервалі напруги 0,2–2,4 В показано на рисунку 6 (А, Б). Відповідно до [14], розряд до напруги 0,25 В може бути пов'язаний не тільки з отриманням  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ , а й з одночасною аморфізацією  $\text{TiO}_2$  частинок. Ступінь аморфізації залежить від складу ТЕП, що формується на поверхні електродів, і суттєво залежить від складу електроліту. Наведені результати показують, що поверхневі властивості  $\text{TiO}_2$  також здатні впливати на величину питомої ємності на перших циклах, але не впливають на динаміку її зміни за умов циклування, яка для обох зразків є подібною, рисунок 7.



**Рис. 6.** Розряд-зарядні криві (А) і криві диференційної ємності (Б) для 6-го циклу зразка 350-26 та 5-го циклу зразка 470-6, отримані в комірках з натрієвим анодом за циклування в інтервалі напруги 0,2–2,4 В, густина струму 8 мА/г, електроліт ТЕГДМЕ 1М  $\text{NaBF}_4$



**Рис.7.** Залежність питомої ємності та кулонівської ефективності від номеру циклу для зразка 350-26 (А) і 470-6 (Б). Інтервал напруги циклування 0,2–2,4 В, густина струму 8 мА/г, електроліт ТЕГДМЕ 1М NaBF<sub>4</sub>

Виходячи з рисунка 7, питома ємність, величина якої реалізується в зазначеному інтервалі напруги, суттєво змінюється від номеру циклу, на відміну від результатів, отриманих в комірках з металічним літєм. На першому циклі розряду вона складає 172 та 161 мАгод/г відповідно для зразків 350-26 і 470-6. Але завдяки низькій кулонівській ефективності на другому циклі спостерігається значне її зниження. На наступних 4–5 циклах питома ємність збільшується від 105 мАгод/г до 164 мАгод/г для зразка 350-26 та зі 102 до 209 мА/г для зразка 470-6.

Збільшення питомої ємності на перших циклах в роботах [7, 40] пояснюється низькою адсорбцією іонів натрію, пов'язаною як з особливостями поверхневих властивостей TiO<sub>2</sub>, так і з питомою електропровідністю електроліту. Після досягнення максимальної величини питомої ємності спостерігається поступове її зниження. Аналіз отриманих результатів показав, що однією із причин такого зниження є зростання IR складової величина якої складає 500 Ом на перших 5 циклах, але зростає до більш ніж 2000 Ом на 20 циклі.

### 3. Висновки

Зразки діоксиду титану  $\text{TiO}_2$  були синтезовані методом лужного гідролізу з їх наступним модифікуванням високотемпературним відпалом при  $350^\circ\text{C}$  протягом 4 годин та при температурі  $470^\circ\text{C}$  протягом 6 годин. Методом XRD було показано, що отримані зразки мають структуру анатазу. Підвищення температури з  $350^\circ\text{C}$  до  $470^\circ\text{C}$  приводить до зменшення величини питомої поверхні в 2,2 рази, зменшення розміру пор і незначного збільшення розмірів кристалітів.

Методом гальваностатичного циклування були визначені величини питомої ємності, її залежність від номера циклу і густини струму в комірках з літійєвим та натрієвим анодом. Показано, що характер кривих розряду-заряду в літійєвих і натрієвих комірках значно відрізняється. Отримані відмінності пов'язані з різницею в механізмах процесів, що відбуваються, і залежать від природи катіона.

При циклуванні високими густинами струму, величина питомої ємності в літійєвих комірках суттєво визначається поверхневими властивостями  $\text{TiO}_2$ . В натрієвих комірках величина питомої ємності в більшій мірі залежить від номера циклу, ніж від поверхневих характеристик  $\text{TiO}_2$ . На перших 4–5 циклах питома ємність підвищується, проте після досягнення максимального значення вона поступово знижується при одночасному збільшенні опору комірки.

### Література

- [1] T. Song, U. Paik, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 14–31.
- [2] W. Wang, Y. Liu, X. Wu, J. Wang, L. Fu, Y. Zhu, Y. Wu, X. Liu, *Advanced Materials Technologies*, 3 (2018) 1800004.
- [3] H. Kim, M.Y. Cho, M.H. Kim, K.Y. Park, H. Gwon, Y. Lee, K.C. Roh, K. Kang, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 1500–1506.
- [4] T. Du, W. Zhang, H. Peng, G. Jain, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 6229–6235.
- [5] W. Nachit, S. Touhtouh, Z. Ramzi, K. Benkhouja, R. Yazam, *Lithium-Ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices*, (2020).

- [6] X. Shi, Z. Zhang, K. Du, Y. Lai, J. Fang, J. Li, *Journal of Power Sources*, 330 (2016) 1–6.
- [7] L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, L.G. Chagas, S. Passerini, *Journal of Power Sources* 251 (2014) 379–385.
- [8] L. Wu, D. Bresser, D. Buchholz, G.A. Giffin, C.R. Castro, A. Ochel, S. Passerini, *Advanced Energy Materials*, 5 (2014) 1401142.
- [9] J.-Y. Liao, B.D.Luna, A. Manthiram, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2015) 801–806.
- [10] W. Li, M. Fukunishi, B.J. Morgan, O.J. Borkiewicz, K.W. Chapman, W. Pralong, A. Maignan, O.L. Lebedev, J. Ma, H. Groult, S. Komaba, D. Dambournet, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 1836–1844.
- [11] K.-T. Kim, G. Ali, K.Y. Chung, C.S. Yoon, H. Yashiro, Y.-K. Sun, J. Lu, K. Amine, S.-T. Myung, *Nano Letters*, 14 (2014) 416–422.
- [12] L. Kavan, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18 (2014) 2297–2306.
- [13] J. Li, J. Liu, Q. Sun, M.N. Banis, X. Sun, T.-K. Sham, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 11773–11782.
- [14] Z.-L. Xu, K. Lim, K.-Y. Park, G. Yoon, W.M. Seong, K. Kang, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1802099.
- [15] W.J. Macklin, R.J. Neat, *Solid State Ionics*, 53 (1992) 694–700.
- [16] U. Lafont, D. Carta, G. Mountjoy, A.V. Chadwick, E.M. Kelder, *Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1372–1378.
- [17] S.A. Kirillov, T.V. Lisnycha, S.I. Chernukhin, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2221–2226.
- [18] M. Madian, A. Eychmüller, L. Giebeler, *Batteries* 4 (2018) 7.
- [19] M. Wagemaker, W.J. Borghols, F.M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 4323–4327.
- [20] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma, H. Zhou, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 239–243.
- [21] M. Wagemaker, W.J. Borghols, E.R. van Eck, A.P. Kentgens, G.J. Kearley, F.M. Mulder, *Chemistry—A European Journal*, 13 (2007) 2023–2028.
- [22] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, J.M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1263–1269.
- [23] Y.-S.Hu, L. Kienle, Y.G. Guo, J. Maier, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1421–1426.
- [24] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zúkalová, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, M. Graetzel, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 477–485.
- [25] S.S. El-Deen, A.M. Hashem, A.A. Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger, C.M. Julien, *Ionics*, 24 (2018) 2925–2934.
- [26] J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li, *Advanced materials*, 28 (2016) 2259–2265.
- [27] B. Li, B. Xi, Z. Feng, Y. Lin, J. Liu, J. Feng, Y. Qian, S. Xiong, *Advanced materials*, 30 (2018) 1705788.

- [28] J.Y. Hwang, S.T. Myung, J.H. Lee, A. Abouimrane, I. Belharouak, Y.K. Sun, *Nano Energy*, 16 (2015) 218–226.
- [29] Y. Xu, E.M. Lotfabad, H. Wang, B. Farbod, Z. Xu, A. Kohandehghan, D. Mitlin, *Chemical Communications*, 49 (2013) 8973–8975.
- [30] X. Yang, W. Chao, Y. Yang, Y. Shang, X. Jia, J. Chen, X. Ji, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8800–8807.
- [31] D. Su, S. Dou, G. Wang, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 6022–6029.
- [32] D. Bresser, B. Oschmann, M.N. Tahir, F. Mueller, I. Lieberwirth, W. Tremel, R. Zentel, S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) A3013–A3020.
- [33] V. Gentili, S. Brutti, L.J. Hardwick, A.R. Armstrong, S. Panero, P.G. Bruce, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 4468–4476.
- [34] A.K. Rai, L.T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kang, B.J. Paul, J. Song, J. Kim, *Electrochimica Acta*, 90 (2013) 112–118.
- [35] K. Shen, H. Chen, F. Klaver, F.M. Mulder, M. Wagemaker, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 1608–1615.
- [36] B.J. Morgan, G.W. Watson, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1657–1661.
- [37] D.P. Singh, A. George, R.V. Kumar, J.E. ten Elshof, M. Wagemaker, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 19809–19815.
- [38] M. Søndergaard, Y. Shen, A. Mamakhel, M. Marinaro, M. Wohlfahrt-Mehrens, K. Wonsyld, S. Dahl, B.B. Iversen, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 119–126.
- [39] E. Madej, E. Ventosa, S. Klink, W. Schuhmann, F. La Mantia, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 7939–7945.
- [40] A. Auer, E. Portenkirchner, T. Götsch, C. Valero-Vidal, S. Penner, J. Kunze-Liebhäuser, *ACS Applied materials & interfaces*, 9 (2017) 36828–36836.

# Ti-Si-C IN-SITU COMPOSITE AS A POTENCIAL MATERIAL FOR LIGHTWEIGHT SOFC INTERCONNECTS

Podhurska<sup>a</sup> V., Brodnikovskiy<sup>b</sup> D., Vasyliv<sup>a</sup> B., Gadzyra<sup>b</sup> M., Tkachenko<sup>c</sup> S.,  
Čelko L., Ostash<sup>a</sup> O., Brodnikovska<sup>b</sup> I., Brodnikovskiy<sup>b</sup> Ye., Vasylyev<sup>b</sup> O.

<sup>a</sup>*Karpenko Physico-Mechanical institute of NASU, Naukova str. 5, 79060, Lviv, Ukraine*

<sup>b</sup>*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Krzhizhanivsky str. 3, 03680, Kyiv, Ukraine*

<sup>c</sup>*Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkyňova 656/123, 612 00 Brno, Czech Republic*

Due to the investigation of the fracture surfaces of the Ti–Si–Al–Zr samples tested at various temperatures [1, 2], structural and metallurgical aspects of the composite strength change have been observed. This material is similar to the Ti–Si–C material under study. It is known that in the relatively coarse-grained materials of the Ti–Si–Al–Zr system, the transgranular cleavage micromechanism dominates at temperatures up to 500 °C. There are some areas where the crack grew without changing the micro-relief of the fracture surface over a distance of several grains. In these cases, the intermetallic phase (Ti, Zr)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> did not affect either the fracture character or the fracture toughness level. In this temperature range (20–500 °C), only brittle fracture occurs where the fracture toughness is determined by the presence of defects in the material. With the change in the microstructure of the composites, the micromechanism of crack propagation changes qualitatively. The fine-grained microstructure formed by special thermomechanical treatment [3] causes higher fracture toughness and strength. In such materials, unlike coarse-grained ones, the dislocation mechanism of stress relaxation during crack growth dominates. Fine titanium silicide precipitations and intermetallics located at the (α, β)-titanium boundaries, reducing the effective size of the sliding plane, contribute to the formation of a weakly disoriented cell microstructure. Therefore, dimple fracture of the samples occurs. On fracture surfaces of coarse-grained composite samples tested at temperatures above 500 °C, ductile fracture components appear as a result of

plastic deformation. The  $Ti_5Si_3$  silicide particles failure is brittle. However, these particles are not separated from the titanium matrix even at 900 °C, indicating that there is a high cohesive strength of the matrix-inclusion boundaries. As the material becomes more ductile with increasing test temperature, the microcracking of the intermetallic particles becomes more frequent, reducing thus the effect of structural inhomogeneity of the composites. Such structural changes contribute to the strength of coarse-grained composites at 600 °C, while in the fine-grained materials it is somewhat reduced, which is due to an increase in their ductility.

An increase in the fracture toughness of coarse-grained composites at temperatures above 600 °C was noted. Unlike the behavior of the materials at lower temperatures, where there are still some signs of brittle intergranular cracking, the dimple fracture micromechanism dominates here, and the fracture toughness is obviously proportional to the depth of the dimples and the yield stress. At temperatures above 700 °C, this micromechanism begins to change with high-temperature intergranular fracture, and already in the temperature range of 800–900 °C, the fine-grained composites are inferior to the coarse-grained ones in terms of fracture toughness. Obviously, the high temperature fracture toughness of the composites is proportional to the size of the titanium grains and eutectic colonies and their strength, including the cohesive strength.

## **1. Experimental**

The starting components were a nanosized powder of nonstoichiometric silicon carbide (a solid solution of carbon in silicon carbide, SiC–C) [4, 5] and titanium hydride powder produced from titanium sponge (as per TU U 14-10-026-98) produced by the PJSC “Titanium Institute”. The powder of nanosized SiC is characterized by a low lattice parameter ( $a = 0.43528$  nm) and specific surface area of 18–25 m<sup>2</sup>/g. Titanium hydride and SiC–C powders were mixed in a planetary-ball mill unit in ceramic drums with hard-alloy balls for 30 min. The powder mixtures were compacted in a steel tool set. The compacts were thermally treated in a vacuum furnace at 1200 °C for 1 h in medium vacuum (as per GOST 5197–85). After that, the compacts were ground in a planetary-ball mill for 30 min to obtain the powder of

composite material of Ti–Si–C system. The Ti–Si–C composite material was sintered of the powder using the industrial installation SPD-120 with induction heating, developed in the special designer bureau at I.M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science of the NAS of Ukraine, in air at 1250 °C and an isostatic pressure of 35 MPa. Temperature control was carried out using an optical pyrometer whose measurement accuracy did not exceed  $\pm 20$  °C.

The X-ray diffraction (XRD) analysis for determining phase composition of the material investigated was carried out using a X-ray diffractometer SmartLab 3 kW (Rigaku, Japan), while the evaluation of phase composition was carried out by the Rietveld method using HighScore Plus software (PANalytical, The Netherlands).

The metallographical preparation of Ti-Si-C composite samples was done by conventional techniques of wet grinding and diamond paste polishing using the automated preparation system Tegamin 30 (Struers, Denmark). The final mechanical-chemical polishing was carried out using a Struers suspension of OP-Chem.

The microstructure of Ti-Si-C composite was examined using the scanning electron microscope (SEM) Lyra 3 (Tescan, Czech Republic) equipped with the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector XFlash 5010 (Bruker, USA) both in secondary electron (SE) and back-scattered electron (BSE) imaging modes.

To study mechanical behavior of the material in various modes three-point bend test was performed using beam samples of size 5×5×35 mm [6, 7]. At least 3 samples were used for each test mode. Samples were tested in as-received state in air at 20°C (mode 1), after exposure for 3 h in air at 600°C (mode 2) and for 3 h in hydrogen at 600°C (mode 3). For testing in hydrogen, samples were placed in a sealed chamber, which provided heating using electrical resistance furnace.

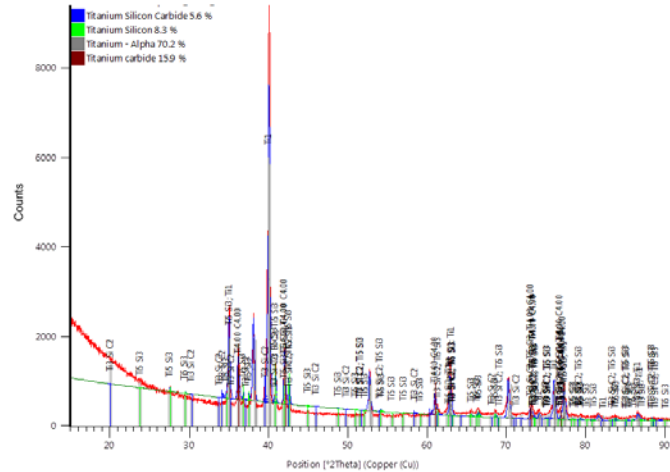
The relative stiffness  $E/E_0$ , where  $E$  is Young's modulus, was estimated by the ratio between tangents of the slopes of linear domains of the corresponding “stress–flexure” diagrams for the material after treatment and in the as-received state.

The specific electrical conductivity  $\sigma$  was determined in air at 20°C by the four-point scheme [8].



## 2. Results and discussion

The pattern collected from the pristine Ti–Si–C composite sample is shown in Fig. 1. Results of XRD analysis is summarized in Table 1. Four phases were identified in this composite material. According to the XRD results, the TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, α-Ti, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> phases content was found to be 15.1 wt%, 10.8 wt%, 62.3 wt%, and 11.8 wt%, respectively.

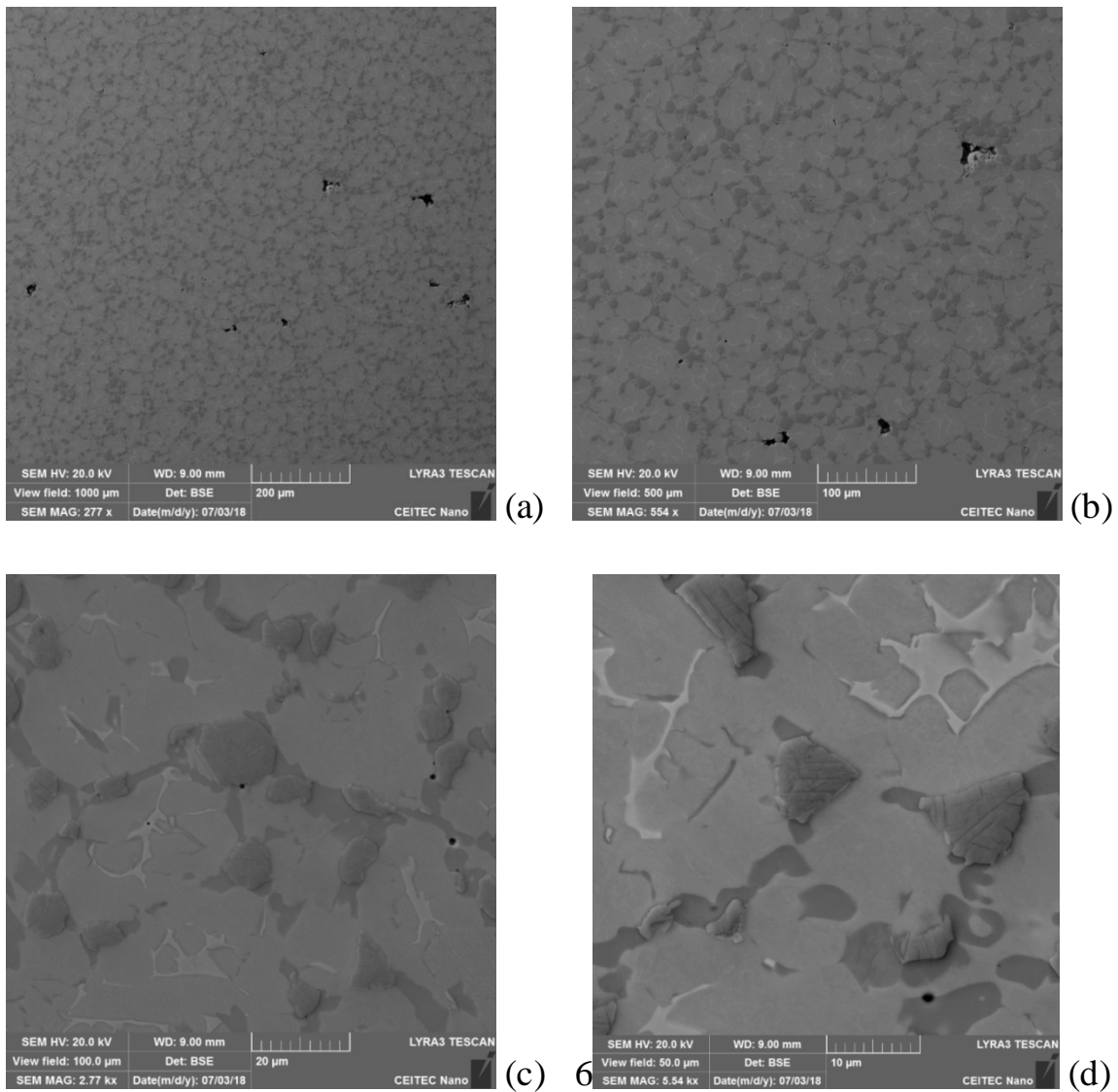


**Fig. 1.** The XRD pattern collected from the pristine Ti–Si–C composite sample.

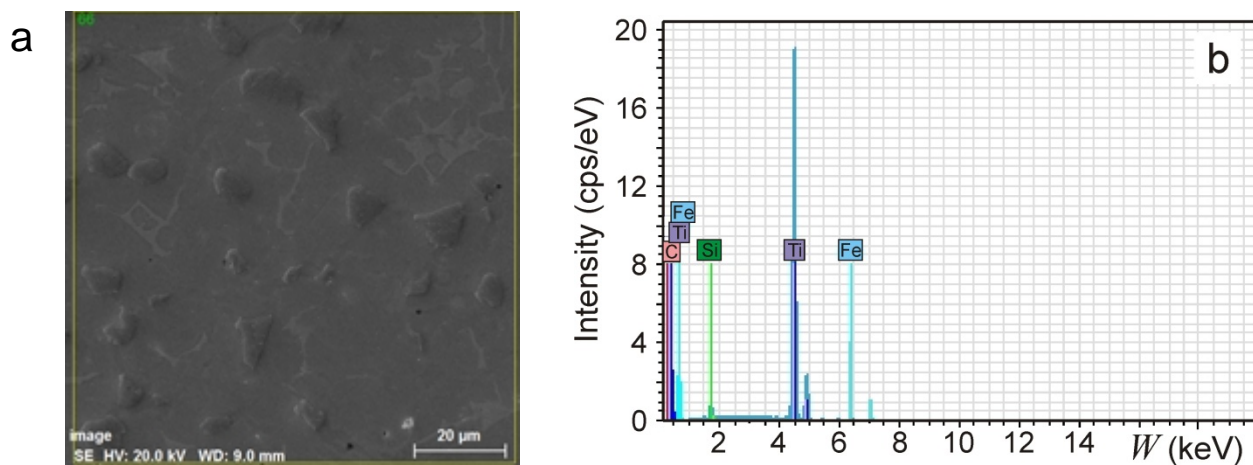
**Table 1.** The data of XRD analysis of the pristine Ti–Si–C composite (see Fig. 1)

Phase	Reference code	Compound name	Crystallographic parameters	Phase content (wt%)
Titanium carbide	96-591-0092	Titanium carbide TiC	Crystal system: Cubic Space group: Fm-3m Space group number: 225	15.1
Titanium silicon	98-006-2591	Titanium silicide (5/3) Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Crystal system: Hexagonal Space group: P6 <sub>3</sub> /mcm Space group number: 193	10.8
Titanium (alpha)	98-005-2522	Titanium (alpha)	Crystal system: Hexagonal Space group: P6 <sub>3</sub> /mmc Space group number: 194	62.3
Titanium silicon carbide	98-008-8578	Titanium silicon carbide (3/1/2) Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Crystal system: Hexagonal Space group: P6 <sub>3</sub> /mmc Space group number: 194	11.8
Total				100.00

The morphology of these phases was investigated in details using the microstructure images made at various magnifications. At low magnifications, one can see quite homogeneous microstructure of the Ti–Si–C composite (Fig. 2a, b). A small amount of pores of 10–90  $\mu\text{m}$  in size can be detected. The porosity of the composite is about 0.2–0.4%. At higher magnifications, we can observe distinct microstructural components of the Ti–Si–C composite (Fig. 2c, d).



**Fig. 2.** SEM microstructure of the Ti–Si–C composite in as-received state at various magnifications. Scale bars: 200  $\mu\text{m}$  (a), 100  $\mu\text{m}$  (b), 20  $\mu\text{m}$  (c), and 10  $\mu\text{m}$  (d).



**Fig. 3.** SEM microstructure (scale bar 20 μm) of the Ti–Si–C composite in as-received state (a) and corresponding spectra of EDS analysis (b).

**Table 2.** The data of XRD analysis of the pristine Ti–Si–C composite (see Fig. 1)

Element	wt%	at%
C K	1.21	4.62
Si K	1.39	2.27
Ti K	96.54	92.41
Fe K	0.86	0.70
Total	100.00	100.00

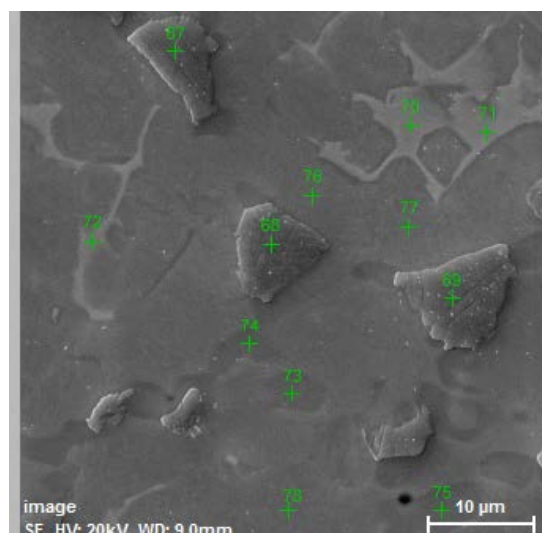
The results of EDS analysis showed some difference in chemical composition of the Ti–Si–C composite material as compared to the results of XRD analysis. According to EDS analysis (Fig. 4 and Table 3), this material is a metal-matrix composite of Ti–Si–C system with high titanium content (about 65–67 vol%). It possibly comprises the titanium carbide phase, MAX-phase, titanium phase with high iron content (intermetallic phase), and titanium matrix phase.

The titanium carbide phase (TiC, see spectra 67–69 in Fig. 4) is in the form of distinct compacted particles of dark-gray color about 10 μm in size. The particles are distributed more or less uniform at the boundaries encompassing a few titanium lamella packets. The total amount of the titanium carbide phase estimated optically using the microstructure image (Fig. 2b) is about 13–15 vol%.

The silicon enriched titanium phase with a small amount of carbon composition looks like drowned areas of dark-gray color about 5  $\mu\text{m}$  in size (see spectra 73–75 in Fig. 4). These areas united sometimes in colonies are located at the boundaries of titanium lamella packets similar to the titanium carbide phase. Maybe, they comprise both the titanium silicide ( $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ) and MAX-phase ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) identified by XRD analysis (see Table 1). The total area occupied by them (Fig. 2b) is about 7–10 vol%.

The intermetallic phase consisting of about 89.3 wt% Ti, 0.9 wt% C, 8.4 wt% Fe, 0.76 wt% Cr, and 0.6 wt% Ni (see spectra 70–72 in Fig. 4 and Table 3) is located at the boundaries of separate titanium lamella packets. It is mostly in the form of thin laths of light-gray color but sometimes appears like lath packages. In most cases, this phase does not interfere with the titanium carbide phase or MAX-phase (Fig. 2b). Since the total amount of the intermetallic phase (Fig. 2b) seems to be about 3–5 vol%, it was not identified by XRD analysis (see Table 1).

The titanium phase ( $\alpha$ -Ti of about 99 wt% Ti, see Table 3) with a small amount of carbon (about 0.6 wt%) and silicon (about 0.4 wt%) is a matrix phase. Its amount in the composite is about 70–75 vol%.



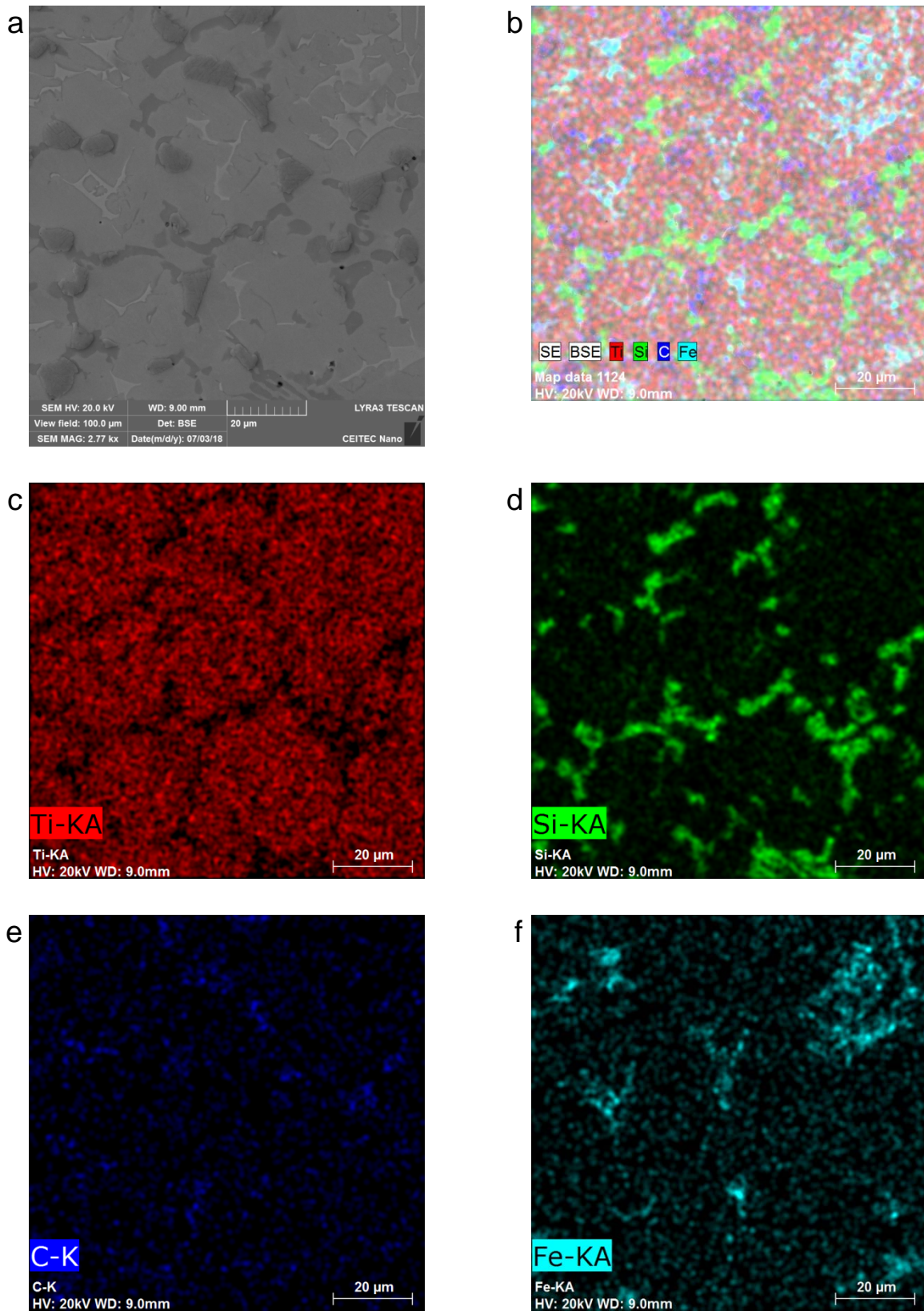
**Fig. 4.** SEM (SE) image of the Ti–Si–C composite microstructure and the locations of EDS analysis spectra.

**Table 3.** The data of EDS analysis of chemical composition (in wt%) of Ti–Si–C composite phases (see spectra 67–78 in Fig. 4)

Spectrum	Element						Phase
	C	Si	Ti	Fe	Cr	Ni	
67	5.64	–	94.36	–	–	–	1
68	6.14	–	93.86	–	–	–	
69	5.03	–	94.97	–	–	–	
70	0.97	–	89.44	8.24	0.79	0.56	2
71	0.83	–	89.40	8.36	0.78	0.63	
72	0.85	–	89.10	8.72	0.73	0.60	
73	1.79	21.35	76.86	–	–	–	3
74	1.61	21.17	77.22	–	–	–	
75	1.85	20.63	77.52	–	–	–	
76	0.95	0.64	98.41	–	–	–	4
77	0.66	0.35	98.99	–	–	–	
78	0.57	0.40	99.03	–	–	–	

Based on the obtained data of EDS mapping, we can see the areas of a predominance of each phase presented and locations of the boundaries of formed aggregates consisting of titanium lamella packets (Fig. 5).

Thus, distributed in titanium phase, the colonies of the titanium carbide and silicide phases and MAX-phase encompass aggregates of 50–80  $\mu\text{m}$  in size consisting of a few titanium lamella packets whereas the intermetallic phase is mostly located at the boundaries of the packets inside such aggregates (Figs. 2b and 5). Thus, the subsequence of phases formation may be as follows: in the beginning of sintering process, titanium carbides and silicides and MAX-phase were formed; then, the recrystallization of titanium grains occurred; finally, the intermetallic phase was formed at the boundaries of growing titanium lamella packets.



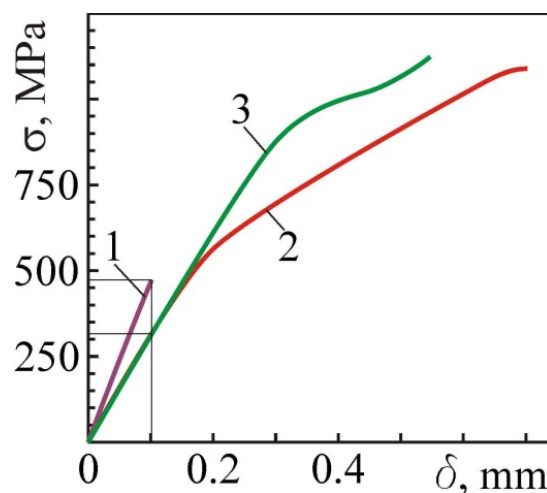
**Fig. 5.** SEM microstructure (scale bar 20 μm) of the Ti-Si-C composite in as-received state (a) and corresponding EDS maps of distribution of all presented elements (b), Ti (c), Si (d), C (e), and Fe (f).

A positive effect of the operating temperature (600 °C) on its plasticity (30% reduction of the Young's modulus, see Table 4) and strength was revealed for the Ti–Si–C composite (Fig. 6). The ultimate bend strength of the composite at 600 °C is twice as high as at 20 °C (Table 4). This positive effect is further enhanced in hydrogen.

No change in electrical conductivity of the material after testing in hydrogen at 600 °C was detected comparing to as-received state (Table 4), whereas substantial drop of electrical conductivity was found after holding for 3 h and testing samples in air at 600 °C due to thin titanium oxide film formed on their surface.

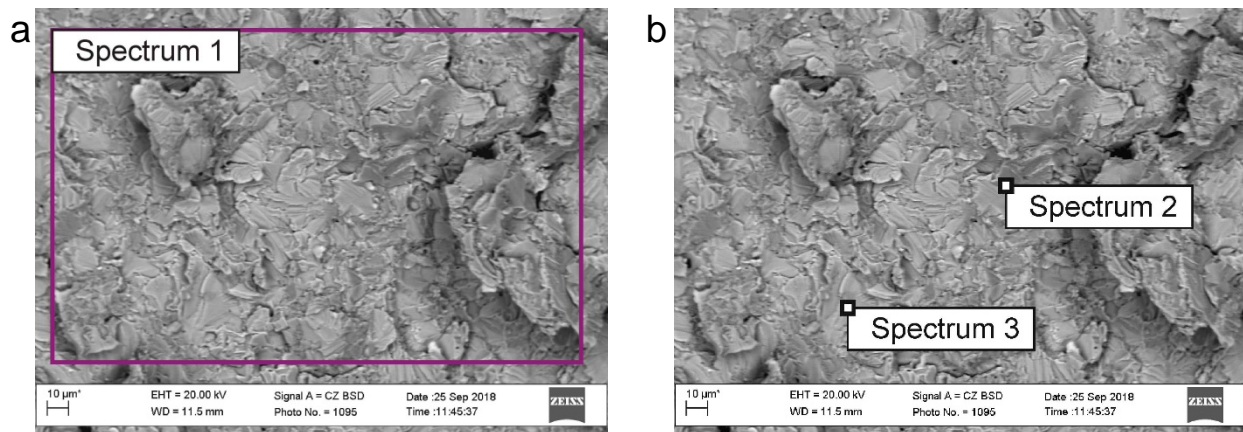
**Table 4.** The testing modes for the Ti–Si–C composite and corresponding ultimate bend strength ( $\sigma_f$ ), relative stiffness ( $E/E_0$ ), and electrical conductivity ( $\sigma$ )

Testing mode				$\sigma_f$ (MPa)	$E/E_0$ (%)	$\sigma$ (S/m)
Mode marking	Holding time (h)	Atmosphere	Testing temperature (°C)			
1	–	air	20	493	100.0	$1.2 \cdot 10^5$
2	3	air	600	939	69.7	$4.4 \cdot 10^3$
3	3	hydrogen	600	1061	70.1	$1.2 \cdot 10^5$



**Fig. 6.** Stress vs displacement dependences for Ti–Si–C samples tested under three-point bending in as-received state in air at 20°C (mode 1), after exposure for 3 h in air at 600°C (mode 2), and for 3 h in hydrogen at 600°C (mode 3). The numbers near the curves correspond to test modes.

Comparing the composites of Ti–Si–Al–Zr and Ti–Si–C systems, we note the similarity of their microstructures. Based on the results of EDS analysis of the Ti–Si–C composite sample tested under three-point bending in as-received state in air at 20 °C, an increased concentrations of silicon (1.05 wt%) and carbon (3.12 wt%) at the grain boundaries were found (Fig. 7 and Table 5) as compared to their contents in titanium grains (respectively 0.75 wt% and 1.87 wt%). Taking into account general percentage of silicon (4.08 wt%) and carbon (5 wt%) in the bulk of the material (Fig. 7a and Table 5), it was concluded that most of these elements were located at the boundaries of titanium grains as constituents of the the titanium carbide phase and MAX-phase.



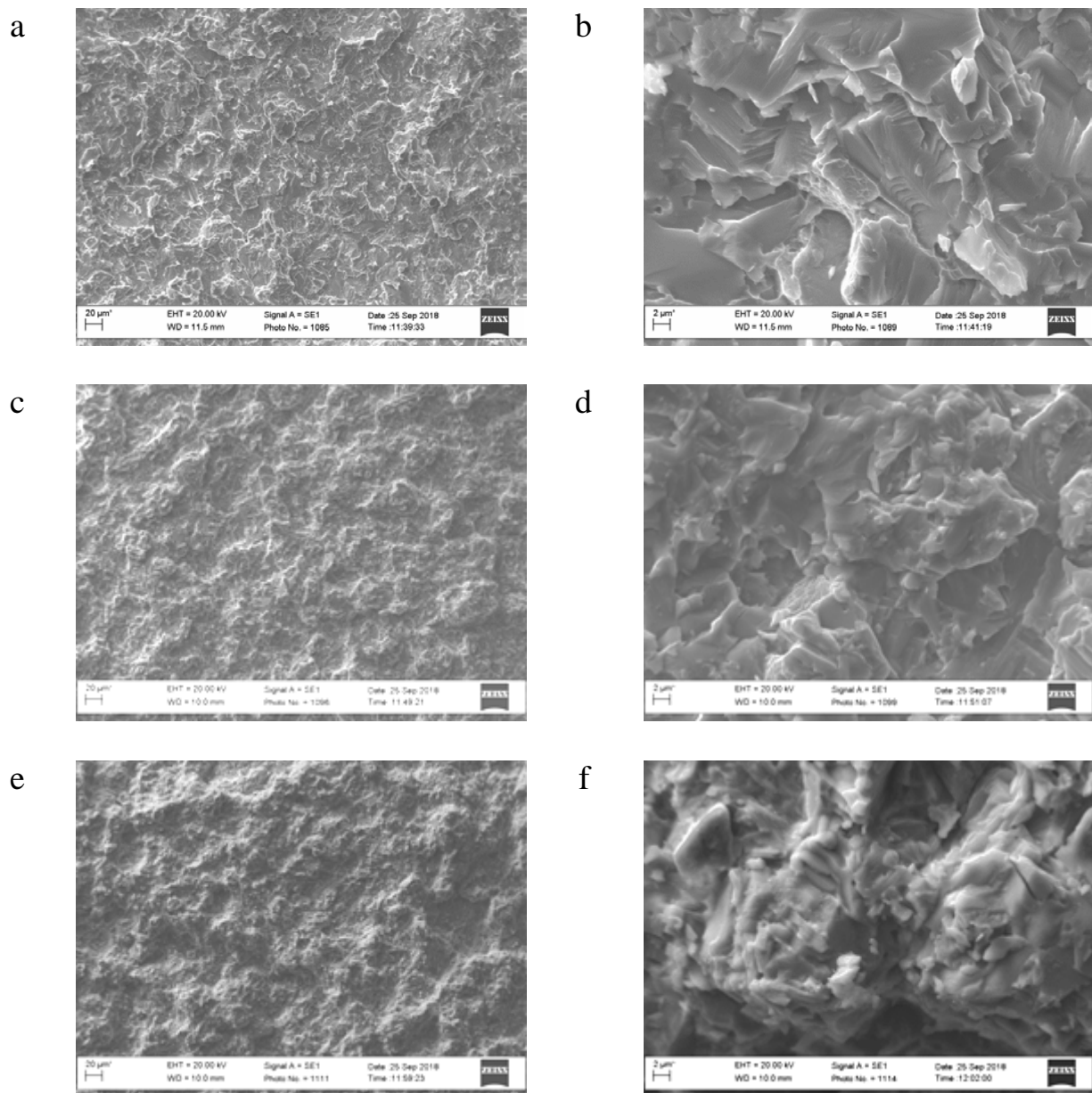
**Fig. 7.** EDS analysis of the Ti–Si–C sample tested under three-point bending in as-received state in air at 20°C (scale bar 10 μm): (a) spectrum 1; (b) spectra 2 and 3.

**Table 5.** The data of EDS analysis of the Ti–Si–C sample tested under three-point bending in as-received state in air at 20°C (see spectra 1–3 in Fig. 7)

Element	Spectrum					
	1		2		3	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C K	5.00	16.92	3.12	11.31	1.87	7.03
Si K	4.08	5.91	1.05	1.62	0.75	1.21
Ti K	90.92	77.17	95.83	87.07	97.38	91.76
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



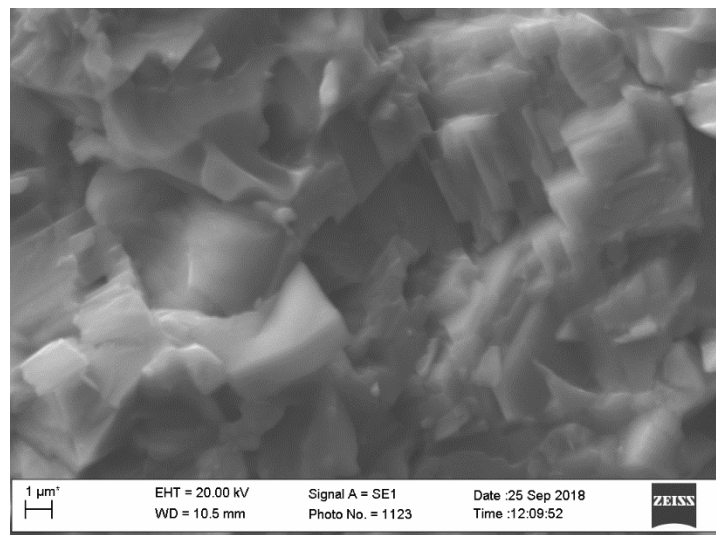
Therefore, in the Ti–Si–C composite under study at 20 °C in air, fracture is initiated by microcracking of the brittle titanium carbide and silicide phases and MAX-phase at the boundaries of the  $\alpha$ -titanium lamella packets and consists in brittle cleavage through the titanium grains (Fig. 8a, b). Due to the increase in plasticity of the titanium matrix at 600 °C, brittle fracture of the titanium carbide and silicide phase inclusions and MAX-phase at 600 °C does not lead to the transgranular propagation of the microcracks generated at the grain boundaries of the  $\alpha$ -titanium lamella packets.



**Fig. 8.** SEM fractography of Ti–Si–C samples tested under three-point bending in as-received state in air at 20 °C (a, b), after exposure for 3 h in air at 600 °C (c, d), and for 3 h in hydrogen at 600 °C (e, f). Scale bars: 20 μm (a, c, e) and 2 μm (b, d, f).

Therefore, at this temperature, the composite does not fracture even under the stress causing significant plastic deformation of  $\alpha$ -titanium grains [1, 2, 9, 10]. Under these conditions, the size of the local stress zone in the vicinity of the main crack tip and stress magnitude increase. This is reflected in the high-energy dimple fracture micromechanism (Fig. 8c, d). At this temperature, the yield strength of the material increases in hydrogen due to the partial embrittlement of titanium grains (Fig. 6), which is reflected in the even more distinctive dimple fracture micromechanism (Fig. 8e, f) [9–11].

At higher magnifications (Fig. 9), we can see the signs of transverse fracture of titanium lamella packets in hydrogen at at 600 °C. Neither the titanium carbide nor titanium silicide nor MAX-phase serves for nucleating microcracks at the boundaries of titanium lamella packets because of increased plasticity of titanium. On the other hand, because of hydrogen assisted partial embrittlement of the titanium matrix phase, the cleavage stress of titanium lamella possibly increases at these conditions reaching the level of yield stress (Table 4 and Fig. 6, see also [12, 13]). This causes predominance of the energy consuming translamellar fracture micromechanism (Fig. 9) and, as a result, an increase in the composite strength (Fig. 6).



**Fig. 9.** SEM fractography of Ti-Si-C sample tested under three-point bending after exposure for 3 h in hydrogen at 600°C (scale bar 1 μm).

### 3. Conclusion

It was found that the bend strength of Ti–Si–C in-situ composite after exposure for 3 h in hydrogen at 600 °C increased substantially as compared to as-received state, due to the change of fracture micromechanism from brittle transgranular cleavage of titanium matrix to transverse fracture of titanium lamella packets, along with an increase in material plasticity. The mean values of strength of the material in the initial state and after exposure in hydrogen were 493 MPa and 1061 MPa respectively.

Comparing to as-received state, the specific electrical conductivity of the material after holding for 3 h and testing samples in hydrogen at 600 °C remained the same ( $1.2 \cdot 10^5$  S/m). In contrast to this, substantial drop of electrical conductivity (down to  $4.4 \cdot 10^3$  S/m) was found after holding for 3 h and testing samples in air at 600 °C, due to thin titanium oxide film formed on the sample surface.

Thus, Ti in-situ composites are quite promising for the application in SOFC power systems and require further investigation.

### References

- [1] B.D. Vasylyv, Structural optimization of ceramic materials based on crack growth resistance parameters, PhD Thesis, Karpenko Physico-Mechanical Institute, Lviv, 1998 (in Ukrainian).
- [2] V.I. Mazur, Yu.N. Taran, S.V. Kapustnikova, V.I. Trefilov, S.A. Firstov, L.D. Kulak, Titanium matrix composites, US Patent 5,366,570 A, 22 Nov 1994.
- [3] S.A. Firstov, Structural basis of the strength of refractory metals with a bcc lattice, DSc Thesis, Institute for Problems in Materials Science, Kyiv, Ukraine, 1977 (in Russian).
- [4] M.P. Gadzyra, G.G. Gnesin, O.O. Mykhaylyk, *Materials Letters*, 35 (1998) 277–282.
- [5] M.P. Gadzyra, G.G. Gnesin, O.O. Mykhaylyk et al., *Diamonds Related Mater.* 79 (1998) 1466–1470.
- [6] V. Podhurska, B. Vasylyv, in: M.V. Shpotyuk (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012)*, Publishing House of Lviv Polytechnic, Lviv, 2012, pp. 293–294.
- [7] B. Vasylyv, V. Podhurska, O. Ostash, *Nanoscale Research Letters*, 12:265 (2017).

[8] L.J. Van der Pauw, Philips Research Reports 13 (1958) 1–9.

[9] B. Vasyliv, A. Ivasyshyn, O. Ostash, S. Firstov, V. Mazur, M. Kuzmenko, S. Kapustnikova, in: O.N. Senkov, S.O. Firstov, and D.B. Miracle (Eds.), *Metallic Materials with High Structural Efficiency*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, pp. 235–240.

[10] O.P. Ostash, A.D. Ivasyshyn, B.D. Vasyliv, I.Yu. Okun', *Materials Science*, 42 (2006) 330–343.

[11] O.P. Ostash, B.D. Vasyliv, A.D. Ivasyshyn, V.Ya. Podhurska, in: V.D. Pokhodenko, V.V. Skorokhod, and Yu.M. Solonin (Eds.), *Fundamental Problems of Hydrogen Energetics*, KIM Publishing, Kyiv, 2010, pp. 447–467 (in Ukrainian).

[12] D.N. Williams, *Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys*, TML Report No. 100, Titanium Metallurgical Laboratory, Ohio, 1958.

[13] M.J. Donachie Jr., *Titanium: A Technical Guide*, second ed., ASM International, Ohio, 2000.

**Part 2**  
**ELECTRODEPOSITION**

**Розділ 2**  
**ГАЛЬВАНОТЕХНІКА**

# SIMULATION APPROACH IN THE DEVELOPMENT OF POLYFUNCTIONAL ELECTRODE MATERIALS

Ushchapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V., Redko R.M.,

Kushmyruk A.I., Zabaluev A.S.

*Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Peremohy prosp., 37, 03056*

A model approach for the creation of polyfunctional electrode materials has been proposed. Based on the data of computer modeling of long-term growth of cathode deposits in the Comsol Multiphysics and polarization measurements, the selection of surface-active additives of sulfate nickel plating solution has been substantiated. Addition of 0.2 g/l of saccharin into the nickel plating solution in order to increase the throwing power and obtaining of bright fine-crystalline unstressed nickel deposits has been proposed. Based on studies of the morphology of cathodic nickel deposits obtained on a rotating cylindrical electrode at current density 10 – 15 A/dm<sup>2</sup> and rotation speed 150 rpm, the pH value of 4.4 - 4.6 of the nickel plating solution has been substantiated to obtain high-quality thick-layer Nickel coatings without pitting and shells.

**Key words:** nickel, polyfunctional electrode materials, electroforming, rotating cylinder electrode, throwing power, secondary current density distribution.

## МОДЕЛЬНИЙ ПІДХІД У СТВОРЕННІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ущачповський Д.Ю., Лінючева О.В., Редько Р.М., Кушмирук А.І., Забалуєв А.С.

*Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, м. Київ, просп.*

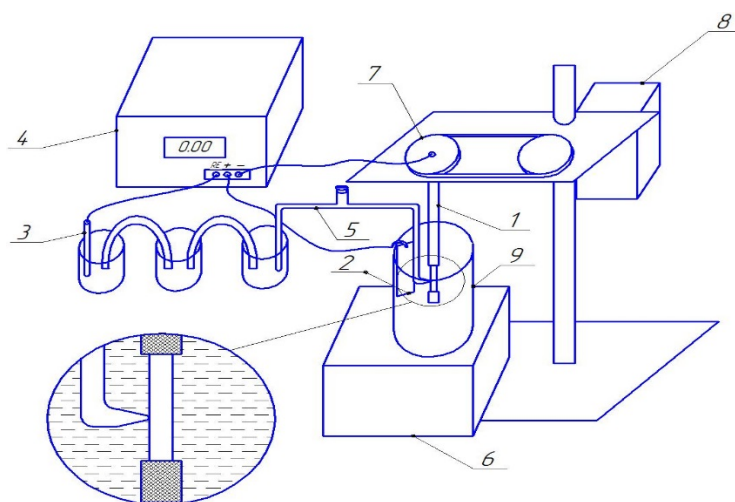
*Перемоги, 37, 03056*

Широкого застосування у промисловості набули товстошарові нікелеві покриття, товщина яких на відміну від звичайних гальванічних варіюється в межах від декілького сотень мікрометрів до декількох міліметрів. Через високу зносостійкість та твердість нікелю такі покриття використовується для надання поверхням деталей антифрикційних властивостей [1]. Зокрема електроосадження нікелю та нікель-кобальтових сплавів використовуються при створенні пресформ для штампування пластмас, розплавів скла, і т. ін. [2, 3].

Висока корозійна стійкість та каталітичні властивості нікелю зумовлюють його використання у вигляді електродних матеріалів для: генераторів водню, органічного синтезу, систем водоочищення [4, 5]. Електроосадження товстошарових [6], а зокрема нікелевих покриттів вимагає вирішення наступних науково-практичних задач: підбору високопродуктивного режиму електролізу, забезпечення умов електроосадження покриттів без внутрішніх напружень, досягнення рівномірності розподілу покриття по поверхні виробу-основи.

### 1. Методика експерименту

Інтенсифікація процесу електроосадження вимагає впровадження спеціальних заходів, зокрема при електроформуванні широко використовується обертання катода, як у випадку виготовлення фольги та сіток. З огляду на це, дослідження процесу електроосадження товстошарових нікелевих покриттів здійснювалось з використанням обертового циліндричного електрода (ОЦЕ), схема установки наведена на рис. 1.



**Рис.1.** Схема установки із ОЦЕ: 1- робочий електрод (катод); 2 – допоміжний електрод; 3 – хлор-срібний електрод порівняння; 4 – потенціостат; 5 – капіляр Лугіна; 6 – підставка; 7 – ремінний привід; 8 – електромотор; 9 – комірка.

Висота робочої поверхні циліндричного електрода (зі сталі Ст3) діаметром 0,5 см становила 1 см. Верхню і нижню неробочі частини електрода ізолювали полімерним покриттям із ПВХ. Комірка являла собою скляний стакан ємністю 0,5 л, у якому біля стінок плоско паралельно розміщувались два

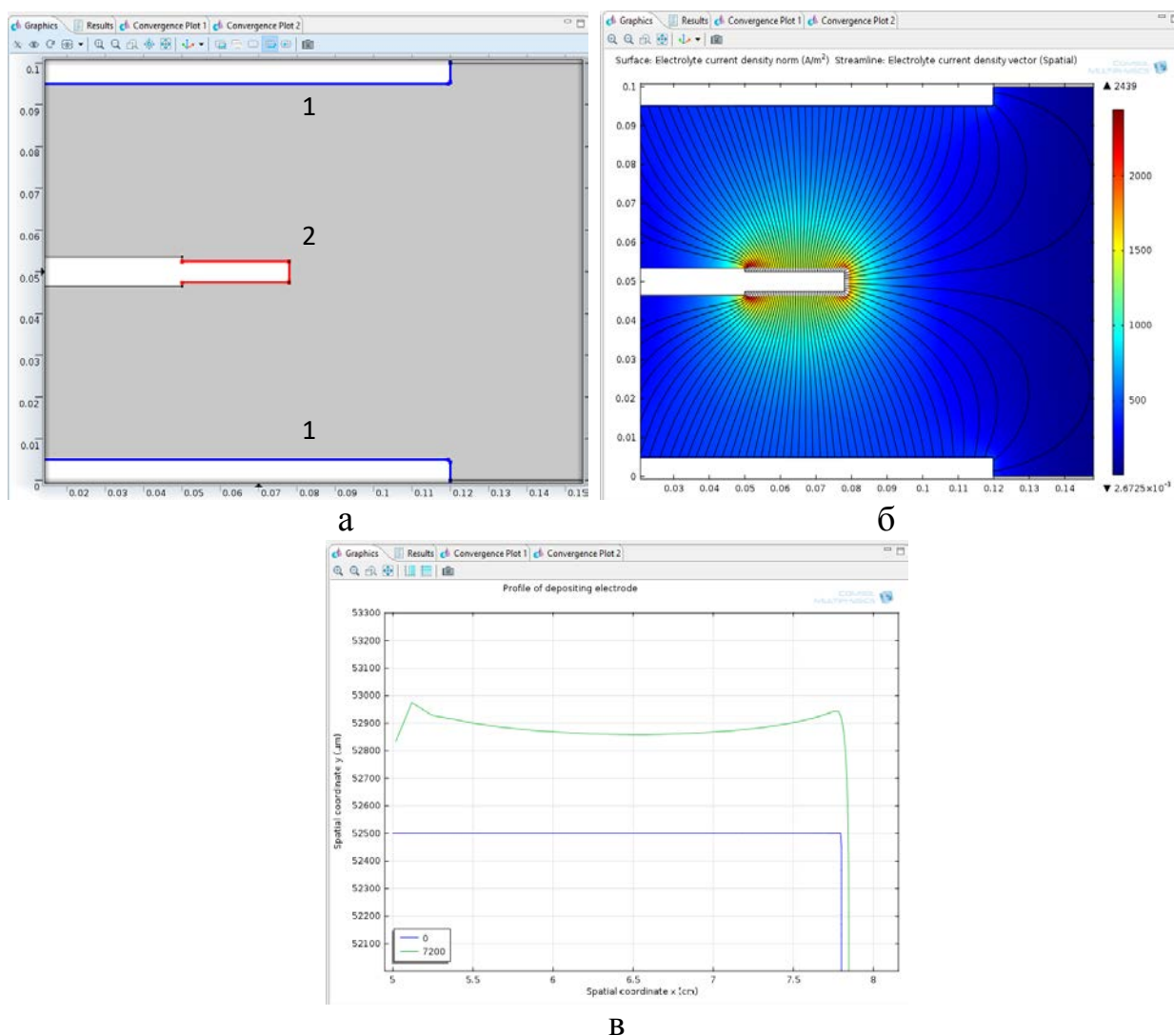
нікелеві аноди, по центру встановлювався обертовий циліндричний катод, між електродна відстань складала 42 мм. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали за допомогою потенціостату ПИ-51.1 у триелектродній комірці (рис.1), швидкість сканування складала 2 мВ/с. Перед зняттям поляризаційних кривих на робочу поверхню циліндричного катода (робочого електрода) електроосадували нікелеве покриття при густині струму 1 А/дм<sup>2</sup> протягом 10 хв. Для дослідження процесу електроосадження товстошарових нікелевих покриттів використовувалось джерело постійного струму АТН-1535. Товщина електроосаджених покриттів складала 300 – 500 мкм. Швидкість обертання циліндричного електрода складала 150 об/хв. Для досліджень використовувался електроліт нікелювання типу Уотса, який готували з реактиви марки х.ч. та ч. Хімлаборректив. Також у електроліт додатково вводили сахарин 0,1 – 6 г/л, блискоутворюючі добавки TS-C та TRSL, диспергатор антипітингову добавку 3 мл/л Nitech Netzmittel. Для комп'ютерного моделювання вторинного розподілу густини струму у між електродному просторі та профілів росту осаду металу використовувался COMSOL MULTYPHYSICS 4.3. На основі вбудованої моделі «Тривалого росту осаду міді»[7] була розроблена «Модель тривалого росту осаду нікелю» (рис.2). Геометричні параметри моделі повністю відповідали експериментальній комірці, що використовувалась для електроосадження покриттів. Основні параметри для моделювання (напруга на комірці та нахил катодної поляризаційної залежності  $\Delta i/\Delta \eta$ ) визначались в процесі експериментальних досліджень з електроосадження нікелевих покриттів на обертовому циліндричному електроді. Оскільки густина струму на анодах була в 10 разів меншою ніж на катодах і складала близько 1 А/дм<sup>2</sup>, згідно даних [8] нахил анодної поляризаційної кривої приймали рівним 100 мА/см<sup>2</sup>/В. Електропровідність електроліту Уотса згідно [9] приймалась рівною 0,7 См/см. Товщину осадів вимірювали мікрометром МК 25.

## **2. Результати експерименту та їх обговорення**

Згідно закону Фарадея при катодному виході за струмом близькому до 100% і робочій густині струму 15 А/дм<sup>2</sup>, за 2 год електролізу буде

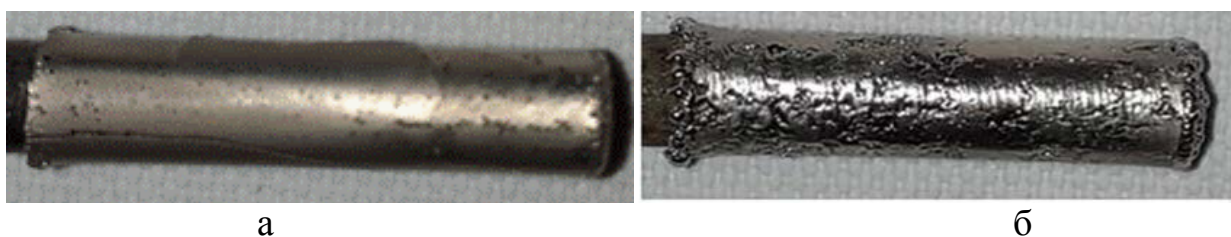


електроосаджуватись шар нікелю товщиною 370 мкм. Дані моделювання профілю осаду (рис.2 в) узгоджуються із розрахунком товщини гальванічного осаду нікелю. Найменша змодельована товщина осаду в центральній частині катода складає близько 355 мкм, найбільша на краю – 460 мкм. Це пов'язано із порівняно не високою розсіювальною здатністю електроліту нікелювання та конструктивними параметрами електролізера.



**Рис.2.** Зображення моделі робочої комірки(а), двомірний графік вторинного розподілу густини струму в міжелектродному просторі комірки(б), профіль катодного осаду через 2 год електроосадження (в). Параметри моделювання: електроліт Уотса без добавок; нахил поляризаційної кривої 476 мА/см<sup>2</sup>/В; напруга 1,2 В відповідній катодній густині струму 15 А/дм<sup>2</sup>. 1 – робочі поверхні анодів; 2 – робоча поверхня катода

Надалі було здійснено апробацію електроосадження товстошарових нікелевих покриттів з електроліту Уотса, у який вводили добавки диспергатор диспергатор та сахарин (рис.3.).

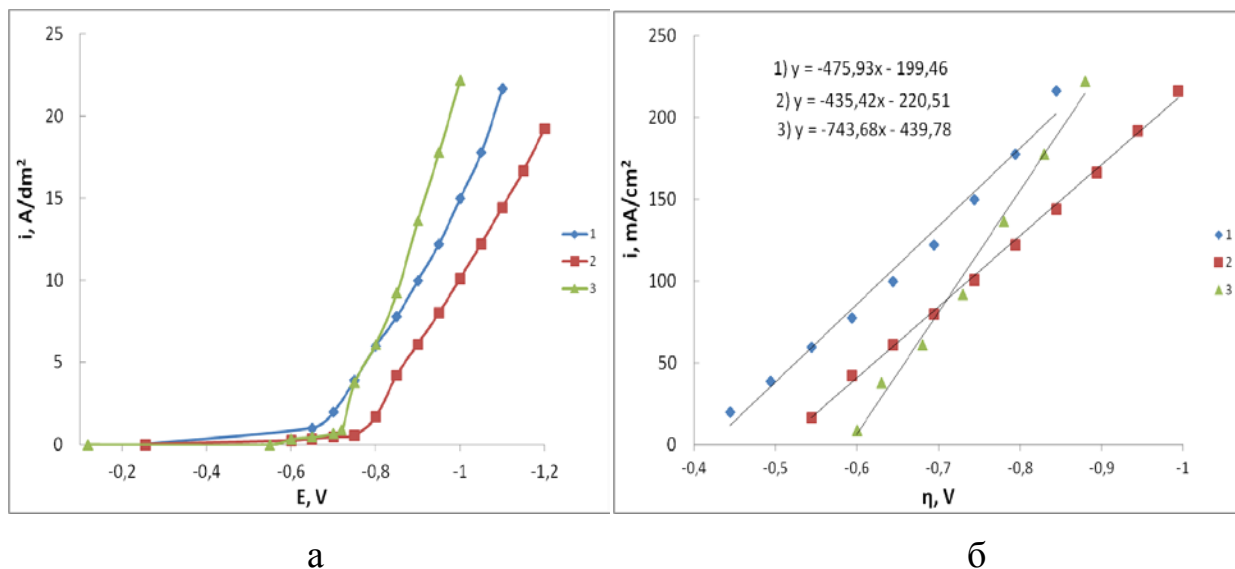


**Рис.3.** Фотозображення електроосаджених осадів нікелю отриманих в електроліті Уотса  $pH=3,8$ ,  $i=15 \text{ A/дм}^2$ , тривалість електроосадження 2 год, в електроліт додатково введено: а) добавка диспергатор 3 мл/л; б) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 0,2 г/л

Як видно з рис. 3 а, не дивлячись на наявність диспергатора антипітингової добавки при  $15 \text{ A/дм}^2$  на покритті спостерігаються виразки, крім цього в процесі електроосадження відбулося розтріскування покриття. На далі в електроліт було введено 0,2 г/л сахарину. Згідно літературних даних [11, 12] при концентрації в електроліті сахарину 0,1 – 0,5 г/л відбувається електроосадженню осадів нікелю із мінімальними внутрішніми напруженнями. Однак, як показали подальші дослідження рис.3 б, введення сахарину хоча і усуває розтріскування (напруженість покриття) та сприяє електроосадженню блискучих осадів нікелю, проте за обраної робочої густини струму не усуває раковин та пітингу покриття.

З метою усунення негативних наслідків побічного процесу виділення водню було здійснено підбір рН електроліту нікелювання. Вихідне значення рН 3,8 було обрано через високу катодну густину струму ( $10 - 15 \text{ A/дм}^2$ ), адже при підвищенні густини струму зростає швидкість виділення водню та підлюговування у прикатодному шарі. Однак, як показали результати проведених досліджень значне усунення пітингу покриття та раковин досягається при рН 4,4 – 4,6. Це можна пояснити наступним. Через інтенсивне обертання катода відбувається оновлення складу електроліту нікелювання та

вмісту протонів у прикатодному шарі, рН 3,8 є за низьким, тобто процес виділення водню протікає більш інтенсивно ніж при рН 4,5.



**Рис.4.** Поляризаційні криві на обертовому циліндричному катоді, швидкість обертання 200 об/хв, отриманих з Електроліт Уотса, в електроліт додатково введено: 1) добавка диспергатор 3 мл/л; 2) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 0,2 г/л; 3) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 5 г/л, блискоутворювачі TSC 4 мл/л та TRSL 0,1 мл /л.

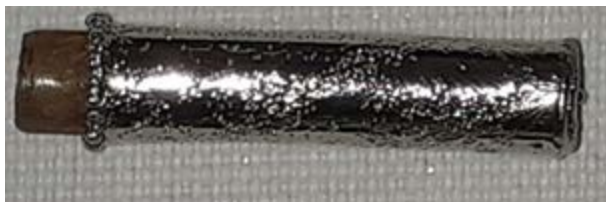
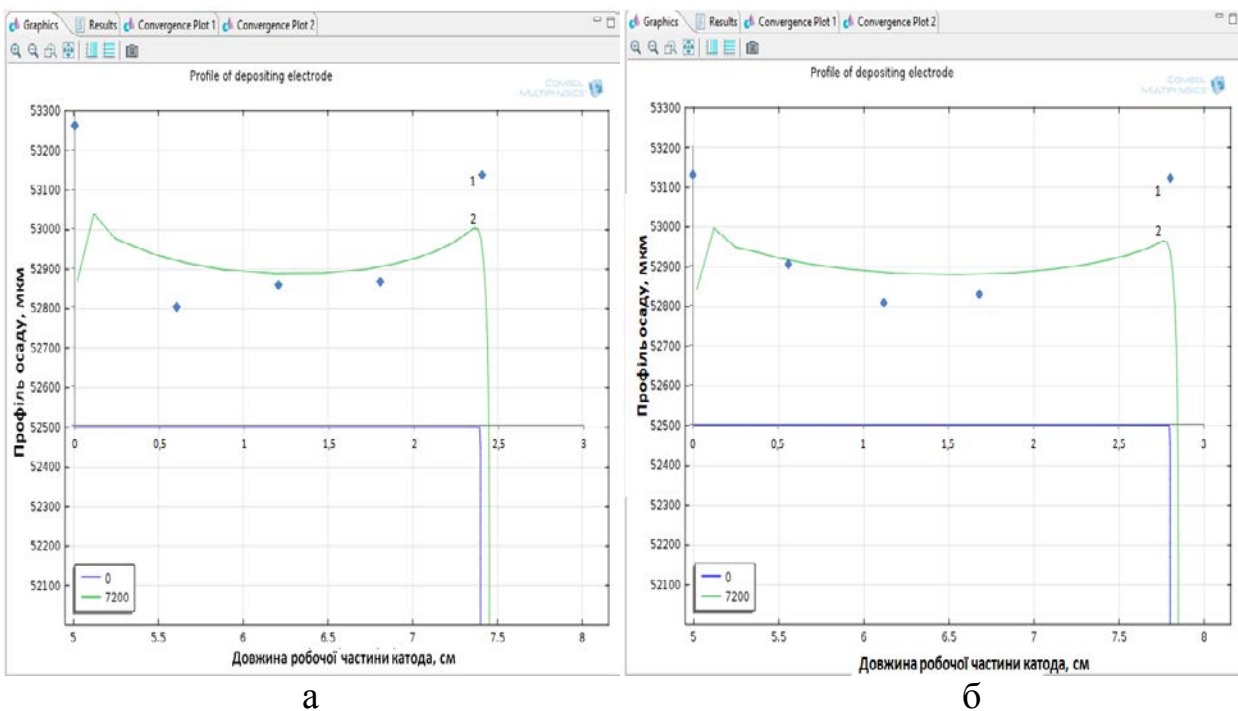
Наступним етапом досліджень було отримання поляризаційних кривих (рис.4.), нахил яких або похідна  $\Delta i/\Delta E$  є необхідними для математичного моделювання електричного поля в між електродному просторі комірки та розрахунку вторинного розподілу густини струму. Як видно з рис.4а лінія 3, при додаванні в електроліт промислових блискоутворювачів відбувається зсув катодної поляризаційної кривої в область більш позитивних значень. Це є наслідком адсорбції добавок. З рис.4б лінія 3, видно, що найбільше значення перенапруги осадження нікелю також спостерігається в електроліті з промисловими блискоутворювачами в діапазоні густин струму до  $100 \text{ mA/cm}^2$  ( $10 \text{ A/dm}^2$ ), що узгоджується із електроосадженням найбільш блискучих хоча і нерівномірних за профілем покриттів (рис. 5в).

Слід відзначити, що величини  $\Delta i/\Delta E$  або  $\Delta i/\Delta \eta$  є обернено пропорційними до величини критерію Вагнера, що виражає величину розсіювальної здатності електроліту [12]:

$$KB = \frac{\sigma}{H} \cdot \frac{d\eta}{di} = \frac{\sigma}{H} \cdot \left( \frac{di}{d\eta} \right)^{-1},$$

$\frac{\sigma}{H}$  – співвідношення між питомою електричною провідністю електроліту та відстанню між електродами,  $\frac{d\eta}{di}$  – похідна від перенапруги електроосадження металу за густиною струму або поляризованість катода.

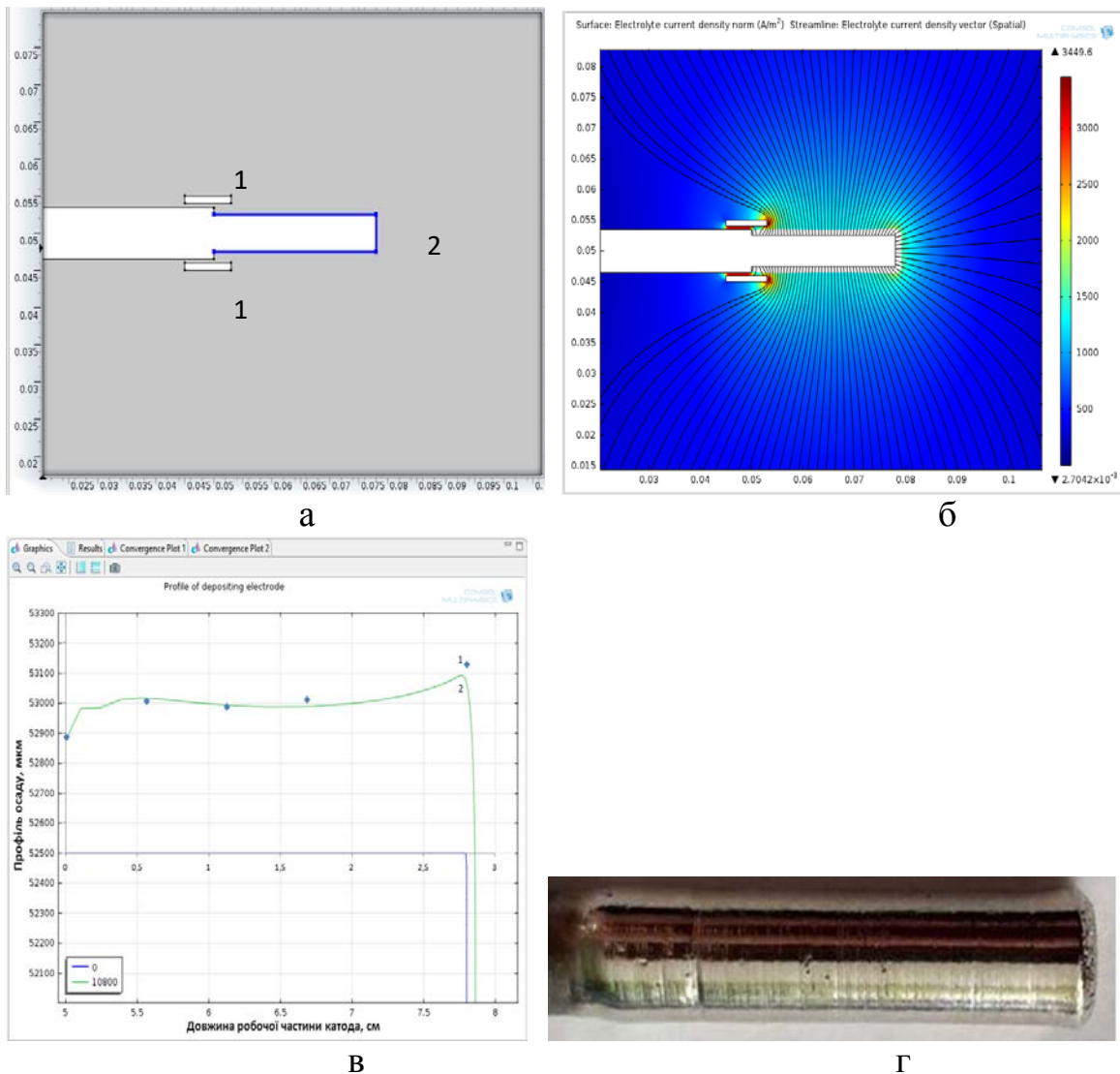
Найменше значення нахилу поляризаційної залежності спостерігається в електроліті з додаванням 0,2 г/л сахарину (рис.4 б, лінія 2). Така концентрація цієї добавки крім електроосадження ненапружених осадів нікелю і забезпечує підвищення розсіювальної здатності досліджуваного електроліту нікелювання.



**Рис.5.** Експериментальні (1) та змодельовані (2) профілі катодних осадів (а, б).

Зразки нікелевих осадів (в, г), в електроліт додатково введено: а, в) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 5 г/л, блискоутворювачі TSC 4 мл/л та TRSL 0,1 мл /л; б, г) добавка диспергатор 3 мл/л, сахарин 0,2 г/л. Параметри моделювання профілів осаду: нахил катодної кривої (а) 744 мА/см<sup>2</sup>/В та (б) 435 мА/см<sup>2</sup>/В; напруга на комірці (а) 1,1 В та (б) 1,3 В; розрахункова середня густина струму 15 А/дм<sup>2</sup>

Результати поляризаційних вимірювань та моделювання профілів росту нікелевих осадів добре узгоджуються. Чим меншим є нахил поляризаційної кривої (рис. 4б), тим рівномірнішим є профіль росту катодних осадів (рис. 5). Подібність змодельованих та експериментально визначених профілів осадів є також високою (рис.5), це в свою чергу підтверджує адекватність розробленої моделі.



**Рис.6.** Модель комірки із удосконаленим катодом, що містить струмонепровідний екран (а); двовірний графік вторинного розподілу густини струму та силових ліній (б); експериментальний (1) та змодельований (2) профілі тривалого росту осаду нікелю (в); зразок із отриманим покриттям (г). Параметри моделювання: нахил катодної кривої (б) 435 мА/см<sup>2</sup>/В; напруга на комірці 1,1 В, що відповідає середній розрахунковій густині струму 13 А/дм<sup>2</sup>; тривалість електроосадження 3 год. 1 – струмонепровідні екрани; 2 – робоча поверхня катода

В результаті модельних та експериментальних досліджень. Суттєве підвищення рівномірності профілю катодного осаду нікелю було досягнуто при використанні струмонепровідного екрану та робочої густини струму 13 А/дм<sup>2</sup> (рис.6).

### **3.Висновки**

На основі досліджень морфології катодних осадів нікелю, отриманих на обертовому циліндричному електроді, обґрунтовано величину рН 4,4 – 4,6 сульфатного електроліту нікелювання для отримання якісних товстошарових нікелевих покриттів без пітингу та раковин при густині струму 10 – 15 А/дм<sup>2</sup>.

На основі даних комп'ютерного моделювання тривалого росту катодних осадів в середовищі Comsol Multiphysics та поляризаційних вимірювань обґрунтовано вибір поверхнево-активних добавок електроліту нікелювання. Зокрема запропоновано введення в електроліт нікелювання 0,2 г/л сахарину з метою підвищення розсіювальної здатності та електроосадження блискучих дрібнокристалічних ненапружених осадів нікелю.

Комп'ютерне моделювання вторинного розподілу густини струму у міжелектродному просторі та розміщення струмонепровідного екрану дало змогу, оптимізувати робочу густину струму, удосконалити конструкцію катода та поліпшити рівномірність осаду нікелю. Отримані модельні та експериментальні дані добре узгоджуються, що свідчить про адекватність використовуваної моделі процесу тривалого росту осаду нікелю.

### **Література**

[1] N. Malatji and P.A.I. Popoola Electrodeposition of Composite Materials, Chapter 10, 2016, pp. 206 – 230. dx.doi.org/10.5772/62170

[2] <https://www.fetusa.com/services/electroform-nickel-tooling/>

[3] Parkinson R. Electroforming — a unique metal fabrication process / [https://nickelinstitute.org/media/1674/electroforming\\_auniquemetalfabricationprocess\\_10084 .pdf](https://nickelinstitute.org/media/1674/electroforming_auniquemetalfabricationprocess_10084.pdf)

[4] <https://nickel-wiremesh.com/application/electroformed-nickel-mesh-for-electrode/>

[5] J. M. Park, et al., Microfabrication of Ni-Fe Mold Insert via Hard X-ray Lithography and Electroforming Process, *Metals* 2020, 10, 486. doi:10.3390/met10040486

[6] D.Yu. Ushchapovskiy, O.V. Linyuicheva, T.I. Motronyuk, A.S. Tsymbaliuk, Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph. Kyiv.: KNUTD, 2017. pp. 81 – 88.

[7] [https://www.comsol.ru/model/download/641551/models.edecm.electrode\\_in\\_sulator\\_growth.pdf](https://www.comsol.ru/model/download/641551/models.edecm.electrode_in_sulator_growth.pdf)

[8] П.С. Мельников, Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991, 384с.

[9] Л.И. Каданер, Справочник по гальваностегии. К.: "Техніка", 1976, 254 с.

[10] Г.А. Садаков, Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987, 288 с.

[11] Вячеславов, П.М., Волянук, Г.А. Электrolитическое формование. Л.: Машиностроение, 1979, 198 с.

[12] K. Bouzek, et al., Current Distribution at the Electrodes in Zinc Electrowinning Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1),1995, pp. 64 – 69.

# FEATURES OF THE ELECTROLYTIC DEPOSITION OF SILVER COATINGS FROM ACIDIC THIOUREA-CITRATE SOLUTIONS

<sup>1</sup>O. Smirnova, <sup>1</sup>A. Pilipenko, <sup>1</sup>A. Brovin, <sup>2</sup>A. Nikonov, <sup>2</sup>Z. Mukhin

<sup>1</sup>*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv,*

*Курпичова Str. 2, 61002*

<sup>2</sup>*Department of Orthopedic Dentistry Kharkiv Medical Academy*

*of Postgraduate Education, Kharkiv, Amosova Str. 58, 61176*

The kinetics of electrode reactions occurring on silver in acidic thiourea-citrate electrolytes has been studied. It was found that thiourea forms stable cationic complexes with  $\text{Ag}^+$  ions, and citric acid ensures the stability of solutions and promotes the active dissolution of silver anodes. Silver ionization occurs with diffusion control, and cathodic reduction obeys the laws of mixed kinetics. It was shown that the electrolytic deposition of silver proceeds stably with a high current efficiency and gives dense fine-crystalline coatings. The silver deposition rate can be increased by increasing the metal salt content in the electrolyte solution. The introduction of special additives into the electrolyte composition allows increasing the gloss of the coating, its density and fine crystallinity. The use of acidic thiourea-citrate electrolytes significantly reduces the toxicity and danger of the silvering process, reduces material and energy costs for the disposal of wastewater. Silver coatings obtained from acidic thiourea-citrate electrolytes can be used for protective and decorative purposes, as well as for imparting biomedical properties to the surface of metal structures.

**Keywords:** silver; thiourea; citric acid, anodic dissolution, cathodic deposition, biomedical applications of silver coatings

## ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ КИСЛИХ ТІОСЕЧОВИННО-ЦИТРАТНИХ РОЗЧИНІВ

<sup>1</sup>Смірнова О. Л., <sup>1</sup>Пилипенко О. І., <sup>1</sup>Бровін О. Ю., <sup>2</sup>Ніконов А. Ю., <sup>2</sup>Мухін З. С.

<sup>1</sup>*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,*

*Харків, вул. Курпичова 2, 61002*

<sup>2</sup>*Кафедра ортопедичної стоматології Харківської медичної академії  
післядипломної освіти, Харків, вул. Амосова 58, 61176*



Розвиток промисловості і технологій, виробництво конкурентоспроможних на світовому ринку виробів пред'являє високі вимоги до якості функціональних і захисно-декоративних покриттів. Виконання цих вимог ставить перед гальванотехнікою важливі задачі по розробці нових ефективних і економічних технологій осадження електролітичних покриттів.

Широке застосування в практиці нанесення покриттів дорогоцінними металами отримали електролітичні покриття сріблом. Дане покриття є не тільки захисно-декоративним, а й біологічно сумісним з організмом людини, має сильну бактерицидну і противірусну дію. Ця властивість срібла та срібних покриттів давно успішно застосовується в медицині і стоматології для лікування і профілактики різних захворювань [1]. Однак для отримання якісних срібних покриттів до сих пір використовуються комплексні електроліти на основі ціаністих солей срібла і вільних ціанідів [2]. Ці електроліти вкрай токсичні, мають складності в приготуванні й експлуатації, вимагають серйозних заходів по утилізації відпрацьованих розчинів і нейтралізації стічних вод.

За останні роки в гальваностегії запропоновані нові електроліти, а також режими осадження срібних покриттів. Особлива увага приділяється екологічно безпечним технологічним процесам, підвищенню якості і надійності продукції. У даний час ведеться посилений пошук нових електролітів, які дозволяють вирішити проблеми безпеки виробництва та отримати високі технічні характеристики продукції. Такі результати можна досягнути при успішній оптимізації складу розчину по компонентам, а також при вдосконаленні технологічного режиму і параметрів електролізу.

Електроліти сріблення на основі комплексів із неорганічними лігандами детально вивчені і розглянуті в численних науково-дослідних роботах, статтях і монографіях [3]. Однак електроліти сріблення на основі органічних лігандів, на жаль, вивчені недостатньо широко. А між тим дослідження їх властивостей

може сприяти розробці нових ефективних і безпечних електролітів, які знайдуть гідне місце в сучасному гальванічному виробництві.

Відомо, що метали підгрупи міді утворюють досить стійкі комплексні сполуки з тіосечовиною. Комплексні іони для срібла мають катіонну природу з зарядом +1. Найбільш стійкі ці комплекси в кислому середовищі з рН=1–4. Залежно від концентрації ліганду комплекси срібла з тіосечовиною мають різні координаційні числа. Аніонні комплекси срібла з цитратною кислотою мають меншу стійкість у порівнянні з комплексними сполуками з тіосечовиною (табл. 1). Тому комплексні електроліти для отримання покриттів сріблом на основі органічних лігандів (тіосечовини і цитратної кислоти) є дуже перспективними і здатні витіснити на практиці високотоксичні ціаністі електроліти.

**Таблиця 1.** Комплексні сполуки срібла, їх константи нестійкості ( $K_H$ ) у водних розчинах на основі органічних лігандів – тіосечовини і цитратної кислоти, [4]

Метал	Тіосечовина		Цитратна кислота	
	Комплекс	$K_H$	Комплекс	$K_H$
Ag (I)	$[Ag(SC(NH_2)_2)_3]^+$	$10^{-13,05}$	$[Ag_2(C_6H_5O_7)]^-$	$10^{-7,1}$
			$[Ag_3(C_6H_4O_7)_2]^{5-}$	$10^{-9,9}$

*Мета роботи* – визначення основних закономірностей процесу електролітичного осадження срібла з кислих тіосечовинно-цитратних розчинів та розроблення на їх основі доступного і ефективного електроліту сріблення. Для цього в роботі вирішуються наступні задачі: обґрунтування складу електроліту; вивчення кінетики і механізму електродних реакцій, що перебігають у системі; встановлення впливу складу розчину і технологічних параметрів на швидкість процесу і морфологію срібних покриттів.

## **Методика проведення експерименту**

Вольтамперометрію процесів здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1. Експеримент проводили в електрохімічній комірці типу ЯСЕ-2 з робочим об'ємом 100 мл у діапазоні температур 25–35 °С. До складу електролітів входили наступні компоненти: сіль металу – нітрат срібла (I)  $\text{AgNO}_3$ , органічні ліганди – тіосечовина  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  і цитратна (лимонна) кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . У якості робочого електрода використовували електрод з поверхнею 0,5  $\text{cm}^2$ . Матеріал електрода – срібло марки Ср999,9. Поверхню електрода готували за стандартною методикою. У якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод марки Пл99,9 з робочою поверхнею 2  $\text{cm}^2$ . Вимірювання потенціалів здійснювали щодо хлорид-срібного електрода порівняння марки ЕВЛ-1М1. Всі значення потенціалів перераховували за водневою шкалою. Визначення величини рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра рН-673М. Стаціонарний електроліз проводили із застосуванням стабілізованого джерела струму Б5-46. Гравіметричні виміри виконували за допомогою аналітичних ваг ВЛП-200.

## **Результати експерименту та їх обговорення**

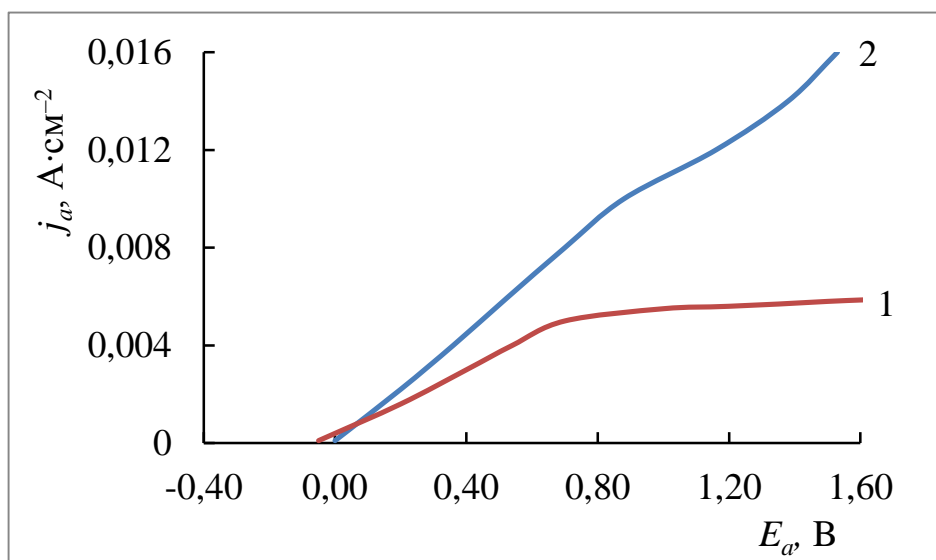
Кінетика анодних реакцій на сріблі в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах була частково розглянута в деяких попередніх публікаціях [5–7].

Анодна поляризація срібла (рис. 1) призводить до зростання густини струму і формування на поляризаційних кривих 1 і 2 області активного розчинення металу. Досягнення максимуму за струмом характеризує граничну густину струму. Подальше зростання струму після досягнення максимуму відповідає спільному перебіганню декількох електродних реакцій: анодного розчинення металу і окисненню органічних речовин, які присутні в складі розчину електроліту.

На рис. 1 наведені анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті при різних швидкостях розгортки потенціалу. Стаціонарний потенціал срібного електрода в кислому тіосечовинно-цитратному розчині становить

приблизно 0,06 В. При швидкості розгортки потенціалу  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с крива 1 має тривалу ділянку граничної густини струму в межах 5–5,5 мА/см<sup>2</sup>. Збільшення швидкості розгортки потенціалу в 10 разів призводить до збільшення значення граничної густини струму майже в 2 рази (крива 2).

Для визначення виду контролю анодного розчинення металу початкові ділянки поляризаційних кривих 1 і 2 були перебудовані у напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. Найбільша лінійність залежності перенапруги електрохімічної реакції від густини струму проявляється в координатах дифузійної і змішаної кінетики. Це означає, що анодна реакція лімітується не тільки стадією іонізації срібла, а й дифузійною стадією, тобто відведенням іонів срібла в об'єм розчину електроліту.

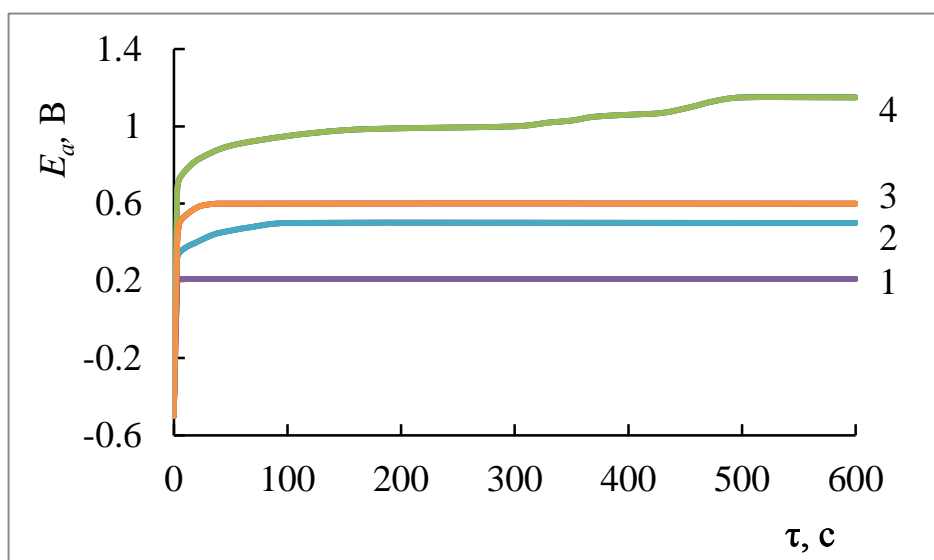


**Рис. 1.** Анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на срібному електроді у розчині 0,25 М  $CS(NH_2)_2$ , 0,1 М  $C_6H_8O_7$ , при  $t = 25$  °С і швидкості розгортки потенціалу  $v_p$ : 1 –  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с; 2 –  $1 \cdot 10^{-1}$  В/с.

Порівняння рівноважних потенціалів срібла в розчинах із різними концентраціями компонентів показало, що значення цих потенціалів переважно залежать від концентрацій іонів металу і основного ліганду (тіосечовини) і в меншій мірі залежать від концентрації цитратної кислоти [8]. Концентрація тіосечовини впливає на перенапругу і швидкість анодних реакцій. Роль цитратної кислоти проявляється в кислому значенні рН розчинів, що важливо

для їх стабільності. У анодному процесі цитратна кислота забезпечує рівномірне розчинення срібла і перешкоджає його сольовій пасивації.

На рис. 2 представлені анодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в кислому тіосечовинно-цитратному електроліті при постійних густинах струму від 2 до 8 мА/см<sup>2</sup>. З рисунка видно, що процес розчинення срібла при густинах струму до граничної густини струму перебігає стабільно, потенціал анода є постійним протягом усього часу. При густині струму вище граничної потенціал анода поступово зсувається в позитивну область, де стає можливим утворення оксиду срібла (Ag<sub>2</sub>O) і виділення газоподібного кисню. Визначено, що вихід за струмом для розчинення срібла в цьому розчині приблизно дорівнює 100 %, але при занадто високій густині струму він зменшується до 80–90 %.

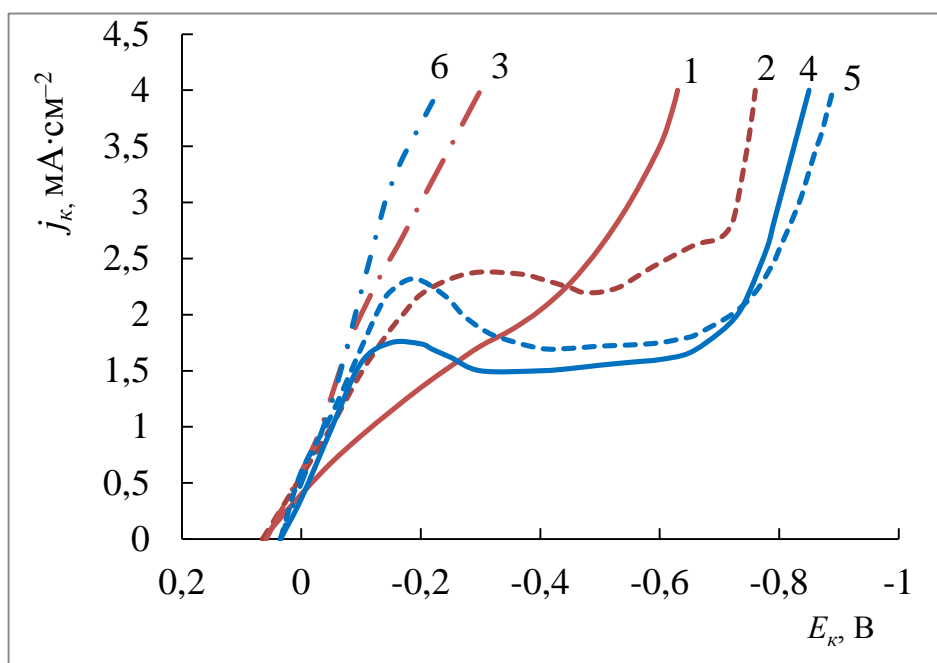


**Рис. 2.** Анодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в розчині 0,25 М CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 0,1 М С<sub>6</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>7</sub>,  $t = 25$  °С:  
1 – 2 мА/см<sup>2</sup>; 2 – 4 мА/см<sup>2</sup>; 3 – 6 мА/см<sup>2</sup>; 4 – 8 мА/см<sup>2</sup>

На рис. 3 представлені катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті з різною швидкістю розгортки потенціалу (криві 1–6). Рівноважний потенціал срібного електрода дорівнює 0,065 В. При зсуві потенціалу в область електронегативних значень на поляризаційних кривих відзначається зростання струму, що свідчить про електролітичне виділення

осаду срібла. Криві мають точки максимуму за струмом (гранична густина струму) і дві ділянки до і після максимуму: на першій ділянці виділяється тільки срібло, на другій ділянці відбувається спільне виділення срібла і водню. З рис. 3 видно, що чим більше швидкість розгортки потенціалу, тим більше швидкість катодної реакції.

Схожі залежності також отримані в розчині з більш високим вмістом цитратної кислоти. Як видно з рис. 3, підвищення вмісту кислоти сприяє зсуву рівноважного потенціалу срібла в електропозитивну область та зменшенню катодної поляризації. Ймовірно, що комплекси срібла з тіосечовиною втрачають свою стійкість при підвищенні в розчині концентрації цитрат-іонів.



**Рис. 3.** Катодні поляризаційні залежності, зняті на сріблі в розчині 0,25 М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1–0,2 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 5 г/дм<sup>3</sup> Ag (мет.) з різною швидкістю розгортки потенціалу  $v_p$  і концентрацією цитратної кислоти,  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ :

1, 2, 3 – 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; 4, 5, 6 – 0,2 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  
 1, 3 –  $1 \cdot 10^{-3}$  В/с, 2, 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с, 3, 6 –  $1 \cdot 10^{-1}$  В/с

Для визначення лімітуючої стадії катодної реакції початкові висхідні гілки кр. 2 і кр. 5 рис. 3 були оброблені у напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. У обох випадках залежність

перенапруги катодної реакції від густини струму має прямолінійний вигляд в координатах змішаної кінетики.

Методом екстраполяції початкових ділянок анодних і катодних поляризаційних залежностей (рис. 1, 3) у координатах електрохімічної кінетики визначені коефіцієнти  $a$  і  $b$  для електродних реакцій на сріблі. Також визначені густини струму обміну  $j_0$ , число електронів  $z$ , що беруть участь у реакції, коефіцієнти переносу заряду  $(1-\alpha)$  або  $\alpha$ . Кінетичні характеристики реакцій і розраховані константи нестійкості комплексних іонів срібла наведені у табл. 2.

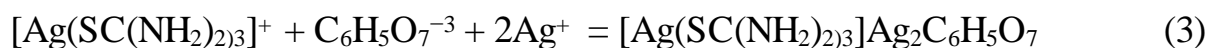
**Таблиця 2.** Кінетичні характеристики електрохімічних реакцій на срібному електроді та розраховані константи нестійкості комплексів срібла з тіосечовиною в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах

Метал	$a$ , В	$b$ , В	$j_0$ , А·см <sup>-2</sup>	$(1-\alpha)/\alpha$	$z$	$K_H$
Анодна реакція (іонізація)						
Ag	1,36	0,38	$3,0 \cdot 10^{-3,6}$	0,15	1	$2,1 \cdot 10^{-15,06}$
Катодна реакція (розряд)						
Ag	-0,47	-0,12	$1,1 \cdot 10^{-4,1}$	0,51	1	$5,4 \cdot 10^{-13,39}$

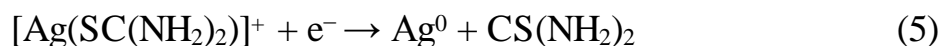
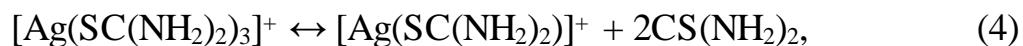
Розраховані порядки хімічних реакцій по реагенту (тіосечовині) для процесів іонізації і розряду іонів срібла рівні 1. Тому передбачається, що анодне розчинення срібла перебігає за наступним механізмом, [9]:



Початковою стадією анодного процесу є іонізація срібла і взаємодія його однозарядного іона з однією молекулою тіосечовини з утворенням комплексного катіона. Потім в об'ємі електроліту відбувається приєднання ще двох молекул тіосечовини зі збільшенням координаційного числа в комплексі срібла. Також можна припустити, що при великій концентрації срібла іони металу можуть зв'язуватися в змішаний комплекс з обома лігандами:

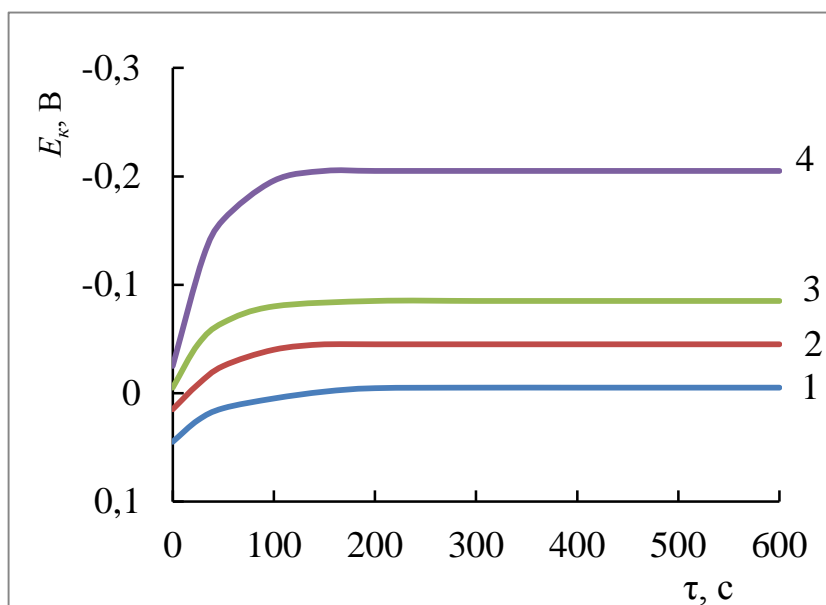


Катодне відновлення срібла відбувається за механізмом в послідовності, зворотної реакціям (1, 2). Попередньою стадією є стадія дисоціації комплексу срібла з від'єднанням двох молекул тіосечовини, а потім слідує розряд комплексного іону срібла з приєднанням 1 електрона і електрокристалізацією катодного осаду:



У роботі вивчено вплив на швидкість процесів концентрації солі металу в розчині, температури і перемішування. Встановлено, що на швидкість анодного розчинення срібла значно впливають температура і перемішування електроліту. Це вказує на дифузійний контроль процесу. Для швидкості катодного відновлення срібла більш істотним є вміст солі металу в розчині та його температура.

На рис. 4 наведені катодні хронопотенціограми, отримані в кислому тіосечовинно-цитратному електроліті сріблення при заданих густинах струму.

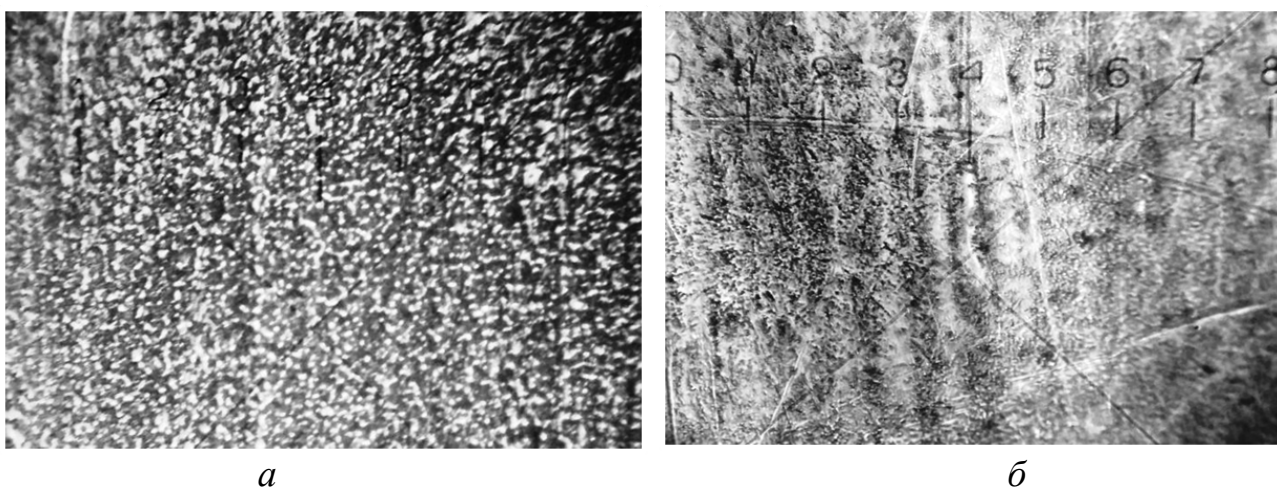


**Рис. 4.** Катодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в розчині 0,25 М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 5 г/дм<sup>3</sup> Ag (мет.),  $t = 25^\circ\text{C}$ , при густинах струму: 1 – 0,5 мА/см<sup>2</sup>; 2 – 0,75 мА/см<sup>2</sup>; 3 – 1,0 мА/см<sup>2</sup>; 4 – 1,5 мА/см<sup>2</sup>



За перші 100 секунд потенціал стабілізується, а потім протягом усього часу електролізу він залишається постійним. Чим більше струм поляризації, тим більше електронегативний потенціал катода, тим більше часу витрачається на його стабілізацію. Осадження срібла характеризується стабільністю і максимальним виходом за струмом (до 100 %). Встановлено, що в даному електроліті в стаціонарному режимі можливе отримання якісних срібних покриттів на сріблі, міді та їх сплавах.

При отриманні покриттів сріблом на міді та її сплавах для усунення контактного осадження срібла деталі завантажувалися в електроліт під струмом. На фото (рис. 5) показано результати мікроскопічного аналізу осадів. Із фото видно, що вони мають рівномірну дрібнокристалічну структуру. Отримані осади срібла є щільними, мають гарний зовнішній вигляд і високу адгезію до основи, що підтверджено стандартними способами перевірки якості покриттів.



**Рис. 5.** Морфологія срібних покриттів, отриманих з кислих тіосечовинно-цитратних електролітів, 1 поділ – 33 мкм: *a* – матове покриття; *б* – блискуче покриття, отримане з додаванням у розчин сполуки Se

При осадженні срібних покриттів використовували розчинні (срібні) аноди. Анодний процес на них перебігає стабільно, без пасивації. Застосування нерозчинних анодів недоцільно, так як в цьому випадку на них буде відбуватися електрохімічне окиснення тіосечовини і цитрат-іонів, що впливає на склад розчину і погіршує роботу електроліту.

## Висновки

Встановлено, що кислі тіосечовинно-цитратні розчини придатні для створення на їх основі нових, доступних, ефективних і екологічно безпечних електролітів сріблення. За рахунок асоціації з тіосечовиною утворюються досить стійкі комплексні сполуки срібла катіонного типу. Цитратна кислота сприяє стабільності розчинів. Активне розчинення металу на аноді обумовлено спільною присутністю в розчині електроліту обох реагентів – тіосечовини і цитратної кислоти. Анодний процес при невеликих густинах струму перебігає без пасивації електродів і без окиснення на них органічних речовин. Це має велике значення для якісної і тривалої роботи анодів.

Перебіг електродних реакцій на сріблі в даних електролітах підпорядковується закономірностям змішаної кінетики. Але для анодного процесу більш характерний дифузійний контроль, а для катодного процесу – змішаний контроль, що пов'язано переважно з гальмуванням хімічної стадії. У відсутності блискоутворюючих речовин на катоді формуються світлі і щільні, але матові срібні покриття. Додавання у розчин спеціальних речовин сприяє блиску і підвищенню декоративних властивостей срібного покриття.

## Література

- [1] O. N. Sapronova, Uchenyye zapiski SPbGMU im. Akad. I. P. Pavlova, XVII, № 4 (2010), pp. 5–7.
- [2] I. Kh. Khalilov, Gal'vanotekhnika dlya yuvelirov: Prakt. posobiye. – Saratov, 2003, 60 p.
- [3] O. L. Bersirova, S. V. Byk, V. S. Kublanovskij, Jelektroosazhdenie serebra: monografija. – Kiev, 2013, 168 p.
- [4] I. V. Pytnitsky, V. V. Suhan, Analiticheskaya khimiya serebra. – Moscow, 1975, 274 p.
- [5] O. L. Smirnova, Ju. L. Kutenko, E. S. Lazarenko, Visnyk NTU “KhPI”, 40 (2013), pp. 155–161.
- [6] T. Zoti, O. L. Matrunchik, O. L. Smirnova, Suchasni problemy elektrohimii': osvita, nauka, vyrobnyctvo: zbirnyk naukovykh prac'. – Kharkov, NTU “KhPI” (2015), pp. 198–199.
- [7] O. L. Smirnova, M. A. Belyak, Visnyk NTU ”XIII”, 35 (2016), pp. 96–101.
- [8] O. L. Smirnova, V. I. Yusov, V. S. Shitov, Visnyk NTU “XIII”, 49 (2017), pp. 72–78.
- [9] O. Smirnova, A. Brovin, A. Pilipenko, Yu. Zhelavska, Materials Today: Proceedings, 6 (2019), 141–149.

# FEATURES OF COBALT ALLOYS BASED ELECTROLYTIC COATINGS FORMATION

<sup>1</sup>Nenastina T. O., <sup>2</sup>Proskurina V. O., <sup>2</sup>Ved' M. V., <sup>2</sup>Horokhivska N. V.

<sup>1</sup>*Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, str. Yaroslava Mudrogo 25, 61002, UKRAINE*

<sup>2</sup>*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, str. Kyrpychova 2, 61002, UKRAINE*

The possibility of electrosynthesis and composition / surface morphology control of electrolytic coatings based on cobalt alloys with refractory metals by varying the electrolysis parameters is proved. The scattering capacity characteristics and specific conductivity of deposition electrolytes of Co-Mo-WO<sub>x</sub> and Co-Mo-ZrO<sub>2</sub> coatings are established. The composition and morphology of Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-Mo-W-V and Co-Mo-Zr-V coatings were determined. It is established that incompletely reduced oxides of the refractory metals are included into the coatings composition, which allows to position them as composite.

**Keywords:** composite coatings; cobalt; conductivity; scattering ability; vanadium

## ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ

<sup>1</sup>Ненастіна Т. О., <sup>2</sup>Проскуріна В. О., <sup>2</sup>Ведь М. В., <sup>2</sup>Горохівська Н. В.

<sup>1</sup>*Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, вул. Ярослава Мудрого 25, 61002*

<sup>2</sup>*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Захисні і функціональні гальванічні покриття є найбільш поширеними в машинобудуванні, але вони також знайшли масове застосування в різних галузях промисловості і сучасних технологіях. Разом з цим висувуються жорсткі вимоги до властивостей новітніх матеріалів щодо їх поруватості, зносостійкості, твердості, корозійної стійкості, каталітичної активності та, що важливо, з екологічної безпеки процесів їх осадження [1]. У зв'язку з цим

інтенсивно розробляються нові технологічні процеси осадження покриттів, зокрема на основі кобальту, яким притаманні цільові функціональні властивості [2].

До переваг електрохімічних методів осадження тонкоплівкових багатокомпонентних систем, безумовно, відноситься можливість гнучкого керування вмістом компонентів, швидкістю осадження, станом поверхні за рахунок змінення складу електролітів і режимів поляризації [3, 4], що дозволяє одержувати покриття різного якісного та кількісного складу і з заданим комплексом функціональних властивостей [5 – 7]. Простота електрохімічного осадження, доступність контролю і управління складом матеріалу і технологічним процесом порівняно з іншими методами, а також можливість створення локальних технологічних модулів дозволяє вважати такий метод найбільш зручним і економічно вигідним [8].

Підвищений інтерес дослідників і технологів до електролітичних тонкоплівкових покриттів сплавами металів тріади заліза з тугоплавкими елементами, зокрема ванадієм, молібденом, вольфрамом і цирконієм, обумовлено можливістю одержання матеріалів, функціональні властивості і експлуатаційні характеристики яких істотно перевищують характеристики сплавотвірних компонентів [9 – 12].

Однак, електрохімічне осадження покриттів на основі сплавів кобальту з ванадієм, молібденом, вольфрамом і цирконієм ускладнено великою різницею стандартних електродних потенціалів сплавотвірних компонентів [13]. Використання полілігандних електролітів дозволяє зблизити електродні потенціали і, відповідно, отримати покриття високої якості, проте обґрунтування вибору ліганда для згаданих комплексотвірників є досить актуальним і складним завданням.

За останні роки накопичився великий фактичний матеріал, що висвітлює результати дослідження умов електроосадження сплавів металів підгрупи заліза [14, 15]. Але інформація щодо характеристик електролітів і покриттів з ванадієм і цирконієм є дуже обмеженою.

Однією з причин обмеженого використання електролітичного способу нанесення покриттів є складність контролю електроліту і управління процесом. Тому, проведення досліджень, спрямованих на визначення електропровідності, розсіювальної здатності електролітів і режимів формування і складу покриттів Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-Mo-W-V і Co-Mo-Zr-V є актуальною та своєчасною проблемою.

Мета роботи: визначення характеристик електролітів і складу покриттів сплавами і композитами на основі кобальту з тугоплавкими металами, зокрема молібденом, вольфрамом, ванадієм і цирконієм.

### **Методика експерименту**

Електрохімічне осадження покриттів на основі сплавів кобальту з проводили з полілігандних цитратно-дифосфатних електролітів [16], ванадійвмісні покриття наносили з цитратних електролітів, до яких додавали V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17]. Електроліти готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [18]. Вимірювання електропровідності електроліту проводили в кондуктометричній комірці приладом E7-13 при варіюванні температури електроліту у межах  $T = 298 - 323$  К [19].

Процес осадження проводили постійним і імпульсним струмом при варіюванні густини струму у межах  $i = 1 - 10$  А/дм<sup>2</sup>. Як аноди використовували прямокутні пластини із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, співвідношення площини катоду та аноду під час формування електролітичних покриттів становило (1 : 5) – (1 : 10). Покриття сплавами наносили на підкладки з міді (М0). Ванадійвмісні покриття на основі кобальту Co-Mo-W-V, Co-Mo-Zr-V осаджували при температурі 308 – 313 К, тоді як Co-Mo-WO<sub>x</sub> і Co-Mo-ZrO<sub>2</sub> за кімнатної температури.

Вимірювання розсіювальної здатності (РЗ) проводили відповідно до Держстандарту 9.309-86 з використанням комірки Хула, що дозволяє більш точно моделювати поверхню складного профілю.

Хімічний склад отриманих покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ». Аналіз проводили мінімум у 3 точках з подальшим усередненням отриманих значень. Морфологію поверхні досліджували за допомогою SEM ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ). Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю [17]. Фотографії поверхні отримували при збільшенні 100 – 5000 разів. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

### **Результати та їх обговорення**

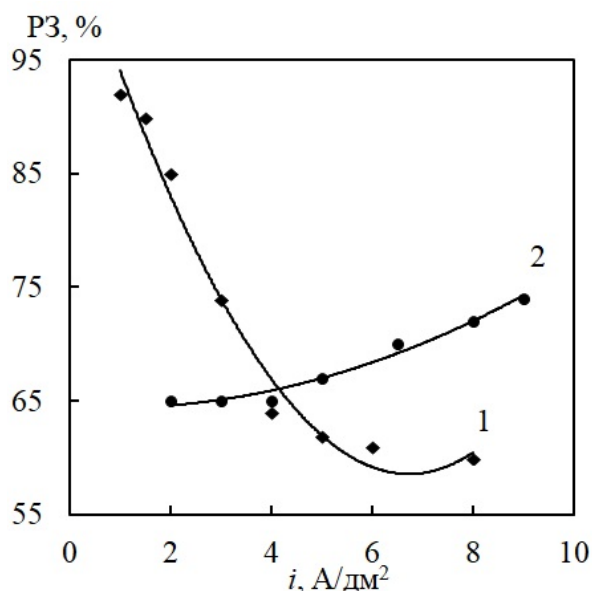
Для одержання якісних гальванічних покриттів з визначеним комплексом експлуатаційних характеристик, надвисокими каталітичними властивостями та корозійною тривкістю необхідним є вибір оптимального складу електроліту, придатного до осадження покривів з високим вмістом сплавотвірних компонентів. Однією з таких характеристик є електропровідність розчинів, високий рівень якої сприяє рівномірному розподілу електричного поля в електроліті, зниженню витрат електроенергії та дозволяє отримувати якісні покриття. На підставі аналізу експериментально визначеної температурної залежності електропровідності (табл. 1), можна стверджувати, що комплексні білігандні електроліти для осадження покриттів на основі сплавів кобальту матимуть достатньо високу розсіювальну здатність (рис.1).

Енергія активації електропровідності комплексних електролітів, розрахована з графічного аналізу температурної залежності електропровідності, знаходиться в інтервалі 22–29 кДж/моль, що є ознакою перебігу процесів масопереносу у дифузійному режимі. Оскільки підвищення температури зменшує гальмування дифузійних процесів та сприяє підвищенню робочих густин струму, інформація про температурну залежність електропровідності

електролітів затребувана при визначенні робочих параметрів технологічних процесів.

**Таблиця 1.** Електропровідність цитратно-пірофосфатних електролітів осадження покриттів  $\text{Co-Mo-WO}_x$ ,  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$

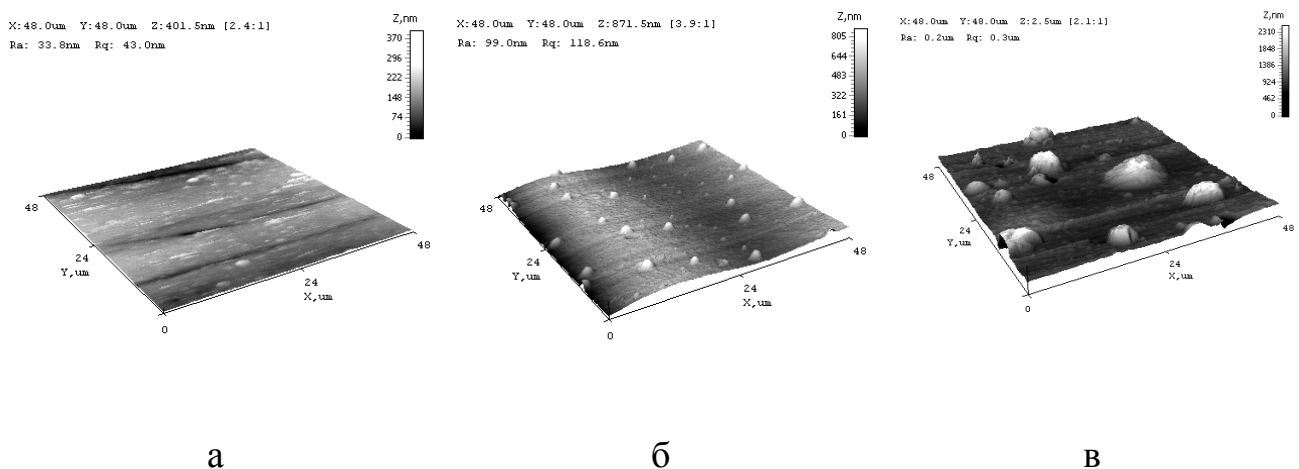
Покриття	Електропровідність електролітів ( $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) при температурах (K)			
	298	303	313	323
$\text{Co-Mo-WO}_x$	$7,4\cdot 10^{-2}$	$8,2\cdot 10^{-2}$	$9,6\cdot 10^{-2}$	$1,1\cdot 10^{-1}$
$\text{Co-Mo-ZrO}_2$	$5,3\cdot 10^{-2}$	$5,9\cdot 10^{-2}$	$6,7\cdot 10^{-2}$	$7,4\cdot 10^{-2}$



**Рис. 1.** Вплив густину струму на розсіювальну здатність цитратно-пірофосфатних електролітів осадження покриттів  $\text{Co-Mo-WO}_x$  (1) і  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$  (2)

Однією з найважливіших характеристик електрохімічного осадження гальванічних покриттів є диференціація локальних швидкостей електродних реакцій, яка визначається розподілом густини струму по поверхні катода. Проведення процесу осадження покриття на підкладку з чужорідного металу із застосуванням постійного струму супроводжується зміненням не тільки складу поверхні, а її морфології і рельєфу, що в решті решт приводить до зростання істинної площі поверхні, а, відповідно, зниженню локальних швидкостей

катодного процесу. Внаслідок цього знижується рівномірність розподілу покриття по поверхні, можливе утворення дендритів тощо. Низька електропровідність і недостатня розсіювальна здатність електроліту можуть стати причинами погіршення якості покриттів, особливо за високих густин струму. Використання імпульсного струму сприяє вирівнюванню локальних швидкостей електродних реакцій на виступах та упадинах поверхні покриттів, релаксації дифузійних процесів, тому такий режим раціонально використовувати для підвищення якості електролітичних осадів. Результати експериментальних досліджень розсіювальної здатності (PЗ) свідчать, що PЗ електроліту осадження покриттів  $\text{Co-Mo-WO}_x$  знижується з ростом густини струму (рис.1), тоді як для електроліту осадження  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$  незначно зростає. Зниження розсіювальної здатності електроліту осадження  $\text{Co-Mo-WO}_x$  пов'язане саме з суттєвим змінням рельєфу поверхні і аморфним станом покриттів (рис.2).

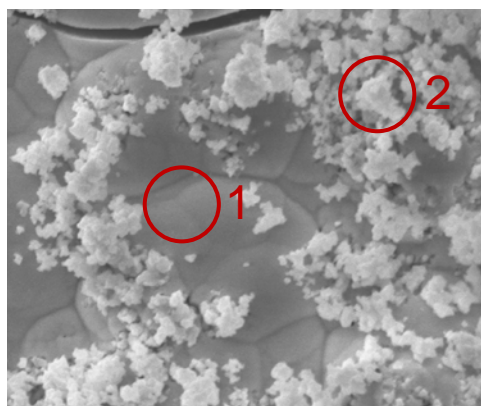


**Рис. 2.** 3D-карта поверхні підкладки СтЗ (а) та покриттів  $\text{Co-Mo-WO}_x$  (б),  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$  (в). Площа сканування  $48 \times 48$  мкм

Виходячи з даних рис.1, можна вважати, що оптимальний інтервал густин струму для електроосадження покриття  $\text{Co-Mo-WO}_x$  становить  $3\text{--}5$  А/дм<sup>2</sup>, а для осадження  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$  рекомендується підвищити густину струму до  $4\text{--}8$  А/дм<sup>2</sup>.

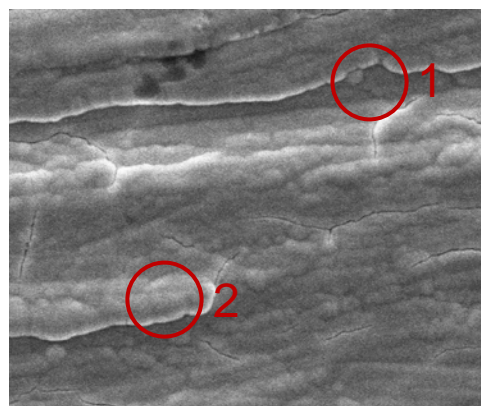


На підставі результатів рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено, що до складу покриттів Co-Mo-WO<sub>x</sub> і Co-Mo-ZrO<sub>2</sub> включаються неповністю відновлені оксиди тугоплавких металів WO<sub>x</sub> і ZrO<sub>2</sub>, що дозволяє позиціонувати їх як композиційні покриття (рис. 3).



*a*

1 – Co<sub>69</sub>Mo<sub>10</sub>W<sub>5</sub>O<sub>16</sub>;  
2 – Co<sub>71</sub>Mo<sub>9</sub>W<sub>7</sub>O<sub>13</sub>



*б*

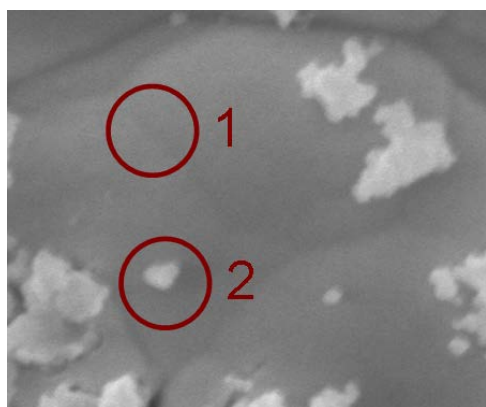
1 – Co<sub>33</sub>Mo<sub>10</sub>Zr<sub>1</sub>O<sub>56</sub>;  
2 – Co<sub>46</sub>Mo<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>40</sub>

**Рис. 3.** Візуалізація і склад (ат.%) покриттів на основі Co-Mo-W (а) Co-Mo-Zr (б), збільшення  $\times 5000$ . Режим осадження:  $i = 4$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_v/t_{\text{н}} = 5/10$  мс

При цьому утворення другої фази (оксидів молібдену, вольфраму або цирконію) відбувається безпосередньо в електродному процесі, тому кількість нанорозмірних частинок, що інкорпорується в металічну матрицю залежить від параметрів електролізу і характеру поляризації. Слід також відзначити нерівномірний розподіл сплавотвірних компонентів і кисню по поверхні покриттів, що є наслідком перерозподілу локальних густин струму, а, відповідно, і швидкостей відновлення. Встановлені закономірності надають можливість гнучкого керування складом і морфологією, а, відтак, функціональними властивостями композиційних електролітичних покриттів.

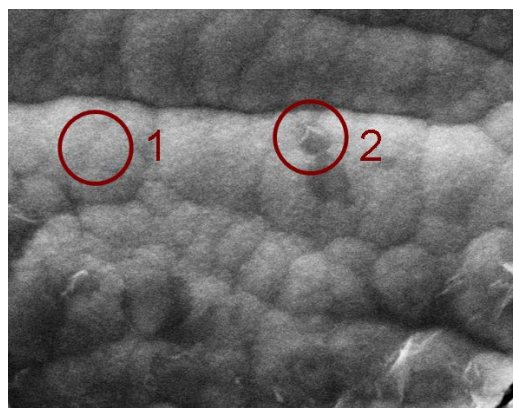
Додавання оксиду ванадію до складу електролітів для осадження покриттів на основі сплавів кобальту дозволило одержати покриття з вмістом ванадію до 2% ат.

Поверхня на ділянках 1 і 2 (рис. 4) відрізняється морфологією і концентрацією сплавотвірних металів. Фрагмент 1 (рис. 4, а) відповідає включенню оксидів вольфраму  $WO_x$  до складу покриттів. Склад покриття на ділянці 1 (рис. 4, б) відповідає включенню оксидів молібдену і цирконію  $MoO_x \cdot ZrO_2$   $WO_x$  до складу сплавів.



*a*

1 –  $Co_{57}Mo_{15}W_{26}V_2$ ;  
2 –  $Co_{43}Mo_{16}W_{21}O_{20}$



*б*

1 –  $Co_{70}Mo_{25}Zr_4V_1$ ;  
2 –  $Co_{49}Mo_{16}Zr_2V_1O_{32}$

**Рис. 4.** Візуалізація і склад (ат.%) покриттів на основі Co-Mo-W-V (а) Co-Mo-Zr-V (б), збільшення  $\times 5000$ . Режим осадження:  $i = 6$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_i/t_n = 5/10$  мс

## Висновки

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено характеристики електролітів осадження композиційних покриттів Co-Mo- $WO_x$  і Co-Mo- $ZrO_2$ , а саме розсіювальну здатність і питому електропровідність. Значення електропровідності лінійно росте з підвищенням температури електроліту. Обґрунтовано оптимальні значення густини струму для осадження покриттів на основі сплавів кобальту на деталі складної конфігурації. Встановлено, що до складу покриттів включаються неповністю відновлені оксиди тугоплавких металів, що дозволяє позиціонувати їх як композиційні. Додавання оксиду ванадію до електролітів сприяє осадженню багатокомпонентних систем кобальту із вмістом ванадію до 2,0 ат.%

## Література

- [1] E. N. Kablov, *Aviatsionnyie materialyi i tehnologii* [Aviation materials and technologies] (Б) 2012 7 – 17.
- [2] V. V. Semenychev, R. K. Salakhova, E. V. Tyurikov, V. A. Ilyin, *Aviatsionnyie materialyi i tehnologii* [Aviation materials and technologies] (Б) 2012 335 – 342.
- [3] R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, R. Juškėnas, *Chemija* (19) 2008 7–13.
- [4] M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurchi, S. I. Zyubanova, *Russ. J. Appl. Chem.* (87) 2014 276 – 282.
- [5] I. I. Shao, P. M. Vereecken, C. L. Chien, *J. Electrochem. Soc.* (150) 2003 C184 – C188.
- [6] N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, A. Budreika, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4262 – 4269.
- [7] D. Z. Grabco, I. A. Dikumar, V. I. Petrenko, E. E. Harea, *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 43 (2007) 11 – 17.
- [8] N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', G. V. Karakurchi, *Integrovani tehnologiyi ta energozberezheniya* [Integrated technologies and energy saving] (2) 2013 9–13.
- [9] N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 48 (2012) 491 – 520.
- [10] E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1672 – 1680.
- [11] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, *Applied Surface Science* 383 (2016) 346–352.
- [12] N. Ćirović, P. Spasojević, L. Ribić-Zelenović, *Science of Sintering* 47 (2015) 347–365.
- [13] G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.
- [14] A. V. Karakurchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, N. D. Sakhnenko, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52 (2016) 43–49.
- [15] V.V. Kuznetsov, T. V. Pshenichkina, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry] 46 (2010) 423–432.
- [16] T. O. Nenastina, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, V. O. Proskurina, *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”] 1 (2020) 84 – 94.
- [17] Ved M. V., Sakhnenko M. D., Zyubanova S. I., Proskurina V. O. *Elektrolit dlya nanesennya pokryttiv splavom kobalt-vanadiy* [Electrolyte for coating with cobalt-vanadium alloy] Patent of Ukraine № 131754. 2019.
- [18] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.
- [19] A. N. Mashina., Yu. M. Artemkina, V. V. Scherbakov, *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii* [Advances in chemistry and chemical technology] 29 (2017) 4 – 49.

# THE ROLE OF ELECTROLYSIS REGIMES IN THE FORMATION OF METAL AND METAL OXIDE COATINGS FROM COMPLEX CITRATE ELECTROLYTES

<sup>1</sup>Sachanova Yu.I., <sup>2</sup>Sakhnenko N.D., <sup>2</sup>Ved` M.V.,

<sup>2</sup>Yermolenko I.Yu., <sup>2</sup>Pospelov A.P.

<sup>1</sup>*Military Institute of Tank Troops of the National Technical University*

*«Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv,*

*st. Poltavskiy Shliakh 192, 61098*

<sup>2</sup>*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»*

*Kharkiv, st. Kyrpychova 2, 61002, sachanova.yu@gmail.com*

Recently, the development of technologies for creating high-quality alloy coatings with a specific arsenal of properties has attracted the attention of scientists. The synthesis of electrode materials based on transition metals, mainly iron, cobalt, nickel, is of particular interest [1–3]. Today, the main attention is paid not so much to the electrodeposition of individual metals as to alloys based on these metals with refractory components, in particular, tungsten and molybdenum [4–6]. These alloys are more attractive due to significantly better functional characteristics compared to the common monometallic coatings of zinc, copper, nickel, cobalt etc. Systems containing molybdenum or tungsten are more complex and require more careful study of the influence of creation conditions on the surface composition, morphology and properties.

The current trend in materials science is the creation of composite coatings [7–9]. Among the methods of such systems synthesis the electrochemical deposition from stable electrolytes occupies an important place. Alloying components or intermediate oxides are incorporated into the matrix of main metal. A promising step in this direction is the synthesis of composite materials when oxide phase is formed directly in the cathodic process. This greatly simplifies the process, because it does not require preliminary synthesis of the second phase, stabilization and adjustment of the electrolyte. From the analysis of scientific and technical literature, it became

known that such systems have an inherent higher level of functional properties. Therefore, verification of such a hypothesis regarding Fe-Co-Mo coatings and determination of the influence of electrolysis modes on the composition and functional properties of the cathode deposits was the goal of the work.

### **Experimental**

Coatings with alloys and composites based on the Fe–Co–Mo system were deposited onto a M1 copper substrate at a temperature of 20–25 °C from complex citrate electrolytes [10]. The composition of electrolytes was monitored and adjusted as necessary. The acidity of the working solutions was determined using a pH-meter pH-150M and maintained at a level of 4,5–4,85. The surface of the samples was prepared according to the standard method, which consists of mechanical grinding, degreasing, chemical etching, thorough washing and drying. A standard electrochemical cell SEC-2 was used for studying of kinetic peculiarities of the cathodic process. The modified laboratory version was a cylindrical thermostatic cell with three inputs with sections for the working electrode, auxiliary and reference ones.

Electrodeposition of ternary alloys in the was carried out using direct (DC) and pulse current (PC) with a DC source B5-47 and a potentiostat PI-50-1.1 with a programmer PR-8.

The topography of the surface was analyzed by atomic force microscopy (AFM) using a microscope NT-206. In laboratory conditions the visual analysis of the surface of coatings using an optical microscope was carried out. The chemical composition of the coatings was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy using an Oxford INCA Energy 350 electron probe microanalyzer integrated into system of scanning electron microscope (SEM).

To determine the free surface energy (FSE) of alloys and composites the sitting drop method was used. The angle of contact and the angle between the tangent to the droplet at the point of contact of the solid, liquid, and gaseous phases and the surface of the sample were established. According to this method, the energy of a solid surface contains the following components: the dispersion component, which is

characterized by Van-der-Waals forces, and the polar component, which is characterized by strong interactions and hydrogen bonds. [11]. The Fe-Co-Mo coatings with thickness of  $25\pm 2\ \mu\text{m}$  were used to determine the FSE.

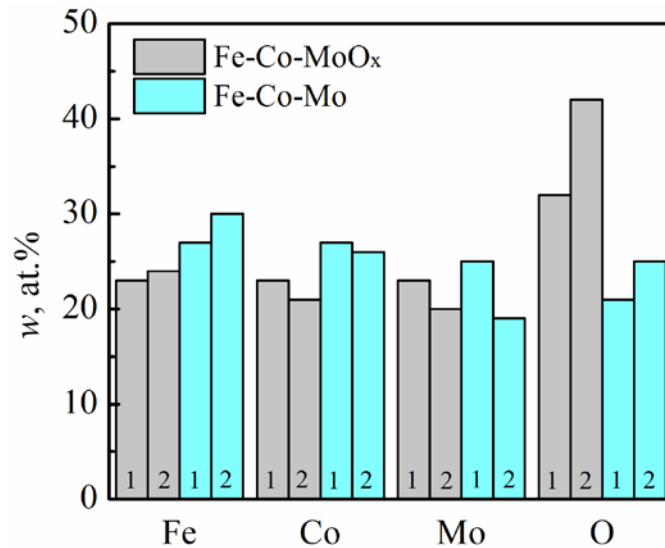
The corrosion resistance of the coatings was evaluated from the results of the cathode & anode voltammograms analysis in the solutions of various mineralization [12]. The sensoric properties of the synthesized coatings were tested by the “needle-anvil” point contacts method [13]. According to this method, one electrode was mounted on a element that moved along the surface of another electrode which was fixed. The formed point contact was polarized with direct current linearly changed by the generator, and the voltage drop was recorded on the multimeter KEITHLEY 2000[14].

### **Results and discussion**

The Fe–Co–Mo systems both deposited by DC and by PC modes have compact surface with metallic luster [15]. However, some differences in the coatings composition follow from SEM results. Depending on the electrolysis mode, the surface of the coatings is characterized by a different content of components on the hills and in the valleys [16]. An uneven distribution of the components over the surface of the coatings deposited by direct current of  $i=3\ \text{A}/\text{dm}^2$  was detected. On the hills of the relief, metal molybdenum dominates due to the reduction of molybdate ions through intermediate oxides to metal. On the contrary, the oxygen content is higher in valleys and reaches 33–35 at. % (Fig. 1). This is due to the incomplete reduction of molybdates and the incorporation of intermediate oxides in the coating composition. Under such electrodeposition conditions, the molybdenum content is fixed in the range of 24.5–27 at. %. Considering the content of intermediate molybdenum oxides in the composition of coatings, they can be classified as metal oxide composite materials namely Fe-Co-MoOx.

A significant decrease in the oxygen content was observed in the coatings formed by PC. This fact is due to a more complete reduction of molybdates and intermediate oxides, which occurs not only at cathodic polarization, but also during the current interruption. The first stage is the electrochemical one, and the following

chemical reaction of molybdenum oxides reduction by adsorbed hydrogen atoms occurs during a pause. On hills and in valleys, the oxygen content decreases to 21 at.% and 25 at.%, respectively [17]. So, coatings deposited by PC mode are enriched with metallic molybdenum and contain less oxygen than that obtained by DC mode. Accordingly, such systems may be classified as metal coatings.



**Fig. 1.** Composition of coatings deposited by DC mode  $i = 3 \text{ A/dm}^2$  (Fe-Co-MoO<sub>x</sub>) and PC mode  $i = 3 \text{ A/dm}^2$ ,  $t_{on} / t_{off} = 5 \text{ ms} / 10 \text{ ms}$  (Fe-Co-Mo).

The graph shows the content of elements on the hills (1) and valleys (2).

The analysis results of the coatings with alloys and composites composition were the reason to consider the difference in the deposits nature depending the applied current mode. These differences affect the nature and surface properties of the materials, reflected by FSE parameter. The FSE value characterizes the wettability of the surface.

It is well known that adsorption on the coatings surface of oxygen ions, which displace an equivalent amount of free electrons, leads to the formation of a passive barrier film. Such a process significantly reduces the value of the surface free energy [18]. Composite and metal coatings are predictably characterized by high values of the polar component of FSE, which indicates the polarity of the surface. For example, the copper substrate parameter is of 60.07 MJ/m<sup>2</sup>. Studies have shown that the FSE for Fe-Co-Mo coatings is of 127.74 MJ/m<sup>2</sup>, and for Fe-Co-MoO<sub>x</sub> composite is

slightly less (118.10 MJ/m<sup>2</sup>) but is twice higher than that of copper substrate. Such differences can be explained by the high FSE values of the alloying components of above ternary systems. Moreover, the decrease in FSE for composite coatings compared to metal ones caused by the high oxygen content also confirms our assumptions about the effect of coating composition on the state of coatings surface.

The relatively low values of the free energy of the studied surfaces are evidence of the hydrophobicity of the obtained alloys and composites, and it is one of the prerequisites for their high corrosion resistance. The protective properties of the alloys were determined by polarization resistance technique. The corrosion behavior of the ternary coatings noticeably differs from the low alloyed iron in all solutions [19].

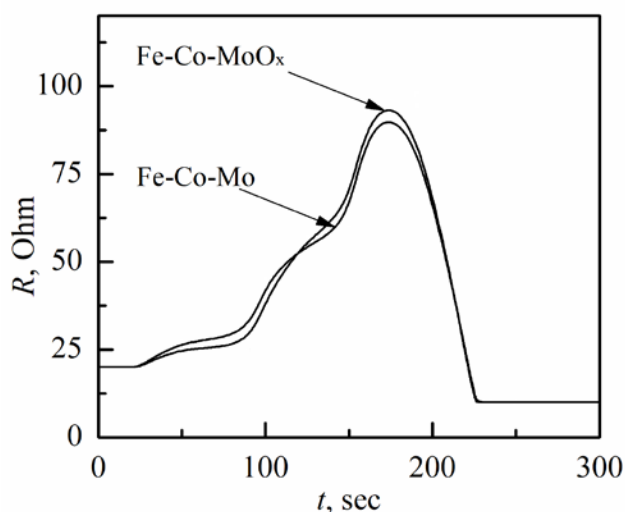
In an acidic medium (pH 3), the corrosion potential shifts to more positive values, while the corrosion rate decreases due to the formation of film acidic molybdenum oxides on the coating surface. In slightly alkaline and neutral environments at pH 9.5 and pH 5, respectively, the corrosion potential shifts in the negative direction due to passivation of the alloy surface by sparingly soluble iron and cobalt oxides and hydroxides, which lead to inhibition of the cathodic reaction.

The analysis of corrosion resistance indices indicate that ternary alloy and composite coatings may be attributed to “stable” in an acidic environment and “very stable” in a neutral and slightly alkaline ones.

It is known that transition metals can be used as catalytic materials in various electrochemical processes or as a sensitive component in sensor devices. Therefore, it is interesting to test the sensory properties of coatings with alloys and composites of the Fe-Co-Mo system. The existence of sensory characteristics was established by creating point contacts “needle-anvil” [12], which was tested in gas media of varying composition. For study the effect of an gaseous agent, in particular hydrogen, on the behavior of a Cu|Fe-Co-Mo point hetero-contact, hydrogen was added to the cell with a short pulse to create a predetermined emitter concentration. The contact resistance  $R_0$  in the equilibrium state before the onset of gas exposure was of 20 Ohms. The effect of a gas pulse was recorded from 25 seconds of exposure (Fig. 2). Due to



hydrogen adsorption on the surface of the conduction channel of the formed point contact, an increase in its resistance is observed, which leads to a decrease in electrical conductivity.



**Fig. 2.** The chronogram of point contacts Cu|Fe–Co–Mo and Cu|Fe–Co–MoO<sub>x</sub> response; the effect of hydrogen with a concentration of 0.1 vol.%

The duration of the step-like decrease in electrical conductivity indicates the course of irreversible processes of interaction of hydrogen with the surface of the synthesized alloy. It was found that within 175 seconds of exposure to the emitting gas, the resistance reaches a maximum. Slightly lower values of electrical conductivity for composite metal oxide material are primarily due to the high content of refractory component oxides. Such behavior may be explained by two reasons.

**Table 1.** Electric-physical parameters of surface oxides

Metal	Oxide	Specific resistivity $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 293 K	Chemical nature
Co	CoO	$10^6 - 10^{10}$	basic
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^3 - 10^5$	amphoteric
Fe	FeO	$10^5 - 10^8$	basic
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^{-3}$	amphoteric
Mo	MoO <sub>2</sub>	$8.8 \cdot 10^{-5}$	amphoteric
	MoO <sub>3</sub>	$10^4 - 10^8$	acidic

In general, the increase in the electrical resistance of coatings with alloys and composites is probably due to the appearance of defects in the structure of metal sublattice as a result of the diffusion of hydrogen into the surface of coatings by ternary alloy. The other reason is the possibility of gaseous hydrogen reducing the surface layers of  $M_3O_4$  spinel to MO oxides (M – Co, Fe), the resistance of which is much higher (Table 1). Testing of sensory properties confirmed the gradual change in electrical conductivity and high resistance of composite Fe-Co-MoO<sub>x</sub> and metallic Fe-Co-Mo coatings.

### **Conclusions**

1. Using a galvanostatic and pulsed modes of ternary alloy coating, Fe-Co-Mo systems with a dense surface with a metallic luster were obtained. At the same time the high content of molybdenum in the coverings synthesized by pulse electrolysis is established. Coatings that have been formed by direct current are characterized by a higher oxygen content in hills and in the valleys than coatings obtained by a non-stationary polarization regime. The differences in the composition of the coatings are explained by the chemical reaction of the reduction of intermediate oxides of molybdenum by hydrogen atoms as a result of the implementation of the Spillover effect during the pause. Coatings obtained from complex citrate electrolytes by direct and pulsed unipolar current can be classified as composite and metal coatings, respectively.

2. It was found that the value of the free energy of the surface of metal coatings and composites is 127.74 MJ/m<sup>2</sup> and 118.10 MJ/m<sup>2</sup>, respectively. The FSE of the surface of Fe-Co-MoO<sub>x</sub> composites is lower than the corresponding values for the Fe-Co-Mo metal alloy due to the higher oxygen content in its structure. Such composite coatings are chemically stable. In addition, Fe-Co-Mo(MoO<sub>x</sub>) coatings are characterized as hydrophobic coatings.

3. Fe-Co-MoO<sub>x</sub> composite and metal Fe-Co-Mo coatings have sensory properties for individual components of gaseous media and can be used as a sensitive element material for the sensor in determining the hydrogen concentration.

## References

- [1] Ph. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, *Journal of Materials Science*. 2000, Vol. 35, pp. 3767-3784.
- [2] L. Bouhouch, M. Fadel, *Journal of Physica Status Solidi*. 2006, Vol. 3, № 9, pp. 3253-3256.
- [3] Y. Zhang, D.G. Ivey, *Materials Chemistry and Physics*. 2018, Vol. 204, pp. 171-178.
- [4] M. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko et al., *Materials Science*. 2017, Vol. 52, №5, pp.680-686.
- [5] H. Fukushima, T. Akiyama, S. Akagi et al., *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1979, Vol. 20, № 7, pp. 358-364.
- [6] M.Srivastava, C. Anandan, V.K.William Grips, *Applied Surface Science*. 2013, Vol. 285, pp. 167-174.
- [7] М.В. Гузун, Ж.И. Бобанова, И. Вида-Симити, *Электронная обработка материалов*. 2006, № 5, С. 20-27.
- [8] F.I. Danilov, Yu.E. Sknar, N.V.Amirulloeva, *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016, Vol. 52, №. 5, pp. 494-499.
- [9] Ф.И.Данилов, В.С.Проценко, Ю.Е.Скнар, *Вопросы химии и химической технологии*. 2015, № 2, С.25-45.
- [10] I.Y. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko et al., *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph / Editor-in-chief V.S. Barsukov*. – Kyiv, 2017, pp. 89–97.
- [11] Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела*. – 2004. – Том 46, №5, С. 924-937.
- [12] Yu.I. Sachanova, M.V. Ved., I.Yu. Ermolenko et al., *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017, Vol. 53, № 6, pp. 525–532.
- [13] O.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, A.O. Herus, et al., *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) 27–30 August 2019, Lviv*. 2019, P. 409.
- [14] G. V. Kamarchuk, A. P. Pospelov, I.G. Kushch, Elsevier: Amsterdam. 2013, №4, pp. 265-300.
- [15] Yu.I. Sachanova, I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved et al., *Materials Today: Proceeding*, Kyiv: KNUTD, 2019, Vol. 6, pp. 121-128.
- [16] I.Y. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, Y.I. Sachanova, *Nanoscale research letters*. 2017, Vol. 12, № 1, pp. 352.
- [17] I.Yu. Yermolenko, Yu.I. Sachanova, M.V. Ved, M.D. Sakhnenko, *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) 27–30 August 2019, Lviv*. 2019, P. 459.
- [18] N. V. Yakavets, N. P. Krut'ko, O. N. Opanasenko, *Coll. Papes 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education [«Sviridov readings»]*, Minsk. 2012, № 8, P. 253.
- [19] Yu.I. Sachanova, I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, et al., *Materials Science*. 2019, Vol. 54, No.4, P. 556-566.

# THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF ELECTROLYTE AND REGIME OF ELECTROLYSES ON THE FORMATION OF ZINC COATING

Yevtushenko M. P., Makyeyeva I. S.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-Danchenko, 2, 01011*

A comparative characterization of electrolytes for zinc coating by electrolysis was performed. The map of technological process of electrodeposition of a zinc covering is offered. It has been shown that zincate electrolytes are the most effective for this process. The use of shiny additives and surfactants improves the process. The use of pulsed electrolysis mode leads to the formation of nanocrystalline coating.

**Keywords:** electrolyte, corrosion protection, electrolysis regime.

## ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ТА РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ФОРМУВАННЯ ЦИНКОВОГО ПОКРИТТЯ

Євтушенко М. П., Макеєва І. С.

*Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011*

Проведена порівняльна характеристика електролітів для нанесення цинкового покриття електролізом. Пропонована карта технологічного процесу цинкування. Показано, що найбільш ефективними для такого процесу є цинкатні електроліти, які при застосуванні блискоутворюючих добавок та ПАР покращують процес. Застосування імпульсного режиму електролізу приводить до формування нанокристалічного покриття.

**Ключові слова:** електроліт, корозійний захист, електролізний режим.

Нанесення цинкового покриття електрохімічним методом має широке поширення в промисловості для захисту сталевих виробів від корозії. Електролітичне цинкове покриття відрізняється значно меншою крихкістю, більшою пластичністю та гарним зчепленням з основним металом, ніж покриття цинком, що наносяться іншими способами. Електрохімічний спосіб дозволяє точно регулювати кількість цинку, яка наноситься на поверхню та отримувати на виробках нескладної конфігурації рівномірні покриття. Висока ступінь чистоти нанесеного металу, хімічна та механічна стійкість цинкового

покриття електролізом робить цей процес практично незамінним і детальне його дослідження є актуальним.

### ***Постановка завдання***

Основними факторами впливу на формування осадів є склад електроліту та режим електролізу (густина струму, ультразвук, імпульс та ін.). Завдання полягає в дослідженні впливу цих факторів на властивості цинкування радіотехнічних деталей зі сталі марки Ст3. По складності конфігурації деталі відносяться до другої групи (кріплення, рельєфні і штамповані деталі, що не мають порожнин, у яких може затримуватися електроліт). Умови експлуатації відносять до легких, так як вони використовуються в приміщеннях з нормальною температурою та вологою.

### ***Результати досліджень***

Для цинкування використовуються електроліти як на основі простих гідратованих іонів цинку, так і комплексних іонів [1]. До електролітів на основі простих гідратованих іонів цинку відносять сульфатні, борфторидні, хлоридні електроліти.

Сульфатні кислі електроліти прості за складом, стабільні в роботі, не вимагають спеціальної вентиляції і підігрівання. Вихід за струмом в цих електролітах становить 96 - 98 %. Осади мають порівняно грубокристалічну структуру, їх розсіювальна здатність низька, тому в сульфатних електролітах покривають лише деталі простої форми.

З борфторидних електролітів цинк осаджується при високих густинах струму. З них отримують задовільні покриття на чавуні. Розсіювальна здатність борфторидного електроліту низька, як у сульфатного електроліту.

Хлоридний електроліт використовують для покриття деталей з середнім рельєфом. Розсіювальна здатність цього електроліту вище, ніж у сульфатного. Покриття в цьому електроліті отримують напівблискучими.

Серед комплексних електролітів цинкування найбільш поширені ціаністі, пірофосфатні, цинкатні.

В ціаністих електролітах отримують дрібнокристалічні, рівномірні за товщиною плівки осаду цинку. Їх використання потребує індивідуальної вентиляції, спеціальних заходів щодо скидання та знешкодження стічних вод, в яких промиваються деталі після покриття цинком, і особливої обережності в експлуатації. Розсіювальна здатність ціаністих електролітів висока, вона залежить від складу електроліту та режиму електролізу. Вона різко зростає з ростом концентрації вільного ціаністого натрію. З ростом концентрації цинку і підвищення температури розсіювальна здатність зменшується.

Аміакатні електроліти цинкування за величиною поляризації при виділенні цинку ненабагато перевищують кислі електроліти, але поступаються лужним і ціаністим електролітам. Тому їх рекомендують для осадження цинкових покриттів на деталі 1-ї і 2-ї груп складності.

Полілігандний електроліт цинкування є альтернативою ціаністому електроліту. Покриття блискуче, дрібнокристалічне. Електроліт стабільний в експлуатації, нетоксичний, але є труднощі з придбанням пірофосфату калію, який на Україні не виготовляється.

У лужному електроліті цинкування без добавок ПАР компактні цинкові осадки не відновлюються, утворюються губчасті покриття навіть при густині струму набагато менших граничної густини. При введенні в електроліт невеликої кількості солей Sn, Pb, Sb, As покриття стають компактними, але в вузькому інтервалі густин струму.

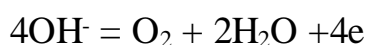
Більш придатним для покриття деталей є цинкатний електроліт цинкування з добавками НБЦ-О і НБЦ-К [2]. Цей електроліт не містить шкідливих речовин. Електроліт цинкування має високу розсіювальну здатність, стабільний у роботі, забезпечує осадження високоякісного покриття.

При роботі цинкатного електроліту перебігають такі реакції:

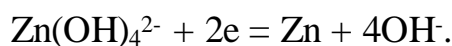
На аноді йде розчинення цинку з утворенням комплексних іонів:



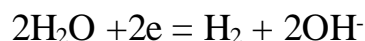
При утворенні оксидів або важкорозчинних сольових плівок метал може переходити в пасивний стан, при якому частково або цілком припиняється розчинення; тоді анодна реакція зводиться до виділення кисню:



На катоді йде реакція виділення цинку:



Паралельно з виділенням цинку на катоді йде незначне утворення водню:



Оксид цинку і їдкий натр утворюють у розчині гідроксокомплекси цинку. Обов'язковою умовою одержання якісних покриттів є присутність у електроліті блискоутворювача (добавки НБЦ-О та НБЦ-К). Для приготування електроліту розчиняють у воді їдкий натр і додають кашоподібний оксид цинку. Після розчинення оксиду цинку вводять в розчин добавку НБЦ-О (табл. 1).

Вибір комплексного електроліту для осадження дрібнокристалічного покриття не завжди оправданий, оскільки порівняно з простими вони менш продуктивні, складні в обслуговуванні, а деякі (ціанідні) й екологічно небезпечні. Тому для зменшення розміру зерна в металевому покритті та співосадження металів, які істотно відрізняються за значенням стандартних електродних потенціалів, в останні часи використовують ПАР [3, 4, 5, 6, 7].

Вплив ПАР пов'язують з адсорбцією їх полярних молекул на катодній поверхні з утворенням слабкого фізичного бар'єру. Такий бар'єр спричиняє катодну поляризацію, прискорює зародкоутворення, що сприяє осадженню металу. Змінюється орієнтація кристалів і морфологія поверхні осаду [8].

Ефект ПАР залежить від природи відновлювального металу, температури, методів підведення струму та його параметрів. Взаємозв'язок між впливом режимів електролізу є складним і такі взаємозалежності розглядають комплексно. Утворення поверхневих комплексів ПАР спричиняє своєрідний згладжувальний ефект під час формування структурних частинок осаду. Органічні добавки сприяють утворенню нанорозмірних частинок сферичної

форми, що істотно змінює просторову орієнтацію покриття та забезпечує високу компактність та гладкість поверхні.

**Таблиця 1.** Карта технологічного процесу цинкування

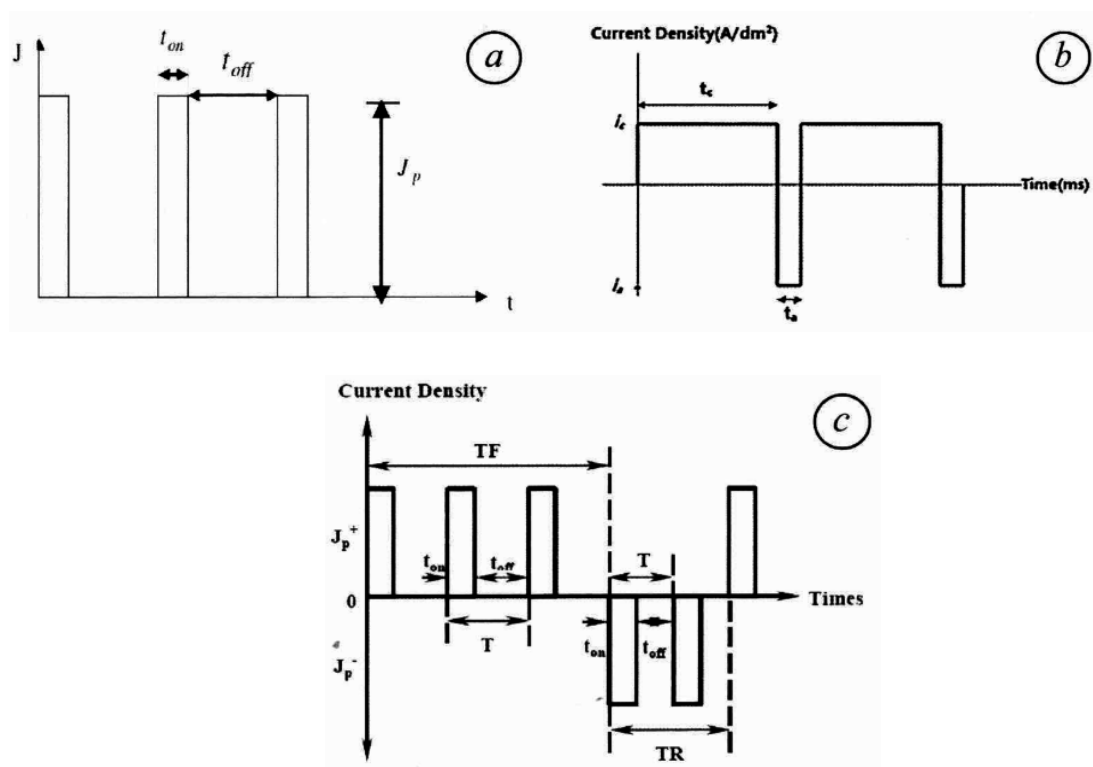
Операція	Склад розчину і концентрація		Режим		
	Найменування компонентів, хімічна формула	г/дм <sup>3</sup>	Час обробки, хв	Температура, °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>
<b>Монтаж деталей на підвіску</b>					
Електрохімічне знежирення катодне	Натр їдкий (техн.) марки ТР Тринатрійфосфат Сода кальцинована технічна Силікат натрію розчинний	8-12 4-6 8-12 25-40	0,5-5,0	60-70	1-2
Електрохімічне знежирення анодне	Натр їдкий (техн.) марки ТР Тринатрійфосфат Сода кальцинована технічна Силікат натрію розчинний	8-12 4-6 8-12 25-40	0,5-3,0	60-70	1-2
Промивка гаряча	Вода		1-2	60-70	
Промивка холодна	Вода		1-2	15-30	
Травлення	Кислота сульфатна технічна Інгібітор КІ-1	200-220 5-7	2-5	15-30	
Каскадна промивка	Вода		1-2	15-30	
Цинкування	Оксид цинку Натр їдкий НБЦ-О НБЦ-К	10-17 90-120 4-6 4-6	19	15-30	1-4
Уловлювання	Вода		1-2	15-30	
Промивка холодна	Вода		1-2	15-30	
Хроматування	Кислота азотна Натрій двухромовоокислий Сульфат натрію	4-9 25-35 10-15	0,5-1,0	15-30	
Промивка холодна	Вода		1-2	15-30	
Промивка тепла	Вода		1-2	40-45	
Сушка			5-10	45-55	
<b>Демонтаж деталей з підвіски</b>					



Підвищення густини струму приводить до зростання швидкості процесу зародкоутворення, проте водночас спричиняє формування шорсткої поверхні покриття. Значення цього параметру електролізу узгоджується з іншими: типом електроліту (простий чи комплексний), температурою, характером підведення струму (стаціонарний, реверсний, імпульсний).

Аналіз літературних даних останніх двох десятиліть свідчить, що найефективнішим фактором формування нанокристалічних покриттів є імпульсний режим електроосадження [3, 9, 10, 11].

Останнім часом нанесення нанокристалічних металевих покриттів є одним із пріоритетів електрохімії. Наноструктуровані металеві покриття (з розміром зерен до 100 нм), зокрема електрохімічно осаджені, вирізняються унікальними властивостями. Серед них, зокрема, підвищеними механічними характеристиками (міцністю, пластичністю), корозійною тривкістю, каталітичною активністю, магнітними властивостями.



**Рис. 1.** Схематичні діаграми струмів імпульс-пауза (а), імпульс-реверс (б) та комбінованих імпульс-пауза-реверс (с)

Найчастіше для формування нанокристалічних покриттів використовують слідуєчі варіанти імпульсного електролізу (рис. 1):

- 1) імпульс/пауза; 2) імпульс катодного струму/імпульс анодного струму;
- 3) комбінація (1) та (2).

Порівняно зі стаціонарним режимом, катодна густина струму за імпульсного є на порядок вищою, що зумовлено позитивним впливом паузи на дифузійні процеси у катодному шарі. Значення катодних струмів ( $i_c$ ) підбирають такі, щоб за відповідних значень тривалості імпульсу ( $\tau_{on}$ ) та паузи ( $\tau_{off}$ ) або тривалості анодного струму ( $\tau_a$ ) забезпечити формування нанорозмірних зерен покриття.

Вплив  $\tau_{on}$  та  $\tau_{off}$  на морфологію осаду та геометрію зерна в ньому показано у [10]. Збільшення тривалості імпульсу від 0,5 до 2 ms спричиняє зростання зерна практично вдвічі. Значне збільшення тривалості паузи від 2 до 50 ms призводить до суттєвого зростання зерен (табл. 2).

**Таблиця 2.** Значення середньоквадратичної нерівності ( $R_{rms}$ ) цинкових покриттів, осаджених імпульсним електролізом [10].

$i_c$ , A/cm <sup>2</sup> ( $\tau_{on}=0,5$ ms; $\tau_{off}=2$ ms)	$R_{rms}$ (nm)	$\tau_{on}$ , ms ( $i_c=0,2$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_{rms}$ (nm)	$\tau_{off}$ , ms ( $i_c=0,2$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_{rms}$ (nm)
0,05	88	0,1	47	1	81
0,07	31	0,2	24	2	25
0,1	33	0,5	25	5	52
0,2	24	1	46	10	58
0,5	45	2	45	20	55
1	50	-	-	50	130
2	70	-	-	-	-

Збільшення тривалості імпульсу або паузи сприяє росту зародків. Така закономірність спостерігається у невеликому діапазоні значень  $\tau_{on}$  чи  $\tau_{off}$ .

## Висновки

1. Застосування нових блискоутворюючих добавок в складі цинкатних електролітів є економічно вигідним внаслідок зниження температури проведення процесу та зменшення витрат на очищення стічних вод від стійких органічних комплексних сполук.

Завдяки застосуванню нових блискоутворюючих добавок цинкатні електроліти набувають покращених властивостей та розширюють можливості даного процесу. Сучасні цинкатні електроліти характеризуються високою здатністю до розсіювання, є екологічно безпечними, утворюють рівномірні та високоякісні покриття, стабільні в роботі, покращують технологічні умови проведення електролізу.

2. Пріоритетним направленням формування цинкових покриттів є імпульсний режим електроосадження та ПАР.

## Література

[1] Н. В. Muralidhara, Y. A. Naik. Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3403-3412.

[2] Yakymenko, H. Ya., Artemenko, V. M. (2006). Tekhnichna elektrokimiya. Ch. III Halvanichni vyrobnytstva [Technical electrochemistry. Ch.III Galvanic manufactures]. Kharkiv: NTU «KhPI» 2006.– 272 s [in Ukrainian].

[3] Research on the tribological behavior of nanocrystalline zinc coating prepared by pulse reverse electrodeposition /Q.Li, Z. Feng, L. Liu, J. Sun, Y. Qu, F. Li, M. An // RSC Adv. 2015. #16. P. 2-9.

[4] Deciphering the formation mechanism of a protective corrosion product layer from electrochemical and natural corrosion behaviors of a nanocrystalline zinc coating / Q.Li, Z. Feng, L. Liu, H. Xu, W.Ge, F. Lia, M. An // RSC Adv. 2015.Vol. 5. P. 32479-32490.

[5] Electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions containing thiourea and benzalacetone as additives /M. C. Li, L. L. Jiang, W. Q. Zhang, Y. H. Qian, S. Z. Luo, J. N. Shen // J. Solid State Electrochem. 2007. Vol. 11. P. 549-553.

[6] K. M. Youssefa, C. C. Koch, P. S. Fedkiv. Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes// Electrochim. Acta. 2008. Vol.54. P.677-683.

[7] Synergistic effect of additives on bright nanocrystalline zinc electrodeposition / K. O. Nayana, T. V. Venkatesha, B. M. Praveen, K. Vathsala // J. Appl. Electrochem. 2011. Vol. 41. P. 39-49.

[8] O. Kuntiyi, M. Yatsyshyn, G. Zozulia, O. Dobrovetska, O. Reshetnyak / Electrochemical synthesis of metal nanoparticles and nanocomposites/ Monograph. Lviv: Polytechnic Publishing House, 2019. -288 p.

[9] M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam. Puls and puls reverse plating- Conceptual, advantages and applications // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 3313-3322.

[10] Kh. Saber, C. C. Koch, P. S. Fedkiv. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc // Mater. Sci. Engineer.:A. 2003. Vol. 341. P. 174-181.

[11] Structural and corrosion characterization of pulse plated nanocrystalline zinc coatings / R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, R. Juskenas, O. Scit // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53. P.1801-1810.

## THE INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF THE COMPOSITE COATING Sn-Ni-TiO<sub>2</sub>

Melnik O. G., Makyeyeva I. S.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-  
Danchenko, 2, 01011*

Nanosized titanium dioxide is synthesized by direct oxidation of powdered titanium. Its influence on the cathodic polarization of the processes of electrochemical deposition of Sn, Ni and Sn – Ni alloy in a fluoride-chloride electrolyte is established. The effect of the pH of the electrolyte on its stability and the quality of the resulting coatings is shown. It was found that the deposition process should be carried out in the electrolyte pH range  $3.0 \pm 0.1$  and current density  $1.0 \pm 0.1$  A/dm<sup>2</sup>. It is shown that the introduction of 2 g/dm<sup>3</sup> of titanium dioxide into the electrolyte leads to its incorporation into the coating composition. The morphology and phase composition of the obtained coatings were studied.

**Keywords:** electrochemical coating, electrolyte, polarization, microstructure.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ Sn-Ni-TiO<sub>2</sub>

Мельник А. Г., Макеева И. С.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, ул.  
Немировича-Данченко, 2, 01011*

Установлено влияние наноразмерного диоксида титана, синтезированного прямым окислением порошкообразного титана, на катодную поляризацию процессов электрохимического осаждения Sn, Ni и сплава Sn–Ni во фторидно-хлоридном электролите. Показано влияние pH электролита на его стабильность и качество получаемых покрытий. Установлено, что процесс осаждения целесообразно проводить в диапазоне pH электролита  $3.0 \pm 0.1$  и плотности тока  $1.0 \pm 0.1$  А/дм<sup>2</sup>. Показано, что введение в электролит 2 г/дм<sup>3</sup> диоксида титана приводит к его внедрению в состав покрытия. Изучены морфология и фазовый состав полученных покрытий.

**Ключевые слова:** электрохимическое покрытие, электролит, поляризация, микроструктура.

В последнее время одним из перспективных направлений исследований является получение нанокompозитных покрытий с различным внедрением

частиц. В качестве инертной фазы могут выступать SiC [1], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[2, 3], TiN [4], TiO<sub>2</sub>[5–7], углеродные нанотрубки (УНТ) [8] и полимеры, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилен (ПЭ) [9, 10]. Наноструктурный TiO<sub>2</sub> – активный фотокатализатор, способный под воздействием мягкого ультрафиолетового излучения (солнечный свет, UVA лампа) стимулировать химические реакции разложения органических соединений. Следует отметить, что оксид титана, который встречается в природе в различных модификациях (анатаз, рутил, брукит) как правило, не является фотокатализатором. Для получения фотокаталитических свойств TiO<sub>2</sub> должен быть синтезирован в определенных условиях и иметь наноразмерную структуру. В настоящий момент известно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают наноразмерные частицы TiO<sub>2</sub> от 10 до 50 нм.

Для синтеза фотокаталитического наноструктурного TiO<sub>2</sub> существуют различные методы. Однако большинство методов позволяют получать только порошкообразный фотокатализатор, применение которого ограничено. В связи с этим основной акцент делается на создание покрытий с наноструктурным TiO<sub>2</sub>. Изучены композиционные покрытия на основе цинка, меди, олова, никеля: Zn-TiO<sub>2</sub> [5, 6] и Ni-Zn-TiO<sub>2</sub> [7], Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> [11], Ni-TiO<sub>2</sub> [12]. Введение TiO<sub>2</sub> во всех исследованных составах способствует увеличению микротвердости в 1.5–2 раза, осаждаются покрытия с более компактной структурой, повышенными антикоррозионными свойствами, износостойкостью.

Использование TiO<sub>2</sub> изучено в ряде покрытий, но нет сведений о его использовании в композиционных покрытиях на основе сплава олово-никель.

Целью настоящего исследования является получение покрытия олово-никель-диоксид титана и изучение его свойств.

### ***Методика эксперимента***

Наноразмерный диоксид титана синтезировали прямым окислением порошкообразного металлического титана по методике [13]. В результате этого синтеза получают смесь двух полиморфных модификаций диоксида титана –

анатаза и рутила, который имеет размер частиц 30–50 нм. Композиционное покрытие никель-олово-диоксид титана получали электрохимически из фторидно-хлоридного электролита, (г·дм<sup>-3</sup>): NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – от 250 до 300; SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – от 45 до 50; NH<sub>4</sub>F – 60 при температурах 50°C и 70°C и плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Содержание диоксида титана в электролите составляло 1–2 г/дм<sup>3</sup>. Толщина покрытия: 9 мкм. Термостатирование ячейки осуществляли при помощи водяной бани БВ-04. Аноды оловянные и никелевые пластины, взятые в соотношении 1:5. В качестве подложки использовали медь марки М0.

Поляризационные зависимости снимали с помощью потенциостата IPC-Pro М при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный, вспомогательным электродом служила платина. Измерения осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке.

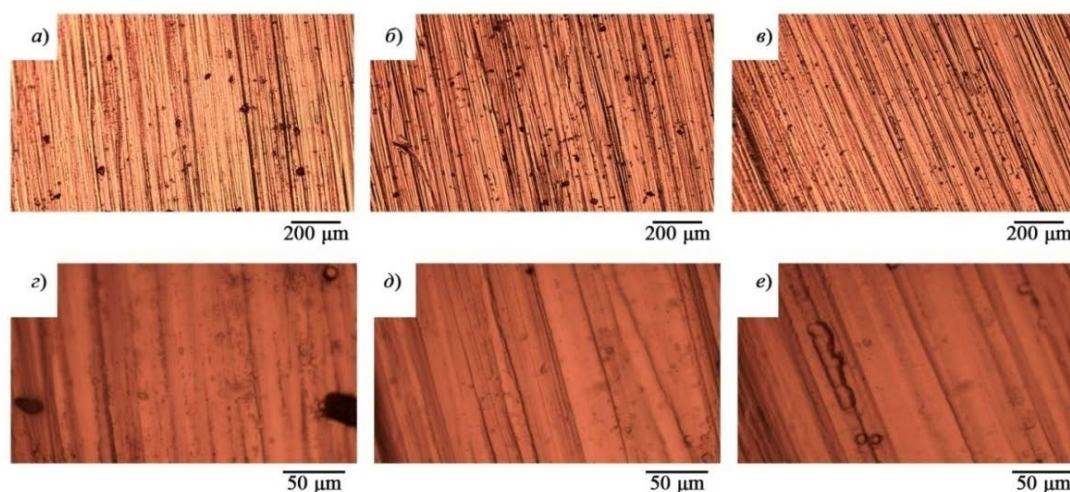
Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (прибор JEOL JSM–5610 LV). Элементный состав покрытий и порошка TiO<sub>2</sub> определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Фазовый состав полученных покрытий и порошка TiO<sub>2</sub> изучали методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеивания (КСКР).

### ***Результаты исследований***

Установлено, что осаждение равномерных блестящих серых покрытий Ni – Sn с плотноупакованной структурой без дендритов происходит из электролита с рН, равным 3.0 ± 0.1, оптимальная плотность составляет 1.0 А·дм<sup>-2</sup>. При повышении плотности тока более 1.0 А·дм<sup>-2</sup> в покрытиях появляются трещины и черные полосы на поверхности. При уменьшении значения рН до 2.0–2.5 покрытия практически перестают осаждаться, интенсифицируется выделение водорода и рост дендритов на поверхности катода. Повышение значения рН выше 3.0 нецелесообразно, так как вводимый диоксид титана агломерирует и седиментирует. Электроосаждение индивидуальных покрытий никель и олово из электролитов того же состава при

плотности тока  $1.0 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$  не позволяет сформировать качественного покрытия. Никелевые покрытия имеют мелкокристаллическую структуру, при этом имеют черный, не характерный для данного металла, цвет. Оловянные покрытия, полученные из фторидно-хлоридного электролита, имеют игольчатую структуру, растут нитевидные кристаллы, что характерно для электролитов никелирования в отсутствии поверхностно-активных веществ.

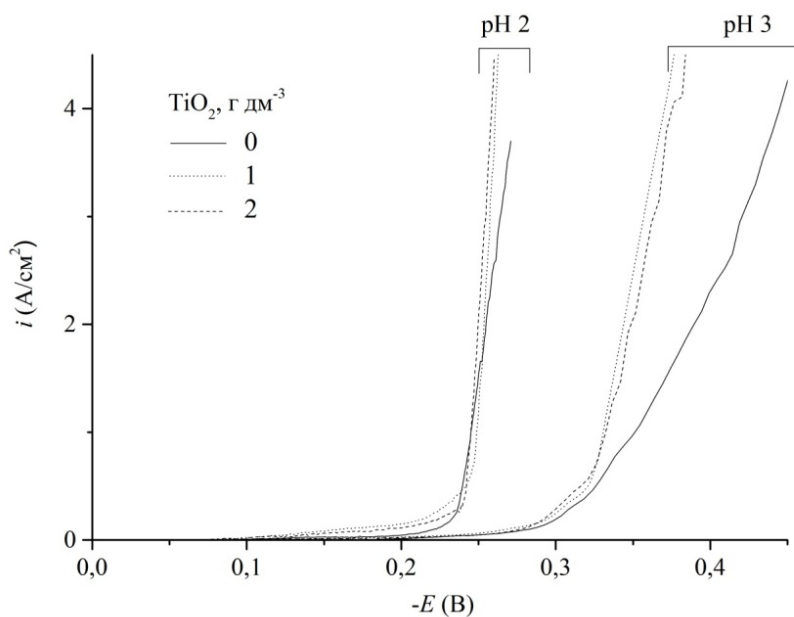
Введение в электролит  $\text{TiO}_2$  приводит к незначительному формированию дендритов на поверхности покрытия. В целом получают сплошное покрытие с красивым внешним видом и качественными декоративными свойствами (рис. 1).



**Рис. 1.** Оптические микрофотографии поверхности покрытий никель-олово, полученные из фторидно-хлоридного электролита при концентрации  $\text{TiO}_2$  в растворе,  $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ : *a, z* – 0; *б, д* – 1; *в, e* – 2

Сплав Ni–Sn (рис. 2) осаждается начиная с потенциала  $(-0.22) \text{ В}$  при значении  $\text{pH}$  2 и температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  при этом наблюдается активное выделение водорода. Увеличении значения  $\text{pH}$  до 3 сдвигает потенциал начала осаждения в область более электроотрицательных значений  $(-0.30) \text{ В}$ . При аналогичном значении ( $\text{pH}=3$ ) и повышении температуры до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение катодной поляризации и сплав Ni–Sn начинает осаждаться при  $(-0.25) \text{ В}$ .





**Рис. 2.** Катодные поляризационные кривые медного электрода при нанесении покрытия Sn–Ni из фторидно-хлоридного электролита без добавки и с добавкой диоксида титана

Представленные поляризационные зависимости свидетельствуют о возможности варьирования свойств покрытия посредством изменения поляризационных характеристик раствора. При добавлении в электролит диоксида титана электроосаждение покрытия происходит с меньшей поляризацией, что свидетельствует об облегчении протекания процесса электроосаждения в присутствии второй фазы.

Состав, температура и уровень pH оказывают влияние на выходы по току. Введение диоксида титана в электролиты приводит к незначительному изменению выхода по току. При  $70^\circ\text{C}$  выход по току сплава составляет 74,7 % и уменьшается до 71,1 % при введении  $\text{TiO}_2$ , что связано со смещением поляризационной кривой в электроотрицательную область и увеличением доли тока на процесс выделения водорода.

Согласно данным элементного анализа, установлено, что введение в электролиты 2  $\text{г/дм}^3$  диоксида титана приводит к его внедрению в состав покрытий. В покрытии Sn–Ni содержание  $\text{TiO}_2$  составляет 0,7 ат. %.

Спектры КРС Sn–Ni–TiO<sub>2</sub> покрытий и характерные участки исследуемой поверхности показали спектральное распределение, характерное для диоксида титана [14]. Спектры покрытия Sn–Ni, полученные из электролитов с добавкой диоксида титана, содержат отдельно стоящую полосу с максимумом при 146 см<sup>-1</sup>[15], что можно связать с включением анатаза в покрытие.

### **Выводы**

1. Определены условия получения композиционного покрытия олово–никель–диоксид титана.
2. Показано принципиальное влияние рН электролита на его стабильность и качество.
3. Изучены морфология и фазовый состав покрытия.

### **Благодарность**

Исследования выполнены при поддержке Белорусского государственного технологического университета.

### **Литература**

- [1] Gyftou, P. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites / P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. P. 5910–5916.
- [2] Thiemig, D. Influence of ethanol on the electrocodeposition of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanocomposite films / D. Thiemig, A. Bund // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P 4164–4170.
- [3] Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites / D. Thiemig, R. Lange, Andreas Bund // *ElectrochimicaActa*. 2007. V. 52.P. 7362–7371.
- [4] Nanocomposite Ni–TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition / Fa-feng Xia, Meng-hua Wu, Fan Wang, Zhen-yuanJia, Ai-leng Wang // *Current Applied Physics*. 2009. V. 9. P. 44–47.
- [5] Frade T. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films / T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 204.P. 3592–3598.
- [6] Camargoa, Magali K. Ultrasound assisted electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> coatings / Magali K. Camargoa, Ignacio Tudelab, UdoSchmidta, Andrew J. Cogleyb, Andreas Bund // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 198.P. 287–295.

[7] Katamipour, A. Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni–Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings / A. Katamipour, M. Farzam, I. Danaee // *Surface & Coatings Technology*. 2014. V. 254 P. 358–363.

[8] Gia Vu Pham, AnhTruc Trinh, ThiXuan, Hang To, Thuy Duong Nguyen, Thu Trang Nguyen<sup>1</sup>, XuanHoan Nguyen, Incorporation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNTs nanocomposite in an epoxy coating for corrosion protection of carbon steel, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V.5. P. 035016–035022.

[9] Ha, H.T. Mechanical and corrosion resistance properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles reinforced Ni coating by electrodeposition / H.T. Ha, C.T. Anh, N.T. Ha and D.T. Cao // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. V. 187, 012083

[10] Low, C.T.J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // *Surf. Coat. Technol.*, vol. (2006), p.371

[11] Lixia, Ying Effect of TiO<sub>2</sub> Sol on the Microstructure and Tribological Properties of Cu-Sn Coating / Ying Lixia, Li Zhenghui, Wu Ke, LvXiupeng, Wang Guixiang // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. V. 46, Iss. 10. P. 2801–2806.

[12] Sadeghi, A. Morphological, mechanical, corrosion and hydrogen permeation characteristics of Ni-nano-TiO<sub>2</sub> composite coating compared to Ni electrodeposited on low carbon steel / Amir Sadeghi, R. Khosroshahi, Z. Sadeghian // [Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques](#). 2011. V. 5, Iss. 1, P. 186–192.

[13] Kovalenko I.V., Chernenko L.V., Khainakov S.A., Lysin V.I., Andriyko A.A. Synthesis and physicochemical properties of nanodispersed oxides of titanium, stannum, tantalum // *Ukr. chem. zhurn.* 2008. V. 74. № 3–4. P. 52–54.

[14] Yang L., Wu W., Zhao Y. Effect of TiO<sub>2</sub> Particles on Normal and Resonance Raman Spectra of Coumarin 343: a Theoretical Investigation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 10910–10918.

[15] Pyanko A. V., Makarova I. V., Kharitonov D. S., Makyeyeva I. S., Alisienok O. A., Chernik A. A. Tin-Nickel-Titania Composite Coating. *J. Inorganic Materials*. 2019, 55 (6), pp. 568-575.

# THE ECONOMIC DATA OF ELECTROCHEMICAL COATING BY CHROMIUM IN STANDARD ELECTROLYTES AND THE ELECTROLYTES WITH CHROMIUM (III)

O. O. Tkachenko, O. P. Kwasha, B. A. Morozov

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-Danchenko, 2, 01011*

The work describes the economic component of a rather expensive technological process of chromium plating. The experience of industrial use of a standard chromium plating electrolyte is generalized and some reasons for the appearance of defects in chromium plating are considered. The volume unit of the electrolyte with hexavalent chromium and the electrolyte with the use of trivalent chromium has been calculated. The conclusion about the higher cost of the electrolyte with trivalent chromium in comparison with the standard one is based on specific figures.

**Keywords:** chrome, electrolytes, chromium plating.

# ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ХРОМУВАННЯ В СТАНДАРТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ ТА ЕЛЕКТРОЛІТАХ, ЩО МІСТЯТЬ ХРОМ (III)

О.В. Ткаченко, О.П. Кваша, Б.А.Морозов

*Київський Національний Університет Технологій та Дизайну,  
Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011*

**Мета:** Дати характеристику процесів хромування з різних електролітів. Навести приклади самих зручних технологічних процесів. Розрахувати вартість стандартного електроліта та електроліта тривалентного хрому. Навести технологічні прийоми, що дозволять запропонувати технологічний процес безвідхідної нейтралізації “хвостів” промислового хромування.

**Методика:** Використання промислових електролізерів для визначення параметрів електролізу. Розрахунки вартості компонентів розчинів стандартного хромування та електроліти тривалентного хрому.

**Результати:** Надати головні переваги та недоліки процесів хромування з різних електролітів і зробити висновок по економічній ефективності стандартного техпроцесу та техпроцесу з використанням тривалентного хрому. Наведено опис технологічних прийомів по утилізації “хвостів” гальвановиробництва.

**Науково новизна:** Надані економічні показники використання технологій стандартного хромування та технологій хромування в електролітах, що містять тривалентний хром.

**Практична значимість:** Наведені правила експлуатації електролітів хромування. Порівняльні характеристики вартості електролітів дають можливість оптимізувати економічну складову процесу хромування. Наведена приблизна схема вторинного використання відходів гідроксиду хрому (III).

**Ключові слова:** хромування, аноди, тривалентний електроліт хромування, нейтралізація хромових стоків.

Ефективна робота будь-яких електролітів хромування є достатньо складною з причин дуже великої кількості дефектів покриття, що можуть дати достатньо високий відсоток браку. По декоративному хромуванню браковані вироби можуть мати неблiskучу матову поверхню, непрокриття, бурі та коричневі плями на осадах хрому, а також блакитний відтінок хрому. По матовому та молочному хрому дефектні вироби мають непрокриття та різну товщину шарів хрому на поверхні.

Згідно до набутого практичного досвіду, непрокриття хромом відбувається з причин порушення співвідношення концентрацій хромангідриду (VI) та сульфатної кислоти. Це співвідношення повинно складати 100:1. (Хоча на практиці складаються ситуації, що електроліт чудово працює при співвідношенні 50:1, або 160:1).

Надлишок сульфатної кислоти в виробництві усувають додаванням в електроліт солі хлориду барію. Матова або молочна поверхня при блискучому хромуванні утворюється з причин або низької температури при малих густинах струму, або в процесі хромування змінюється концентрація проміжних сполук тривалентного хрому [1]. Розробка нових електролітів хромування – справа декількох років, тому в промислових умовах користуються перевіреними складами, склад яких наведено в [2].

Згідно рекомендаціям універсальним електролітом як блискучого захисно-декоративного хромування, так і зносостійкого твердого хромування є електроліт складу №4. [2, карта 38] (табл. 1.).

**Таблиця 1.** Склад універсального електроліту хромування

№	Найменування компонентів	Хімічна формула	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Швидкість осадження, мкм/хв
1.	Ангідрид хромовий (VI) технічний	$CrO_3$	270-350	40-60	5-80	0,1-0,8
2.	Домішка ДХТІ-хром-11		8-10			
або 2а	Домішка ДХТІ-10		8-10			
або 2б	Домішка ДХТІ-11		8-10			

Електроліт (табл.1) в плані експлуатації має недоліки. Концентрація дуже отруйного хром ангідрида (VI) складає 270-350 г/л. Ця речовина, як і ртуть відноситься до 1-ого класу небезпеки. Чим більша концентрація її в розчині - тим більше парів шкідливих речовин в атмосфері, і тим складніше нейтралізувати хромові стоки.

Домішки типу “ДХТІ” являють собою солі сульфату стронцію з додаванням певної кількості інших іонів (можливо, кальцію та натрію). Точний склад домішок - власність виробника, і він не розголошується.

З нашої точки зору електроліт складу 5 [2, карта 36] є більш технологічним, не зважаючи на більшу робочу температуру [табл.2].

**Таблиця 2.** Склад універсального електроліту хромування (розведеного)

№	Найменування компонентів	Хімічна формула	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Швидкість осадження, мкм/хв
1.	Ангідрид хромовий технічний	$CrO_3$	125-250	Режим 1		0,3-0,7
				45-60	45-60	
2.	Кислота сірчана	$H_2SO_4$	1,2-2,5	Режим-2		0,1-0,2
				68-72	15-35	

Електроліт (табл.2) має переваги перед попереднім (табл.1). Діапазон розбігу концентрацій тут значно більший і це є позитивним моментом, (тобто корегувань буде значно менше, а стоки промивних вод тут будуть не такі концентровані).

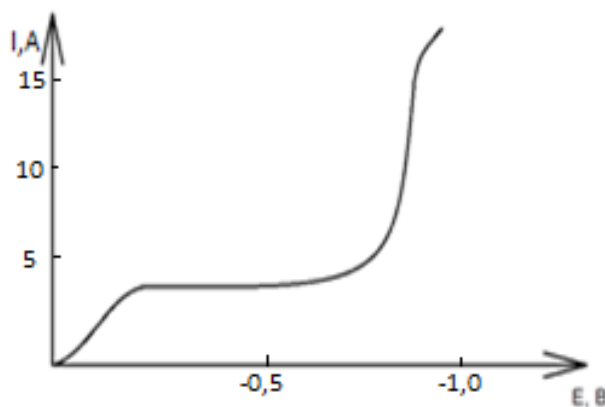
Електроліт працює в двох режимах – блискучому і матовому.

В реальних умовах вибір типу електроліту (і, відповідно технології) здійснюється за критерієм “криє добре” або “криє погано”.

В деяких випадках осади хрому треба отримати чорного кольору (телефототехніка, військові технології). Особливості процесів чорного хромування надані в [3].

З кінця 70-х років минулого століття почалися розробки в галузі створення електролітів, що не містять хромовий ангідрид (VI). Роботи в цьому напрямку ведуться вже багато років. Із класичних робіт по хромуванню відомо [4], що з хроматних розчинів, іон-хромат спочатку відновлюється до тривалентного іона (див. рисунок), а лише потім до металу.

Роботи в галузі створення якісних технологічних електролітів хромування із розчинів тривалентного хрому були завжди актуальними. Головною метою таких розробок є бажання перейти від 1 класу небезпеки (оксид хрому (VI) до менш шкідливих хромових сполук 2 класу. Існує директива Євросоюзу, що вимагає обмеження використання канцерогенних сполук хрому (VI).



**Рисунок.** Катодна крива поляризації хромового електроліту.

Останні роботи з електролітами хрому (III) демонструють, що модифікація електролітів сполуками цирконія, а також молібденом і ванадієм сприяють різкому зростанню виходу хрому за струмом, (приблизно в 2,5 рази (до 38-39%).

Швидкість осадження хрому в стандартних електролітах досить мала (табл.1) та (табл.2), а в розчинах тривалентного хрому може досягати значень 1,6 мкм/хв.

Не зважаючи на велику кількість робіт по оптимізації складу малотоксичного електроліта хромування [5,6,7], технологічно прийнятим є лише один електроліт, який наведено в [2], склад 5: (табл. 3.)

**Таблиця 3.** Електроліт блискучого хромування з тривалентним хромом

№ п/п	Найменування компонентів	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Швидкість осадження, мкм/хв
1.	Галун хромокалієвий	200-300	15-30	5-20	0,1-0,2  Аноди нерозчинні на основі титану.
2.	Кислота борна	40-50			
3.	Кислота мурашина	35-45			
4.	Сульфат амонію	200-300			
5.	Домішка «ДХТІ трихром»	2,5-7,5			

Дуже привабливим є параметр температури, оскільки такий електроліт не потребує системи підтримки температури, змійовиків і т.п.

Розрахунки вартості одиниці об'єму базового стандартного електроліта (табл.2). дають результати (розрахунок наведений по цінам жовтня 2020р.). Вартість технічного оксиду хрому (VI) ми приймаємо як 100грн/кг, тому, що ця ціна є поширеною та усередненою. Сірчана кислота з 42% в перерахунку на 100% коштує від 40 грн/кг до 128 грн/кг і більше.



В цілому кубометр електроліту хромування з хромовим ангідридом (VI) коштує приблизно 25000 грн, , або за курсом НБУ (28,33 грн/дол.), 882,5 дол. за кубометр.

Аналогічні розрахунки електроліту хромування з 3- валентним хромом дають вартість кубометра електроліта приблизно 32000грн, або за курсом НБУ 1130 дол. за кубометр електроліту.

Порівняння економічної вартості головної складової гальванопроцесу – електроліта дає перевагу на перший погляд стандартному електроліту хромування з оксидом хрому (VI).

Якщо додати, що вади роботи такого розчину давно відомі і аноди, що використовує такий електроліт свинцеві (Pb-Sn) і вони виготовляються прямо в цеху, то переваги стають ще більшими.

В електроліті тривалентного хрому (III) використовують аноди ТДМА або ОРТА на основі титану, який значно є дорожчим за свинець.

Вартість одного аноду ТДМА складає 1000грн., а вартість аноду ОРТА дорівнює 1600грн/Дм<sup>2</sup> ; вартість свинцю, який використовують в якості анодів в класичному хромуванні (VI), складає 45грн/кг.

Попередній підсумковий висновок – класичний хром із хроматних електролітів та сукупні матеріали в експлуатації поки ще дешевші у порівнянні з техпроцесами з використанням тривалентного хрому.

Але це без розрахунків витрат на нейтралізацію. Сполуки тривалентного хрому нейтралізують гідроксидами і з використанням прес-фільтрів отримують осаді гідроксиду хрому (III).

Якщо застосувати спеціальні технології то можна розкласти цю сполуку за схемою:



Оксид хрому (III) можна використовувати для виробництва полірувальних паст.

## Література

[1]. Петрик Е.А. Особливості електролітичного хромування та їх відображення в технологічному процесі. / ПетрикЕ. Ю.Борисенко –К.КНУТД, Ел. журнал Технології та дизайн, 1,2020. <https://drive.google.com>

[2].. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.: ГОСТ 9.305-84 М.:Издательство стандартов-Дата введения 2002.-105с.

[3]. Ткаченко О.В. Ефективні основний та допоміжний електроліти в технології чорного хромування./Ткаченко О.,Дерлюк В. –К.КНУТД,Ел журнал Технології та дизайн.4.2019. <https://drive/google.com>

[4] Прикладная электрохимия. Учебное пособие. [Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян АЛ., и др.] Л.: Госхимиздат, 1962 г., - с. 640.

[5]... Особенности электроосаждения хрома и его сплавов из сернокислых электролитов Демин А.А:Матеріали 7. Всесоюзн. конф. по электрохимии М. : Наука Т.1, с 359.

[6]. О механизме влияния ионов хрома из соединений хрома (III) и хрома (VI). Бурдыкина Р.И., Матеріали. 7 Всесоюзн. конф. по электрохимии. М.: Наука, т.1 с 343. В 25

[7]. А. с. 804723 МКИ В 25 Электролит хромирования / А.И. Фаличева , Р.И Бурдыкина., В.Н.Чернышова.,заявл.1981г.бюл 10.

# ECONOMIC FACTORS FOR CONSIDERING OF COMPOSITION OF ALKALINE AND ACID ELECTROLYTES OF ZINC PLATING

Tkachenko A., Yarmolenko S.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-Danchenko, 2, 01011*

The article describes galvanic galvanizing, explains the reasons for using two types of electrolytes, and calculates the unit price of electrolytes. The costs of alkaline and weakly acid galvanizing electrolytes have been calculated. The reduction of the cost of chemicals for alkaline and weakly acidic solutions to the unit of volume of the electrolyte makes it possible to choose the most successful variant of the electrolyte for galvanizing products from hardened and mild steels. The composition of the electrolyte of electrochemical etching was developed, and the reduced cost of electrolytes was found. The composition of the electrolyte of electrochemical etching was developed and the reduced cost of electrolytes was found. The analysis of economic indicators of units of volumes of electrolytes gives the chance to choose for operation electrolytes of galvanizing with low indicators of cost and to use domestic shining-forming compositions.

**Keywords:** zinc, cyanide solutions, electrolytes, anodic etching.

## ЕКОНОМІЧНІ ФАКТОРИ ПРИ ОБРАННІ ВАРІАНТІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЛУЖНОГО ТА КИСЛОГО ЦИНКУВАННЯ

Ткаченко О. В., Ярмоленко С. Ю.

*Київський національний університет технологій та дизайну*

*Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011*

Останнім часом кількість гальванічних процесів - нікелювання, олов'янування, міднення постійно скорочується з причин неухильного збільшення вартості води (в гальванотехніці вода використовується або дистильована, або водопровідна), збільшення вартості кольорових металів та розвитку інших технологій (термодифузійного нанесення покриття, плазмових технологій тощо), але гальванотехнічні технології цинкування не тільки не

знижують об'єми використання, але й збільшують їх.

Такий позитивний факт пов'язаний з наступними факторами:

- блискучий електролітичний цинк дає можливість осадження цього металу будь-яких товщин (по стандарту від 3 до 18 мкм) [1];
- спеціальні заходи дають можливість отримати катодні відкладення цинку такі, що навіть в тонких шарах (6-12 мкм) надійно захищають сталь від корозійного впливу за механізмом анодного захисту.

## **1. Методика експерименту**

Вітчизняна промисловість, навіть після різкого падіння, потребує використання гальванічних технологій цинкування, в яких застосовують різні електроліти [2]. Окрім того, промислово розвинені країни наполягають на використанні своїх (імпортних для України) блискоутворювачів. Згідного до великого практичного досвіду одного з авторів, вітчизняні блискоутворюючі композиції нічим не гірше імпортних, а вартість їх значно нижча.

Завданням нашої роботи було визначення варіантів стандартних електролітів, що можуть дати оптимальний по витратам результат.

## **2. Результати експерименту та їх обговорення**

Аналіз використання будь-яких електролітів в реальному виробництві дають можливість зробити висновок, що якісний зручний електроліт (тобто, «технологічний») це такий, що має великий розбіг концентрацій компонентів, а також, що експлуатується тривалий час без технологічних обробок розчину.

В практиці електролітичного цинкування в основному використовують два типи електролітів: лужні та слабо-кислі.

Лужні електроліти, як правило, містять два неорганічних компоненти – гідроксид натрію та оксид цинку. Комплексні ціанідні електроліти цинкування теж відносяться до лужних. Робота з ними була дуже зручною – вони працювали тривалий час без додаткових заходів по корегуванню.

Але вади застосування ціанідів загальновідомі – це отруйність, дуже висока вартість і застосування стратегічної сировини – гіпохлориту натрію – для знешкодження промислових стоків.

Лужне цинкування застосовується для покриття виробів з так званої «м'якої» сталі, і тут покриття цинку є достатньо безпроблемним і потребує лише однієї ванни травлення в хлоридній кислоті (100-200г/л).

Слабко-кисле цинкування використовують для покриття виробів, що виготовлені зі спеціальних сортів сталі (наприклад, У8), що піддаються гартуванню. Цей процес має на меті зафіксувати таку кристалеву структуру сталі, що наближається до аустенітного стану (рис. 1, цитується по роботі [3]).

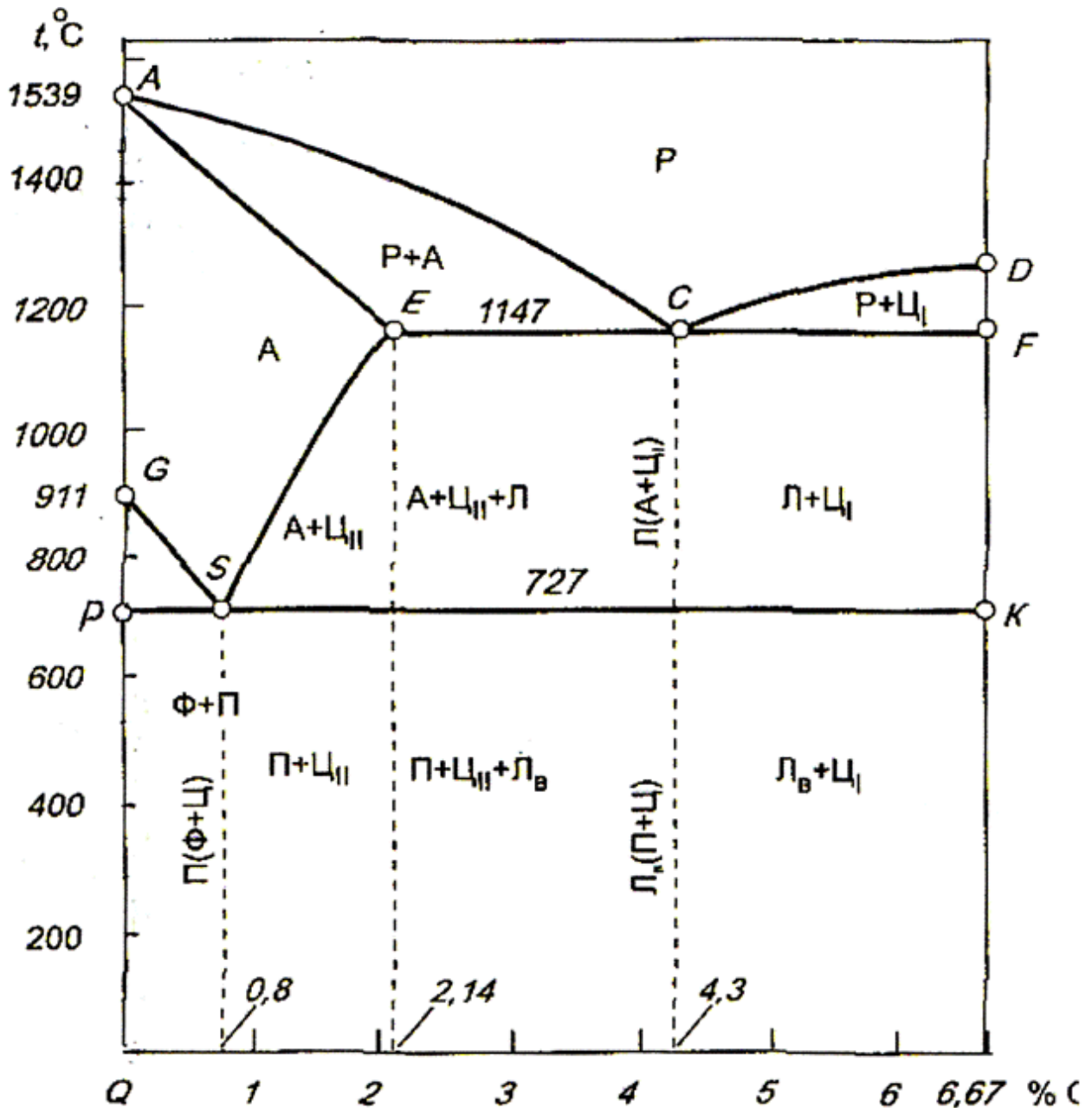


Рис. 1. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів: P – рідкий сплав; А – аустеніт; П – перліт; Ф – ферит; Ц – цементит; Л - ледебурит

Діаграма стану Fe-C являє собою складну термохімічну систему, в яких сплав заданих елементів фіксується в різних фазах: перліт, мартенсит, аустеніт та ін.

Найбільш якісною є металева структура, що формується при високих температурах (стан  $\gamma$ ) – аустеніт. Аустеніт, згідно до наукових визначень, - це твердий розчин вуглецю в «гамма» залізі.

Зафіксувати такий стан, можна лише при швидкому охолодженні розігрітих до високих температур (800-1400 °C) сталей, які містять до 2 % вуглецю.

Високі температури і швидке охолодження формують на поверхні деталі та виробів із сталі оксидні, карбонатні та інші плівки. Такі плівки в лужних електролітах цинкування, навіть при тривалій обробці в ваннах травлення, не зникають і заважають якісному нанесенні цинку. В таких випадках треба застосовувати слабко-кислі електроліти, в яких такі плівки, згідно наших досліджень, розчиняються.

Останні варіанти міждержавного стандарту по гальванопроцесам [2] – «Покриття металеві та неметалеві» значно зменшили кількість стандартних електролітів лужного типу, і в той же час дають велику кількість лужних електролітів ціаністих.

На другому місці по якості роботи після ціанідних знаходиться зручний, технологічний електроліт цинкування №13 (табл.1) [2].

**Таблиця 1.** Склад електроліту лужного блискучого цинкування з блискоутворювачами «Лімеда»

№	Найменування компонентів	Формула	Робоча концентрація	Густина струму А/дм <sup>2</sup>	Робоча температура	Тип анодів
1	Гідроксид натрія	NaOH	90-120	1-4	15-30	Цинк типу Ц-0, Ц-1
2	Оксид цинку	ZnO	9-12 (до 17)			
3	Блискоутворювач «Лімеда НБЦ – 0»	-	4-6			
4	Блискоутворювач «Лімеда НБЦ – К»	-	4-6			

Відхилення концентрацій основних компонентів основних компонентів складає 1/4. Цей показник для електроліту (табл.1) гірший, ніж для ціаністого.

Внаслідок розриву економічних зв'язків замість 2 домішок «Лімеда» успішно використовували домішку ЛВ-4584 [4].

Пізніше з'явилися блискоутворювачі типу «Екол-цинк», ефект від яких в лужних електролітах був задовільний. В електронній мережі нам не вдалося знайти постачальників блискоутворювачів в лужні електроліти, окрім домішки «ДХТІ-150» ціною на жовтень 2020 р. 28-30 грн/кг [5].

Вартість неорганічних компонентів в лужному цинкуванні складає по гідроксиду від 25 грн/кг до 30 грн/кг. Оксид цинку продається за цінами від 58.5 грн/кг. При курсі НБУ 28.21 грн/дол. на жовтень 2020р. це складе цифру 58 доларів за кубометр електроліту. Така приблизна вартість одиниці виміру лужного електроліту для цинкування виробів з «м'якої сталі».

Для деталей гартованих і для виробів, що витримують сильне навантаження (болти, шплінти, гачки), лужні електроліти, як правило, не використовують.

З цією метою обирають слабо-кислі електроліти такі, як електроліт №7, де використовують комплексоутворюючі композиції на базі хлориду амонію. Самі комплекси електроліти дають дрібнокристалічні гладкі осади [6]. Блискучі якісні осади утворюються лише при застосуванні блискоутворювачів (табл.2)

Вартість неорганічних компонентів в слабо-кислих електролітах складає: по сульфату цинку - від 30грн/кг до 80грн/кг (беремо в середньому 40грн/кг), хлориду амонію - від 12.6 грн/кг до 40 грн/кг (беремо в середньому 20грн/кг), по борній кислоті - від 24 грн/кг до 40грн/кг (беремо 25грн/кг).

Якщо розрахувати вартість одного кубу електроліту, то виходить 11425грн.

Якщо провести розрахунки, як це зроблено вище, можна знайти ціну одиниці виміру електроліту в доларах США. Вона складає 390 дол. за кубометр електроліта.

**Таблиця 2.** Склад хлорамонійного електроліту блискучого цинкування з домішками типу «ДХТІ» [2]

№	Найменування хімікатів	Формула	Робоча концентрація	Густина струму	Робоча температура	Швидкість осаження
1	Цинк сірчаноокислий 7-водний	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	80-10	0,5-3,0	15-35	0,12-0,75
2	Амоній хлористий сорт 1	$NH_4Cl$	180-200			
3	Кислота борна	$H_3BO_3$	20-25			
4	Блискоутворююча домішка «ДХТІ – 102А»	-	80-100			
5	Блискоутворююча домішка «ДХТІ – 102 Б»	-	3-5			

### 3. Висновок

Порівняльний аналіз характеристик електролітів надає перевагу лужному розчину не тільки за простотою експлуатації ( 2-х компонентним електролітом значно зручніше користуватися), але і за вартістю.

Лужний електроліт приблизно в 6 разів дешевший за слабо-кислий.

Проблема пасивних плівок на гартованих виробках може легко бути вирішена застосуванням процесу анодного травлення в ванні наступного складу (табл.3).

**Таблиця 3.** Склад електроліту електрохімічного анодного травлення

№	Найменування хімікатів	Формула	Робоча концентрація г/л	Густина струму А/дм <sup>3</sup>	Температура °С
1	Кислота хлоридна	$HCl$	50-70	1,5-3,0	15-35
2	Кислота сульфатна	$H_2SO_4$	100-150		
3	Препарат «катапін»	-	3-5		



Технологія цинкування гартованих виробів в лужних електролітах була успішно реалізована в цеху 23 київського ДП заводу «Генератор».

### Література

[1] Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. ГОСТ 9.303-84 М.: Издательство стандартов. Дата введения – 2002. - 45с.

[2] Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. ГОСТ 9.305-84. М. :Издательство стандартов. Дата введения – 2002. -105с.

[3] Бочвар А.А.. Металловедение. М.: Государственное научно-техническое издательство, 1956, - 495с.

[4] Технічна електрохімія. Підручник для ВНЗ за напрямком: «Технічна електрохімія»/ наочно технічний університет «Харківський політехнічний інститут» - Харків: Прапор. 2002 / А.К. Горбачов за редакцією доктора технічних наук професора Б. І. Байрачного – 254с.

[5] Добавка ДХТІ-150 .Блескообразователь щелочной .[Электронный ресурс]-Режим доступа :<https://cherkassy.flagma.ua/dhti-150-bleskoobrazovatel-shchelochnoe-2309352.html>

[6] Слабокислый электролит.Блескообразователь для слабокислого цинкования. [Электронный ресурс]-Режим доступа<https://ugreaktiv-galvanika.ru/magazin-2/product/zylite-1160-additive-bleskoobrazovatel-dlya-slabokislogo-cinkovaniya>

**Part 3**  
**CORROSION PROTECTION**

**Розділ 3**  
**ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**

## MECHANISM OF INTERNAL CORROSION OF ZIRCONIUM ALLOY Zr1Nb IN FUEL ELEMENTS

Hapon Yu.K., Kalugin V.D, Kustov M.V., Kamyshan I.I.

*National University of Civil Defense of Ukraine , Kharkiv,*

*Chernishevskya Str. 94, 61023*

The presented ideas about kinetics of zirconium alloy dissolution under conditions of hydrodynamic mass transfer of reagents and products in the interphase layer. Modeling of the process of electrochemical corrosion of Zirconium alloys in the hydrodynamic mode allows the most reliable quantitative study of the transfer of reagents and metal products in the liquid medium and to analyze the electrochemical processes of interaction of medium components with the material of fuel elements in an atomic reactor. Therefore the purpose of researches is to establish conditions of critical kinds of electrochemical destructions which take place on external and internal surfaces of fuel elements during their operation.

**Keywords:** atomic reactor, electrochemical corrosion, fuel elements, Zirconium alloys

## МЕХАНІЗМ ВНУТРІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СПЛАВУ ЦИРКОНІЮ Zr1Nb В ТВЕЛАХ

Гапон Ю.К., Калугін В.Д., Кустов М.В., Камишан І.І.

Національний університет цивільного захисту України, Харків,

Вул. Чернишевська 94, 61023

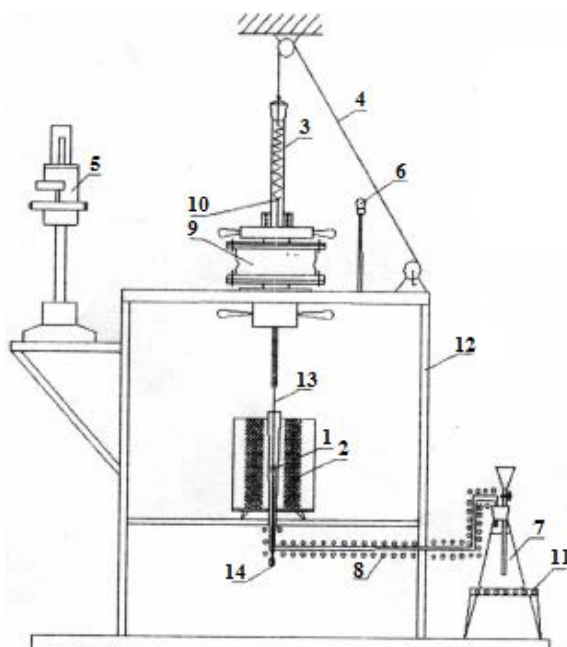
Викладені уявлення про кінетику розчинення сплаву Цирконію в умовах гідродинамічного масопереносу реагентів і продуктів в міжфазному шарі. Моделювання процесу електрохімічної корозії сплавів Цирконію в гідродинамічному режимі дозволяє найбільш достовірно кількісно вивчити перенос реагентів і продуктів метала в рідкому середовищі та проаналізувати електрохімічні процеси взаємодії компонентів середовища з матеріалом ТВЕЛів в атомному реакторі [1]. Тому метою дослідження є встановлення

умов кінетики процесу електрохімічного руйнування, що має місце на зовнішній та внутрішній поверхнях ТВЕЛів в процесі їх експлуатації.

Задачею дослідження є визначення ролі кисню в сплавах, воді та парі на швидкість електрохімічної корозії та складання електрохімічного ланцюга можливого електрохімічного процесу на зворотній стороні ТВЕЛу.

## 1. Методика експерименту

Швидкість окислення сплавів цирконію в парі визначалась методом безперервного зважування. Схема установки, що застосовувалась, приведена на рис. 1.



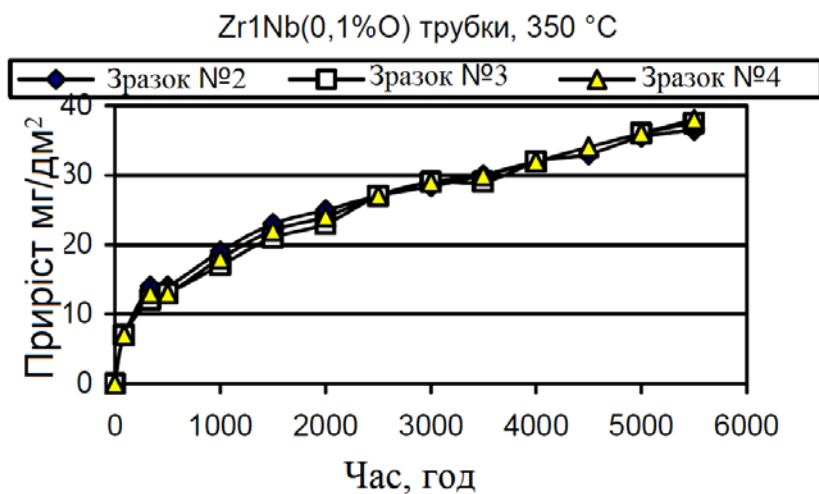
**Рис. 1.** Схема установки для високотемпературних досліджень в парах води процесу корозії труб з цирконієвих сплавів

(1 – зразок; 2 – піч нагріву зразка; 3 – кварцова пружина терезів; 4 – трос блок відкриття пробка і підйому пружина зі зразком; 5 – мікрокатетометр КМ-6; 6 – лампочка підсвічування; 7 – кварцова колба з дистильованою водою; 8 – піч підігріву паропровідної трубки; 9 – вузол кріплення скляних труб; 10 – підвіс нитку і точка візування катетометри; 11 – піч нагріву колби; 12 – станина установки; 13 – нитка підвісу зразок; 14 – введення термопар в піч)

## 2. Результати експерименту та їх обговорення

Нами було проведено тривалі корозійні дослідження сплавів при  $350^{\circ}\text{C}$  в воді. Склад води за основними добавками відповідав теплоносію реактора

ВВЕР-1000 [2]. Тривалі випробування сплавів проведені протягом 1000 год. Результати тривалих випробувань сплавів при 350°C показано на рис.2.



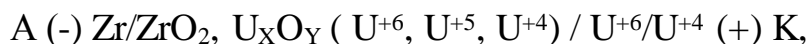
**Рис. 2.** Кінетика окислення в високотемпературній воді 3-х зразків труб із сплавів Zr1Nb і E110 за температури 350°C

Встановлено, що рН середовища впливає на корозію Zr сплавів в  $H_2O$  при температурах 300-360°C. Протягом проходження корозії утворюються заряджені частини такі як  $ZrO_2$ ,  $Zr(OH)_3^+$ ,  $Zr(OH)_4$ ,  $Zr(OH)_5^-$ . Сполука  $ZrO_2$  представляє собою оксидну плівку, тому швидкість корозії в широкому діапазоні рН майже не змінюється. Якщо розглядати гідроксокомплекси  $Zr(OH)_3^+$ ,  $Zr(OH)_4$ ,  $Zr(OH)_5^-$ , то вони підвищують рівень рН і інтенсивність корозії збільшується.

Особливістю даного дослідження є врахування великої хімічної активності Цирконію при взаємодії з іншими хімічними елементами. Він за певних умов вступає в реакцію з киснем, азотом, воднем, галогенами, а також - Цезієм, Телуrom та іншими елементами, які можуть накопичуватися в середині ТВЕЛів.

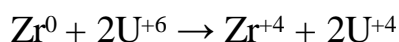
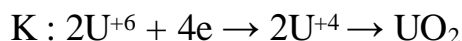
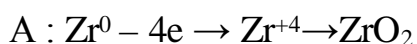
На наш погляд, не виключені ефекти внутрішньої корозії ТВЕЛів, наприклад за рахунок активного кисню, який утворюється в наслідок радіолізу та дифундує на внутрішню стінку ТВЕЛів в умовах високих температур та тиску. При цьому утворюється плівка  $ZrO_2$ , товщина якої 6-10 мкм.

Внутрішні корозія ТВЕЛів - це проблемне питання. На підставі аналізу хімічного стану компонентів ТВЕЛу (  $UO$ ,  $UO_2$ ,  $UO_3$ ,  $U_3O_8$ ,  $U_2O_5$ ), висловлено уявлення про можливості утворення на внутрішній стінці ТВЕЛів (Zr - сплави) корозійного короткозамкненого гальванічного елемента, електрохімічний ланцюг якого має такий вигляд:



при цьому протікає твердофазна реакція між оксидами Урану та Цирконію.

Напівреакції на електродах можуть бути записані таким чином, за умови, що  $E^0_{Zr^0/Zr^{+4}} \ll E^0_{U^{+6}/U^{+4}}$



В результаті запропонованої гіпотези про можливі взаємодії між оксидами Урана і Цирконію утворюється подвійні або потрійні змішані оксидні сполуки різного типу, наприклад  $nZrO_2$ ,  $mUO_2$  і тд.

### 3. Висновок

Сформовано уявлення про утворення на внутрішній стінці корозійного короткозамкненого гальванічного елемента. Показано, що небезпечним фактором виникнення аварій в атомних реакторах є корозія Zr1Nb сплавів із якого виготовляють ТВЕЛи. На базі отриманих результатів про зовнішню і внутрішню електрохімічну корозію сформовано теоретичні передумови збільшення експлуатаційного ресурсу ТВЕЛів в атомних реакторах.

### Література

[1] F. Zulkiflia, W.B. Wan Nik, M.I.N.Isa, A.Y. El-Etr Corrosion inhibition of aluminium alloy 5083 by lawsonia inermis in tropical seawater, International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET), 9(2018) 654–670.

[2] В.В. Тютюник, О.М. Соболев, В.Д. Калугін, Ю.В. Захарченко, Формування динамічної моделі оперативного моніторингу рівня забруднення екосистеми внаслідок аварій на об'єктах ядерної енергетики, збірник наукових праць «Екологічна безпека та природокористування», 1(2020) 95 – 114.

# **COMBINED PROTECTION OF CARBON STEELS BY DIFFUSION COATINGS WITH Ti, Cr, Al AND CORROSION INHIBITORS**

Pogrebova I.S, Loskutova T.V, Khyzhnyak V.G, Bobina M.M, Yaresko A.R

*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic  
Institute», 37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine*

The effect of diffusion coatings based on Ti, Al and Cr, Ti, Al produced by the proposed technology on the corrosion resistance of U8A steel (GOST 2283) at 20 °C in a solution of sulfuric, octopic, citric, formic and lactic acid has been researched. The relationship between corrosion resistance and protective properties of coatings with the chemical, phase composition of diffusion layers and the conditions of corrosion processes has been revealed. Using electrochemical methods, the mechanism of protective effects of coatings has been researched. The possibility of increasing their protective properties by inhibitors of corrosion has been demonstrated.

## **КОМБІНОВАНИЙ ЗАХИСТ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ ДИФУЗІЙНИМИ ПОКРИТТЯМИ ЗА УЧАСТЮ Тi, Cr, Al ТА ІНГІБИТОРАМИ КОРОЗІЇ**

Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Яресько А.Р.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр.Перемоги, 37, корп.№9, 01056*

Сучасний стан науки і промисловості, розробка нових і модернізація існуючих технологій пред'являють високі вимоги до конструкційних матеріалів і, насамперед, до сталей [1-5]. Нанесення на поверхню сталевих виробів дифузійних покриттів дає можливість придати їм високий комплекс фізико-хімічних властивостей, що дозволяє підвищити надійність та довговічність металевих обладнання і забезпечити економію матеріальних та енергетичних ресурсів [1-5].

Останні десятиріччя в Україні і за її межами у ряді науково-дослідних центрів проводяться інтенсивні дослідження, присвячені розробці нових прогресивних дифузійних покриттів, спроможних виявити високі захисні властивості у різних умовах експлуатації металевих виробів. Дослідженнями, проведеними багатьма авторами, встановлено, що багатокomпонентні покриття за участю карбідів, нітридів, оксидів, інтерметалідів перехідних металів та алюмінію за низкою фізико-хімічних властивостей перевищують покриття за участю одного карбідоутворюючого елемента. Змінюючи хімічний, фазовий склад і структуру дифузійних покриттів, можна значно підвищити хімічний опір сталевих виробів агресивному середовищу, а також механічним навантаженням, які виникають в різних умовах їх експлуатації.

До вельми простих, ефективних та економічно доцільних методів антикорозійного захисту металів відноситься також застосування інгібіторів корозії. На сьогодні в Україні існує досить велика кількість інгібіторів корозії і протикорозійних засобів захисту металів на їх основі. Сумісне використання дифузійних покриттів та інгібіторів корозії, розроблених для того чи іншого агресивного середовища, дозволяє в ряді випадків значно підвищити ефективність антикорозійного захисту сталей і забезпечити надійність їх використання у різних умовах перебігу корозійних процесів.

У дійсній роботі досліджували вплив дифузійних покриттів за участю титану, хрому та алюмінію та їх комбінації з інгібіторами корозії на корозійну стійкість вуглецевих сталей в водних агресивних середовищах.

### **1. Експериментальна частина**

Покриття наносили на вуглецеву сталь У8А (вміст вуглецю 0,85 % мас.), яку можна використовувати як в якості інструментального матеріалу, так і конструкційного матеріалу в парах тертя в агресивних середовищах [6]. Комплексне титаноалітування проводили порошковим методом в контейнерах з плавким затвором в наступній суміші: порошоків Ti (40%), Al (15%),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40%) при температурі 1050°C на протязі 4 годин. Частину зразків



перед титаноалітуванням піддавали газовому хромуванню за методикою [1]. Рентгенофазовий аналіз проводили на установці ДРОН УМ1 у мідному монохроматизованому випромінюванні. Дифрактограми обробляли за допомогою програми Powder Cell 2.2. Хімічний склад покриттів визначили на скануючому електронному мікроскопі Jeol JSM – 6490LV зі спектрометром. Мікроструктурні дослідження проводились на оптичному мікроскопі Neophot 7. Товщину і мікротвердість покриттів визначили на приладі ПМТ – 3.

Корозійні випробування проводили масометричним методом за стандартною методикою при температурі 25 °С у розчинах оцтової, мурашиної, лимонної кислот, адипінової та сульфатної кислот. В якості інгібіторів корозії досліджували Нітрогенвмісні органічні сполуки: N-децил-3-оксіпіридиній хлорид (інгібітор КПІ-1), тетраетиламоній йодид, N-ацилметилпіридиній галогеніди та суміші на їх основі, промислові інгібітори катапін, бензотриазол – поверхневоактивні речовини (ПАР) катіонного типу: монометилолтїосечовину (КПІ-2) - ПАР аніонного типу, неорганічні сполуки:  $KJO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $(NH_4)_2MoO_4$ , які широко використовують в якості інгібіторів- пасиваторів, та суміші на їх основі. Електрохімічну поведінку сталі і сталі з покриттям досліджували методом вольтамперометрії на потенціостаті ПІ-50-І в потенціодинамічному режимі з використання програматора ПР-8.

## **2. Результати досліджень та їх обговорення**

Встановлено, що на поверхні зразків, отриманих при комплексному насиченні титаном та алюмінієм, утворюється структура, яка складається з трьох шарів. На поверхні розташовано шар на основі сполуки типу  $Ti_4Fe_2O_9$ , безпосередньо під ним шар на основі карбіда титана  $TiC$ , між яким і основою – стовбчасті кристали шару на основі  $\alpha-Fe(Al)$ . Загальна товщина титаноалітованого покриття складає 25,5-31,0 мкм, товщина перехідної зони – 40,0-45,0 мкм. При хромуванні сталі У8А формується покриття з участю карбідів  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  та  $\sigma$ -фази. Титаноалітування попередньо хромованої сталі призводить до формування на зовнішній стороні покриття шару на основі

сполук  $Ti_3Al$ ,  $Cr_2Ti$ . Під ним розташовано шари карбіда титана  $TiC$  та карбідів хрому  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ . Загальна товщина покриття попередньо хромованої титаноалітованої сталі У8А складає 29,5-32,5 мкм.

Мікрорентгеноспектральним аналізом досліджено хімічний склад покриттів отриманих титаналітуванням та хромуванням з наступним титаноалітуванням (хромотитаноалітуванням). Визначено, що кількість алюмінію в поверхневих шарах в обох покриттях приблизно однаковий і складає 9,5; 10,9-8,98%мас, відповідно. Проте, значно відрізняються за вмістом заліза, що становить 21,3%мас; 13,35%мас., відповідно. Вміст титану в покриттях становить - 68,9; 47,01-44,9, відповідно. Окрім того, покриття за участю хрому містять в поверхневому шарі 28,74-32,9%мас. хрому. Мікротвердість поверхневих шарів в обох покриттях досить висока і становить 5,8-10,0ГПа.

Аналіз даних корозійних та електрохімічних досліджень, проведених у дійсній роботі і отриманих також в роботах [7, 8], показує, що корозійна стійкість досліджуваних дифузійних покриттів залежить як від хімічного, фазового складу та будови дифузійних шарів, так й від природи і концентрації кислоти, часу корозійних випробувань та наявності в розчинах інгібіторів. Так, корозійна стійкість сталі У8А значно зменшується при переході від 5%  $H_2SO_4$  до 20% розчину лимонної кислоти, 10 % розчині мурашиної та оцтової кислоти і, особливо, до 10% розчину молочної кислоти та 1,5% розчину адипінової кислоти (табл.). В аналогічному напрямку (за винятком молочної кислоти) змінюється у розчинах кислот корозійна стійкість досліджуваних покриттів.

Така селективність корозійної стійкості як необробленої сталі, так і сталі з нанесеним на її поверхню покриттям пов'язана із різним характером деполяризації корозійних процесів у розчинах цих кислот та вибіркоvim впливом їхніх аніонів та швидкістю анодного розчинення матеріалів. У розчинах  $H_2SO_4$  корозія сталі і сталі з покриттям протікає з водневою деполяризацією, у розчинах лимонної (рН 1), мурашиної та молочної кислот

(рН 2) – із змішаною воднево-кисневою, у розчині оцтової та адипінової кислоти (рН 4) – з переважно кисневою деполяризацією. Природа аніона кислоти також суттєво впливає на швидкість анодного розчинення сталі і сталі з покриттям в їх активному та пасивному стані. Так, при переході від розчину сульфатної кислоти до розчинів досліджуваних органічних кислот спостерігається значне зменшення анодного струму розчинення хромотитаноалітованого покриття в активній області та в області пасивного стану. Схильність покриттів до пасивації у розчинах органічних кислот підвищується при переході від лимонної до молочної, мурашиної та оцтової кислот, що корелює з їхньою корозійною стійкістю у цих кислотах. З підвищенням часу корозійних випробувань швидкість корозії сталі у розчині  $H_2SO_4$  сильно збільшується, що обумовлено помітним розвиненням поверхонь кородуючих зразків. Для сталі у розчині оцтової кислоти і сталі з покриттями в розчинах оцтової та адипінової кислот приблизно після 150 годин випробувань спостерігається деяке гальмування корозійного процесу продуктами корозії. Але після більш тривалих корозійних випробувань (більше 600 годин) швидкість корозії дифузійних покриттів різко зростає і відбувається часткове відшаровування покриття, що обумовлено утворенням гальванічної пари «залізо основи - покриття».

Нанесення на поверхню сталі дифузійних покриттів за участю титану і алюмінію або титану, хрому та алюмінію у більшості випадків призводить до підвищення її корозійної стійкості у розчинах кислот. У розчинах органічних кислот позитивний вплив покриттів на швидкість корозії сталі в декілька разів підвищується при переході від титаноалітованих до хромотитаналітованих. Останнє пояснюється утворенням на поверхні покриттів бар'єрного шару з карбідів хрому, що забезпечує меншу кількість заліза, яке інтенсивно розчиняється у кислотах, в приповерхневому шарі покриття. Встановлені захисні властивості хромотитаналітованих покриттів у розчинах органічних

кислот поступово зростають від 11,18 до 95 % при переході від молочної до лимонної, оцтової та мурашиної та особливо адипінової кислоти.

Підвищення корозійної стійкості сталі з досліджуваними покриттями у перший час корозійних випробувань пов'язано з наявністю у їх поверхневих шарах сполук типа  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  (титаноалітоване покриття), або сполуки  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (хромотитаноалітоване покриття) алюмінію, який виявляє високу корозійну стійкість у багатьох органічних кислот [9]. З підвищенням часу корозійних випробувань (від 48 до 406 годин) захисна дія хромотитаноалітованого покриття спочатку підвищується ( $\gamma$  зростає з 39 до 65), а потім поступово зменшується ( $\gamma=9,3$ ), в той час, як у розчині адипінової кислоти, весь час поступово зростає ( $\gamma=38,5$ ). Це обумовлено поступовим розчиненням поверхневих шарів покриттів і різною хімічною стійкістю їх карбідних шарів у цих кислотах. Вплив хромотитаноалітованих покриттів на анодне розчинення сталі при цьому виявляється більшим, ніж титаноалітованих, що знаходиться у відповідності з даними корозійних випробувань.

У 5% розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  хромотитаноалітовані покриття також більш, ніж титаноалітовані гальмують анодне розчинення сталі в активній області і в області їх пасивного стану, але в меншому ступені (завдяки наявності карбідів хрому) гальмують катодну реакцію виділення водню. З підвищенням часу корозійних випробувань (з 24 до 93 годин) захисна дія досліджуваних покриттів в сульфатній кислоті значно зменшується, що обумовлено утворенням гальванічної пари «залізо - покриття».

Подальше підвищення захисної дії титаноалітованих і хромотитаноалітованих покриттів досягається шляхом введення у розчин кислот органічних і неорганічних інгібіторів корозії та деяких їх сумішей. Досліджені інгібітори-окисники  $\text{KBrO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (у концентрації  $4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) практично не впливають на корозію сталі у 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і лише у 1,5-2,5 разів підвищують корозійну стійкість титаноалітованих покриттів. Найбільшу ефективність серед сполук цього типу виявляє комбінація  $2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  бензотриазолу

і  $3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ КіО}_3$ , в присутності якої коефіцієнт гальмування корозії хромотитаноалітованого покриття у  $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  складає 62,86, а ступінь комбінованого захисту цим покриттям та інгібітором досягає 98,41%.

Значну захисну дію при кислотній корозії сталі і сталі з покриттям у  $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  виявляють, насамперед, Нітрогенвмісні органічні сполуки (КПІ-1, катапін, деякі N-ацилметилпіридиній галогеніди, тетраетіламоній йодид) та суміші на їх основі. Дія таких органічних інгібіторів корозії, як було показано нами [10], обумовлена їх адсорбцією на поверхні включень, що є у поверхневих шарах покриттів, «заліковуванням» утворених в них дефектів і пор, впливом адсорбованих частинок на реакції корозійних процесів. Аналіз ефективних зарядів атомів таких інгібіторів показує, що найбільш ймовірним центром їх адсорбції є гетерокільце, яке забезпечує їх адсорбцію за рахунок  $\pi$ -електронних зв'язків гетероатому з адсорбатом і електростатичної взаємодії позитивно зарядженого атому Нітрогену, що з поверхнею метала негативно заряджена. Такі сполуки відносяться до інгібіторів корозії енергетичного типу, які виявляють найбільшу захисну дію при корозії з водневою деполяризацією за рахунок виникнення при їх адсорбції позитивного адсорбційного стрибка потенціала. На першому етапі корозійних випробувань вони здатні адсорбуватись на поверхні включень в поверхневих шарах покриття на частинках заліза та алюмінію, які мають негативний заряд в шкалі Антропова [10]. На останніх етапах протікання корозії досліджені інгібітори адсорбуються також на поверхні заліза основи, що дозволяє їм загальмовувати роботу гальванічної пари «залізо основи- покриття».

В розчинах органічних кислот, наприклад,  $10\%$  оцтової, корозія протікає з переважно кисневою деполяризацією, тому найбільшу ефективність виявляють інгібітори корозії блокувального типу (тіосечовина, КПІ-2), адсорбція яких на залізі протікає завдяки взаємодії неподіленої пари електронів Сульфуру з d-орбіталями атомів заліза. Однак, оскільки такі сполуки відносяться до ПАР аніонного типу, вони погано адсорбуються на поверхневих шарах покриття, яке

містить сполуки за участю алюмінію, й виявляють більш високу захисну дію після їх часткового розчинення - в розчинах кислот при більш довготривалих корозійних дослідженнях.

**Таблиця.** Корозійна стійкість вихідної сталі У8А та сталі з титаналітованим та хромотитаноалітованим покриттями в різних агресивних середовищах при 25 °С

Розчин	Сталь У8А	Ті-АІ		Cr -Ti –Al	
	К <sub>м</sub> ,(г/м <sup>2</sup> ·год)	К <sub>м</sub> ,(г/м <sup>2</sup> ·год)	γ	К <sub>м</sub> , (г/м <sup>2</sup> ·год)	Г
10% оцтова кислота	11,501 (I)	1,09 (I)	10,53	0,297 (I)	38,72 (I)
	9,29 (III)	1,05 (II)	8,82	0,167 (III)	55,63(III)
	9,25 (IV)			0,533 (IV)	17,355
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	129 (I)	4,78 (I)	26,98	12,600 (I)	10,238(I)
	197,38 (II)	27,04 (II)	7,3	32,250 (II)	6,12(II)
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Катапін	2,320(I)	3,13(I)	53,4(I)	2,284 (I)	56,479*(I)
	3,184 (II)	3,13(II)	53,4(II)	3,98 (II)	49,49*(II)
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + КПИ-2	1,007(I)	3,362(I)	27(I)	2,747 (I)	46,96*(I)
	1,205 (II)	2,176(II)	74(II)	1,245 (II)	130,67*(II)
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + КПИ-1	0,55(I)	1,310(I)	6,95(I)	1,36 (I)	94,85*(I)
	0,519 (II)	1,40(II)	133,74(II)	1,45 (II)	136,12*(II)
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + TEAi	0,087(I)	1,635(I)	55,67(I)	1,431(I)	90,17(I)
	0,112(II)	1,185(II)	160,2(II)	1,055(II)	187,1(II)
10% оцтова кислота	1,675(V)	-	-	0,289(V)	5,97(V)
10%молочна кислота	0,495(V)	-	-	0,439(V)	1,56(V)
10% мурашина кислота	3,644(V)	-	-	0,342(V)	10,21(V)
10%лимонна кислота	2,253(V)	-	-	0,904(V)	2,21(V)

Примітки: 1.Тривалість дослід (год): 48 (I), 93 (II), 144 (III), 386 (IV), 600(V).

2. Концентрація інгібіторів становить 3 г·л<sup>-1</sup>, TEAi- тетраетіламоній іодид.

3. Значення γ відповідають захисній дії покриття у неінгібованих розчинах, значення γ\* – комбінованому захисту сталі покриттями та інгібіторами.

### 3. Висновки

Використання титаноалітованих і хромотитаноалітованих дифузійних покриттів та їх комбінацій з інгібіторами корозії дає змогу підвищити корозійну стійкість вуглецевої сталі У8А у сульфатній та ряді органічних кислот. Встановлені антикорозійні властивості досліджених покриттів та їх комбінацій з інгібіторами корозії, значна товщина та висока мікротвердість отриманих дифузійних шарів дозволяє рекомендувати їх для використання в умовах одночасної дії агресивних розчинів та питомих навантажень.

### Література

- [1] Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Тернопіль : Лілея, 1998. 144с.
- [2] Хіміко-термічна обробка металів і сплавів. Довідник. Борисенок Г. В., Васильєв Л. А., Ворошнін Л. Г. та ін. М.: Металургія, 1981. -424 с.
- [3] Britchi J.M., Olteanu M., Ene Niculae and Nita P. Diffusion layers with Ti and Ti+Al formed on 316L austenitic steel by a pack cementation procedure. Defect and diffusion forum vols. 2011.-P.13-19
- [4] Fox-Rabinovich Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistance Ti – Al – Cr alloy for protective coating application Intermetallics. – 2006. – 14. – p.189 – 197.
- [5] Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І., Ультрадисперсні дифузійні карбонітридні покриття на сталях та твердих сплавах. Суми: СОУППО, 2011.-112 с.
- [6] М.И.Гольдштейн, С.В.Грачев, Ю.Г.Векслер Специальные стали.— М.: Металлургия, 1985. — 408 с.
- [7] Лоскутова Т.В. Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А. Наукові вісті "НТУУ"КПІ", №6,2015, С.38-46
- [8] Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Редько Р.М. Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів//МОМ.2019.-№1, с.16-21
- [9] Жук Н. П. Курс теорії корозії та питаннями захисту металів / Н. П. Жук. – М.: Металургія, 1976, – 476 с.
- [10] Погребова І.С. Інгібітори корозії металів: Навчальний посібник.- К.:»Хай-Тек Прес», 2012. – 296с.

**Part 4**  
**ELECTROCHEMICAL SENSORS**

**Розділ 4**  
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СЕНСОРИ**



# EFFECT OF THE CU IONS IMPREGNATION CONDITIONS ON THE ANODIC TiO<sub>2</sub> PROPERTIES

Sołtys-Mróz M., Syrek K., Sulka G.D.

*Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Gronostajowa 2,  
30-387 Krakow, Poland*

Anodic titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) as biocompatible, non-toxic material having a good chemical stability is often used in photocatalysis, photoelectrochemical water splitting, and medicine [1-3]. However, its high band gap (3.2 eV) limits its applications

as catalysts and causes that only UV light can be absorbed [4]. Among different approaches that can be used to reduce the band gap, a wet impregnation method seems to be an easy and effective strategy to obtain enhanced materials properties. Therefore, in this work, studies on the influence of copper ion concentration on properties of anodic TiO<sub>2</sub> samples impregnated with copper (II) acetate solutions were presented.

## 1. Experimental

Anodic titanium oxide was fabricated by a three-step anodization in an ethylene glycol-based electrolyte containing 0.38% wt. NH<sub>4</sub>F and 1.79% wt. H<sub>2</sub>O at a constant potential of 40 V.

The samples of nanoporous titanium oxide layers were modified using the impregnation method with Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> solutions at various concentrations (10 – 50 mM). The samples were immersed in the solution containing the appropriate concentration of transition metal ions for 10 minutes and then dried at 80 °C for 20 min. This cycle was repeated 5 times. The obtained samples were then annealed at 400 °C for 2h.

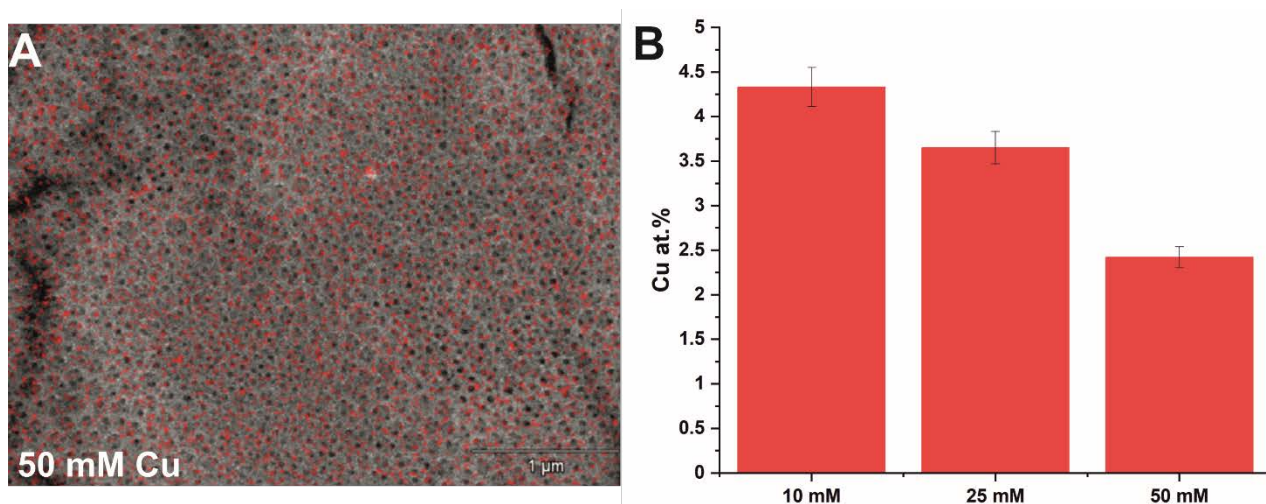
The morphology and chemical composition of synthesized materials were investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM/EDS).

The photoelectrochemical measurements were carried out using a potentiostat in a three-electrode Teflon cell, where the tested sample was used as a working

electrode, the platinum wire as a counter electrode, and the silver chloride electrode was a reference electrode. The photocurrent vs. time curves were recorded in a 0.1 M  $\text{KNO}_3$  aqueous solution under the applied potential of 1 V vs. Ag/AgCl. A pulse illumination in the range of 300 – 600 nm with a 2 nm wavelength step and 10 s light and 10 s dark cycles were used.

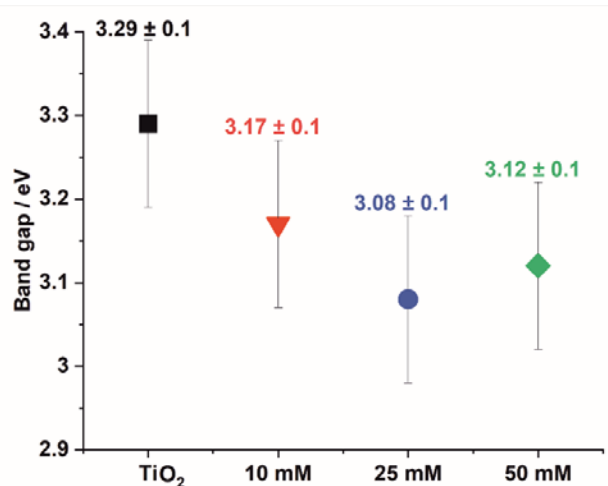
## 2. Results and discussion

In order to determine a surface distribution of copper and its content, elemental EDS mapping was carried out. As can be seen from Fig. 1, the synthesized materials possess a porous morphology comparable with the anodic  $\text{TiO}_2$ . The EDS map demonstrated that copper is uniformly distributed over the surface of anodic  $\text{TiO}_2$ , and the average Cu content (marked with red) in anodic samples decreases with increasing copper ion concentration in the impregnating solution.



**Fig.1.** (A) FE-SEM/EDS map of anodic  $\text{TiO}_2$  impregnated in 50 mM  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and annealed at 400 °C for 2 h. (B) Average copper content in the samples impregnated in solutions with different concentrations of  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

To investigate the influence of concentration of  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in impregnation solution on the photoresponse of synthesized samples, the photoelectrochemical measurements were performed. For non-modified anodic  $\text{TiO}_2$  layers maximum photocurrent density values were typically observed at 354 nm. However, for modified  $\text{TiO}_2$  samples the maximum of generated photocurrent was slightly shifted towards the visible light region. Values of band gap energies, which are shown in Fig. 2, are lower than for the  $\text{TiO}_2$  samples impregnated in distilled water.



**Fig. 2.** Band gap values estimated from photoelectrochemical measurements.

### 3. Conclusion

The studies showed that the structure of anodic TiO<sub>2</sub> samples impregnated with Cu ions was changed and depend on the concentration of transition metal ions used. The modified TiO<sub>2</sub> materials exhibited different photoelectrochemical response from those observed for unmodified TiO<sub>2</sub> layers. The band gap energy values for the modified samples, which were determined by photoelectrochemical measurements, are slightly lower when compared with the non-modified.

It should be mentioned, that proposed modified anodic TiO<sub>2</sub> samples can be promising materials working under solar illumination. However, further research is needed to fully understand the influence of impregnation conditions on semiconducting properties of anodic TiO<sub>2</sub> layers.

### References

- [1] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [2] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications, *J. Photoch. Photobio. C* 13 (2012) 169–189.
- [3] R. Aguirre Ocampo, F. Echeverría Echeverría, Effect of the anodization parameters on TiO<sub>2</sub> nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 994–1006.
- [4] A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures, *Chem. Commun.* (2009) 2791–2808.

## MEDIATOR SYSTEMS FOR SENSORY MEANS OF ENVIRONMENTAL MONITORING

Kosohin O., Kushmyruk A., Linyucheva O., Buket O., Liniuchev O.

*Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Peremohy prosp., 37, 03056*

A study of the oxidation process of sulfur dioxide on a titanium electrode activated with ruthenium (IV) oxide in a solution of perchlorate acids in the presence of various redox systems has been carried out. For titanium activated with ruthenium (IV) oxide, the introduction of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{I}/\text{HIO}_3$  redox systems into the background electrolyte leads to stabilization of the  $\text{SO}_2$  oxidation rate. An increase in the loading of ruthenium (IV) oxide in the catalytically active material from 0.5 mg to 75 mg  $\text{RuO}_2$  per gram Ti leads to an increase in the  $\text{SO}_2$  oxidation rate by almost two times. For the first time, an electrochemical device of a galvanic type for the determination of sulfur dioxide was theoretically substantiated and practically implemented, the action of which is based on the electrochemical oxidation of the products of the interaction of sulfur dioxide with an iodate-ion on a ruthenium dioxide working electrode, which is coupled in a current-forming process with the reduction of electrolytic manganese dioxide (EMD) on an auxiliary electrode.

**Keywords:** sulfur dioxide; ruthenium (IV) oxide; perchlorate acids; mediator; electrochemical device.

## МЕДІАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ СЕНСОРНИХ ЗАСОБІВ МОНІТОРИНГУ ДОВКІЛЛЯ

Косогін О.В., Кушмирук А.І., Лінючева О.В., Букет О.І., Лінючев О.Г.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м.Київ, просп.Перемоги, 37, 03056*

Діоксид сульфуру знайшов застосування в різних галузях народного господарства, що базується на його кислотних, окисно-відновних та каталітичних властивостях. Основним промисловим використанням  $\text{SO}_2$  є сірчаноокислотне виробництво, де він виступає в якості проміжного продукту при синтезі сульфатної кислоти та целюлозно-паперова і текстильна промисловість, де його використовують в якості відбілюючого агента. Також

SO<sub>2</sub> використовується як каталізатор та екстракційний розчинник в нафтовій промисловості; для флотації сульфідних руд в гірничо-видобувній промисловості; як проміжна сировина у виробництві відбілювачів; як відновник в деяких промислових процесах; як холодоагент [1]. В харчовій промисловості діоксид сульфуру (харчова добавка E220) завдяки своїй антимікробній дії використовується як консервант. В Євросоюзі встановлені максимально допустимі концентрації SO<sub>2</sub> для вин різного типу: від 160 мг/л для сухих червоних до 300 мг/л для солодких білих вин [2, 3].

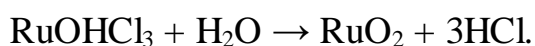
Традиційні хіміко-аналітичні та інструментальні методи газового аналізу не можуть бути використані для створення багатоточкових автоматичних систем контролю, що включають десятки та сотні первинних перетворювачів інформації. Останнім необхідна мініатюрність, незначне енергоживлення та вартість, можливість установки у важкодоступних місцях. Таким вимогам в більшості випадків задовольняють хімічні сенсори та сенсорні методи контролю [4, 5]. Електрохімічні пристрої відрізняються високою чутливістю, швидкодією та селективністю. Електричний сигнал, що формується, зручний для реєстрації та обробки, а також дає можливість отримувати дані про механізм хімічної реакції у аналізованих середовищах [6]. Перевагою сенсорів даного типу є невелика енергоємність, простота експлуатації.

Для визначення SO<sub>2</sub> запропоновано амперометричний метод з використанням редокс-систем з полівалентними іонами металів як медіаторів реакції окиснення діоксиду сульфуру [7-9]. В якості редокс-систем використовують Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> [7], Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> [7-9]. При визначенні діоксиду сульфуру реакція між медіатором та SO<sub>2</sub> перебігає в об'ємі електроліту, а на робочому електроді відбувається електродна реакція регенерації медіатора, однак використання в якості робочого електрода платини [7] або золота [8] нівелює всі переваги цих пристроїв над традиційними.

## 1. Методика експерименту

У якості струмопровідної основи електродів використовували порошок титану марки ПТЕМ фракції 0,05 мм...0,1 мм, питома поверхня якого за методом БЕТ складала 0,2 м<sup>2</sup>/г [10].

Каталітично активні покриття RuO<sub>2</sub> на титановій основі отримували термічним розкладанням відповідної солі [11]:



Для цього розраховану кількість солі металу розчиняли у воді, додавали до титанового порошку та сушили під ламповим рефлектором у фарфоровій чаші, після чого композиція підлягала прожарюванню в муфельній печі у титановому тиглі за певної температури. Температура прожарювання становила (410±10) °С. Розрахована закладка RuO<sub>2</sub> становила 5 мг та 75 мг на 1 г титану.

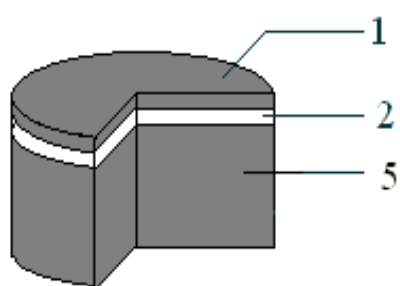
В якості електроліту використовували розчин 4 моль/л перхлоратної кислоти.

Електрохімічні комірки виготовляли пошаровим пресуванням функціональних шарів, компоненти яких ретельно перемішували. Кожен шар ущільнювали зусиллям 5 кН...6 кН. В результаті пресування кінцевим зусиллям 90 кН, що перевищує межу текучості титану, отримували пористі структури у вигляді таблеток діаметром 18 мм і висотою 10 мм...15 мм. В роботі використовували прес-форми із інструментальної сталі У-8, а в якості пресу – випробувальну машину типу ИП-100 з електронним блоком управління, що дозволяє регулювати швидкість пресування та витримку при заданому зусиллі.

Електрохімічні комірки включали робочий і допоміжний електроди (рис. 1), розділені сепараторами із полімерного матеріалу (фторопласт марки ФТ-4) з гідрофілізуючою добавкою силікагелю.

Робочі електроди комірок включали 0,15 г...0,2 г каталітично активного порошку титану, напресованого на шар титану (0,2 г). Товщина робочого електроду становила близько 0,25 мм. Габаритні розміри електроду при

пористості 30 % дозволяли реалізовувати перебіг електрохімічної реакції на поверхні розділу трьох фаз «газ-електроліт-каталітично активне покриття».



1 – робочий електрод; 2, 4 – сепаратор;  
3 – електрод порівняння; 5 – допоміжний електрод

**Рис. 1.** Схема двоелектродної комірки

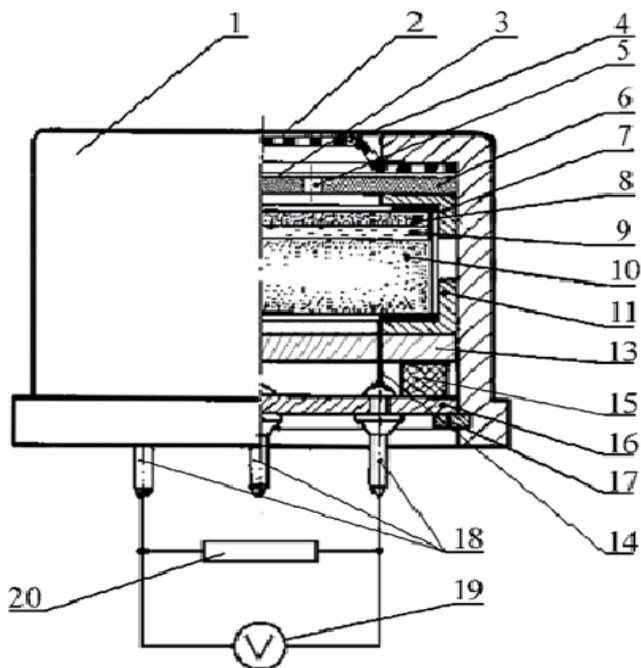
Після виготовлення, просочування розчинами відповідних електролітів і видалення фільтрувальним папером надлишку розчину електроліту з поверхні комірки її монтували в пластиковий корпус уніфікованої серії сенсорів, розробленої на кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ “КПІ”.

Електрохімічну комірку (рис. 2) встановлювали між фіксуючими поліетиленовими обіймами (7, 11) з титановими струмовідводами (14) і монтували в корпусі (1). В дифузійному вікні (2) встановлено захисну металеву сітку (4) та діафрагму з пористого фторопласту (3), що захищає чутливий елемент від пилу і аерозолів, та фторопластовий диск (6) з отвором (5), який виконує роль каліброваного дифузійного опору.

Фторопластові діафрагми з пористістю 50 % готували із суміші хлориду амонію з порошком фторопласту ФТ-4 у об’ємних співвідношеннях 1:1. Наважку суміші пресували при тиску 150 кПа та прожарювали за температури 420 °С протягом години.

Кріплення чутливого елемента в корпусі проводили за допомогою диску із діелектрика (13), герметизуючих гумових кілець (15), монтажної плати (16) і стопорного кільця (17). Струмовідводи з’єднані зі штекерами (18) на монтажній платі, до яких під’єднували зовнішні пристрої (19, 20).

Дослідження комірок та випробування електрохімічних пристроїв проводили на установці статичного дозування.



- 1 – корпус; 2 – дифузійний отвір;  
 3 – пориста діафрагма; 4 – захисна сітка із нержавіючої сталі;  
 5 – дифузійний канал;  
 6 – фторопластовий диск;  
 7, 11 – поліетиленова обойма;  
 8 – робочий електрод; 9 – сепаратор;  
 10 – допоміжний електрод; 13 – диск із діелектрику; 14 – титановий струмопідвід; 15 – гумове кільце;  
 16 – монтажна плата; 17 – стопорне кільце; 18 – штекери;  
 19 – мілівольтметр;  
 20 – навантажувальний резистор

**Рис. 2.** Двоелектродний пристрій та схема підключення

## 2. Результати експерименту та їх обговорення

Вибір доцільної до випробування медіаторної системи проводили на підставі гіпотези, що одним із шляхів прискорення електрохімічного процесу є введення в розчин спеціальної речовини з метою зміни стану поверхні електроду і, відповідно, його електрокаталітичних властивостей.

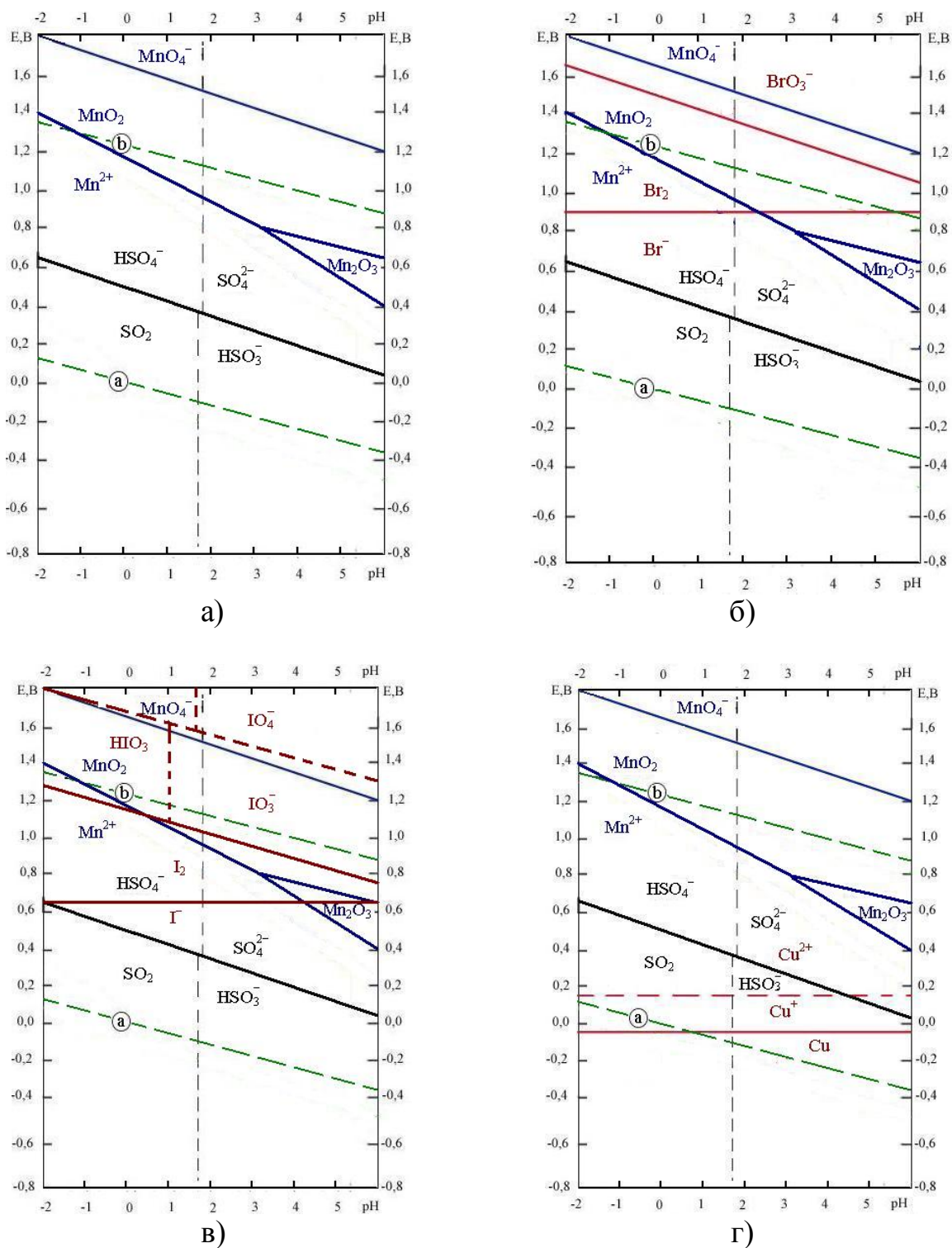
Медіаторні системи, які можуть бути придатними для окиснення діоксиду сульфуру, повинні мати достатній окисний потенціал для реалізації окисно-відновного перетворення та значну швидкість електродного процесу регенерації медіатора. При цьому стабільними мають бути як сам медіатор, так і його інтермедіат. Такими медіаторами можуть виступити окисно-відновні системи:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$ . При реалізації цієї ідеї необхідно виключити можливість утворення інтермедіатів на допоміжному електроді під час перебігу спряжених електродних процесів. Це можливо за умови, коли потенціал електродного процесу, що перебігає на допоміжному електроді, переважає електродний потенціал медіаторної системи. Як



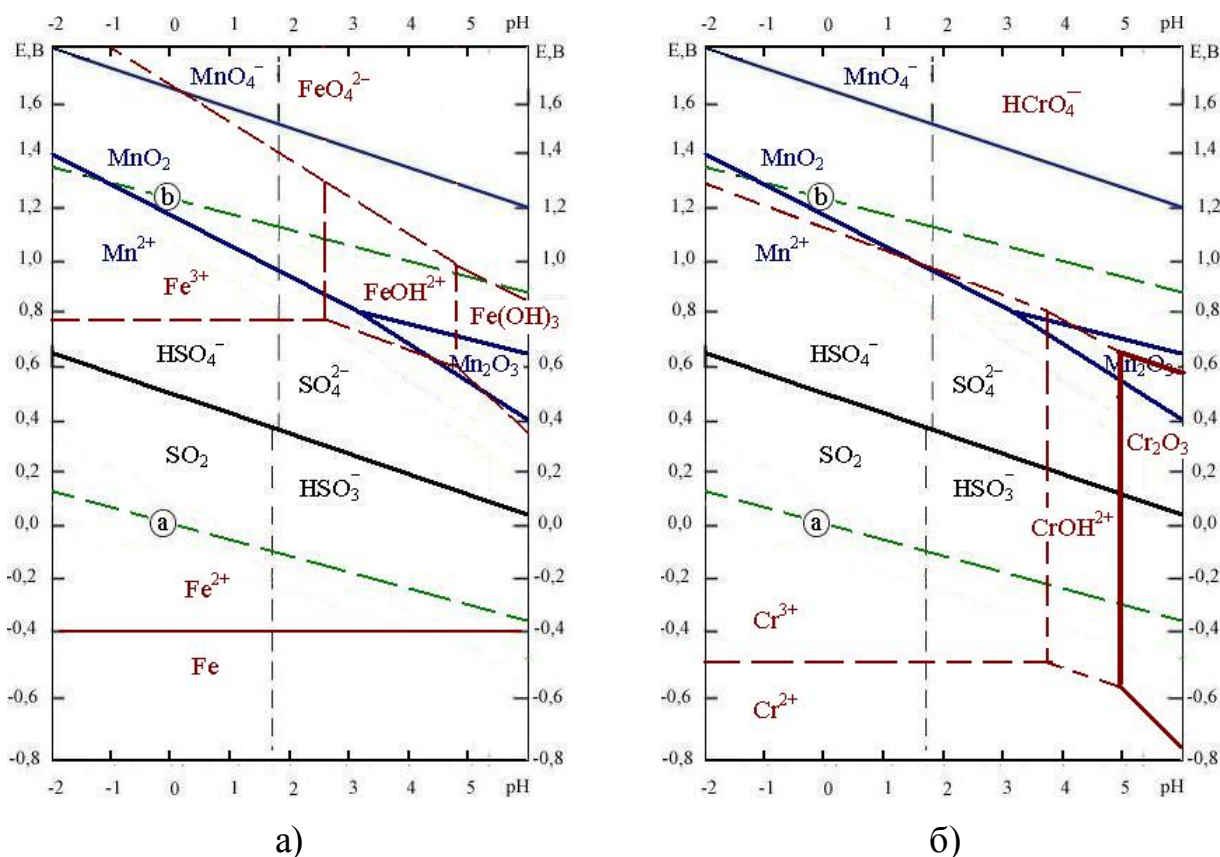
допоміжний електрод використовували діоксидноманговий електрод, якому притаманні мала поляризація і достатньо значна величина електродного потенціалу.

Аналіз термодинамічної ймовірності використання названих медіаторних систем проводили з використанням залежності «потенціал – рН» (діаграми Пурбе) [12-14], які наведені на рис. 3, 4. Відповідно до рис. 3, а, діоксид сульфуру може окиснюватись за присутності діоксиду мангану в усьому діапазоні рН з утворенням гідросульфатів або сульфатів. При цьому діоксид мангану відновлюється до  $Mn^{2+}$  чи  $Mn_2O_3$  за  $pH > 3,2$ . Тому у випадку застосування допоміжного електроду із діоксиду мангану системи  $Cr^{3+}/HCrO_4^-$ ,  $I_2/IO_3^-$ ,  $Br_2/BrO_3^-$  можливо застосувати в сильноокислих розчинах за  $pH < -1$ ,  $pH < -0,2$ ,  $pH < 1,4$  відповідно, що слідує з рис. 3, б, в, та рис. 4, б. Для системи  $Cu^+/Cu^{2+}$  за  $pH < -0,2$  неможливим є окиснення діоксиду сульфуру (рис. 3, г), а система  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  придатна для окиснення діоксиду сульфуру тільки до  $pH < 2,5$ , тому що за більших рН утворюються малоактивні форми Fe(III) (рис. 4, а).

Реалізація струму окиснення  $SO_2$  потребує використання відповідного робочого електрода. У більшості випадків для визначення діоксиду сульфуру в електрохімічних пристроях використовуються електродні матеріали на основі платинових металів, які є універсальними каталізаторами, що ускладнює аналіз складних газових об'єктів, таких як викиди теплоенергетичних агрегатів. Зважаючи на попередньо обраний потенціал і матеріал допоміжного електрода, а також на кислотний характер  $SO_2$ , можливо використання окисно-відновних систем, в яких за зміни рН відбувається зміщення потенціалу електрохімічної системи, що в амперметричному режимі роботи сенсора (за постійного потенціалу робочого електрода) призводить до появи електричного струму.

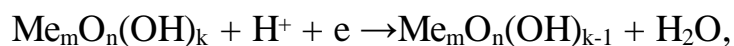


**Рис. 3.** Суміщення діаграм потенціал–рН для оцінки можливості окиснення  $SO_2$  при застосуванні у допоміжному електроді  $MnO_2$  (а) та використанні систем медіаторного каталізу на основі: б) бром; в) йоду; г) міді.

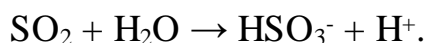


**Рис. 4.** Суміщення діаграм потенціал–рН для оцінки можливості окиснення SO<sub>2</sub> при застосуванні у допоміжному електроді MnO<sub>2</sub> та використанні систем медіаторного каталізу на основі: а) заліза; б) хрому.

Величина цього струму, спрямованого на вирівнювання матеріального та енергетичного балансу в електрохімічній системі, має бути пропорційною концентрації SO<sub>2</sub> з урахуванням порядку відповідної струмовизначальної реакції. Як рН-чутливу окисно-відновну систему можливо використати оксид металу, який оборотно вступає в реакцію з іонами гідроксонію



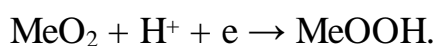
що утворюються вже навіть при абсорбції або дисоціації визначуваного газу



У такому випадку рН-чутлива система буде функціонувати як спряжена з окисно-відновною, що має підвищити стабільність функціонування робочого електрода. При цьому оксид на робочому електроді, який бере участь в електрохімічному перетворенні, має регенеруватися хімічним або

електрохімічним окисненням за рахунок іншої окисно-відновної системи. Остання може бути як рН-залежною, так і рН-незалежною, й ґрунтуватися на споживанні атмосферного кисню або іншого окисника.

Таким чином, робочий електрод має містити медіаторну редокс-систему, яка першою вступає у взаємодію з SO<sub>2</sub>. За даними рис. 3-4, оптимальною системою може бути Br<sup>-</sup>/HBrO<sub>3</sub>, яка у процесі підкислення електроліту при абсорбції SO<sub>2</sub> утворює під дією кисню вільний Br<sub>2</sub>. Останній, у свою чергу, окиснює SO<sub>2</sub>, після чого сам окиснюється на електроді, тобто виконує роль медіатора. Відповідний розчин електроліту базується на броміді літію з добавкою бромату калію. Тоді другою редокс-системою робочого електрода має стати діоксид рутенію або мангану, які, будучи нанесеними на титанову основу, мають підтримувати регенерацію медіатора за спряженою реакцією



Регенерація MnO<sub>2</sub> має відбуватися при зникненні SO<sub>2</sub> за рахунок третьої окисно-відновної системи – окиснення MeOOH до MnO<sub>2</sub> киснем повітря. При цьому потенціал такого електрода є також рН-чутливим, що підвищує стабільність його функціонування.

Були виготовлені двоелектродні комірки, в яких робочі електроди включали 0,2 г порошку титану, активованого діоксидом рутенію (5 мг та 75 мг RuO<sub>2</sub>/г Ti). Допоміжний електрод містив суміш 6,5 г порошку титану, 0,4 г діоксиду мангану марки ЕДМ-2 і по 0,1 г силікагелю та графіту. Електроди розділяли гідрофільним сепаратором, що складався із суміші порошоків 0,1 г силікагелю і 0,2 г фторопласту (рис. 1). Комірки просочували електролітом на основі 4 моль/л розчину HClO<sub>4</sub>, до якого було введено складові медіаторних систем, причому початкова концентрація окисненої форми медіатора становила 0,1 моль/л. В якості медіаторів обрано окисно-відновні системи: Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sub>2</sub>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>

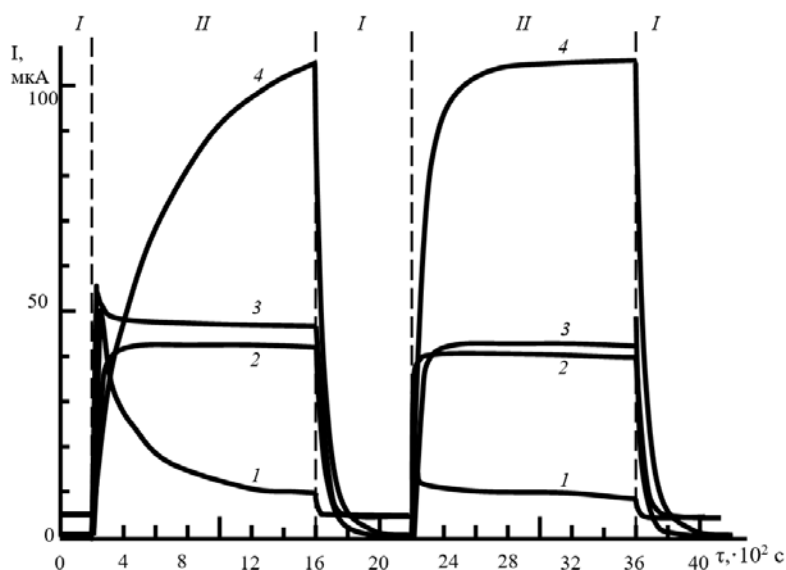
Розчин перхлоратної кислоти, що містив бромат натрію, з часом забарвився в жовтий колір через виділення вільного броду, тому подальше

дослідження цієї системи є недоцільним. Розчини на основі ферум (III) хлориду, хром (IV) оксиду та натрій йодату виявилися стабільними. Після просочування у вищезазначених розчинах чутливі елементи монтували в корпуси уніфікованої серії електрохімічних газових сенсорів (рис. 2). Після монтажу електроди пристроїв замкнули на навантажувальний опір величиною 100 Ом, при цьому через комірки протікав затухаючий фоновий струм, викликаний різницею електродних потенціалів робочого і допоміжного електродів. Найменше значення фонового струму (менше 1 мкА) спостерігали для комірок, просочених розчином перхлоратної кислоти з добавкою йодату натрію.

На рис. 5 та 6 приведена зміна вихідних сигналів комірок із  $\text{Ti/RuO}_2$ -електродами у часі при подачі повітря з вмістом 240 ppm  $\text{SO}_2$ . Отримані результати свідчать, що введення медіаторних систем до 4 моль/л розчину  $\text{HClO}_4$  дозволяє стабілізувати вихідний сигнал пристроїв – без використання медіаторної системи вихідний струмовий сигнал пристрою під дією діоксиду сульфуру швидко деградує (рис.5, крива 1). Найбільші значення струмів окиснення діоксиду сульфуру спостерігались для медіаторної системи  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$ , що цілком узгоджується із прогнозними даними (рис. 3-4). Повільний вихід на стає значення струмового сигналу під час першої подачі газової суміші із вмістом  $\text{SO}_2$  пов'язано із необхідністю встановлення певної рівноважної концентрації  $\text{I}_2$  в розчині.

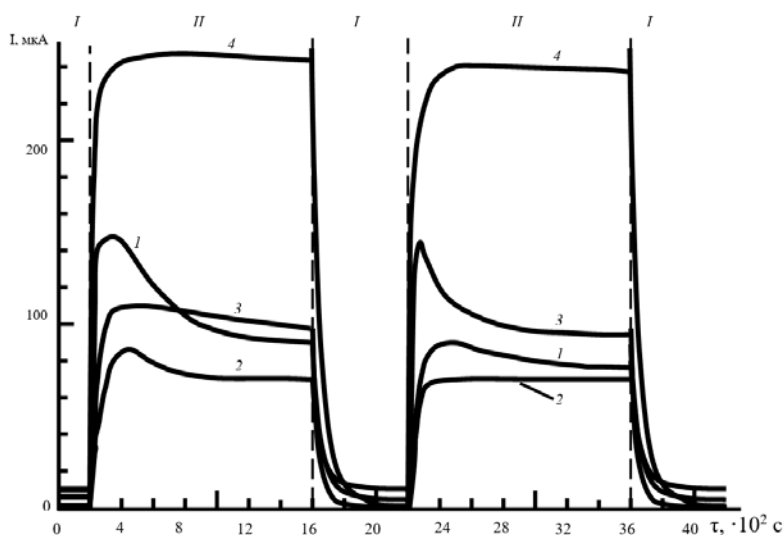
Окрім того, величини вихідних сигналів залежать від вмісту діоксиду рутенію в робочому електроді. Зокрема, підвищення вмісту  $\text{RuO}_2$  в робочому електроді від 5 мг до 75 мг на 1 г титану дозволяє збільшити майже в три рази вихідні струмові сигнали комірки без застосування медіаторної системи (рис. 6, крива 1) та забезпечити їх більшу стабільність, що пов'язано із більшою заповненістю поверхні електрода каталітичним покриттям та його вищою електропровідністю. В комірках із медіаторною системою  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$  спостерігали

збільшення швидкості окиснення діоксиду сульфуру та зменшення часу виходу на усталене значення вихідних струмових сигналів.



Медіатори: 2 –  $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$ ; 3 –  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ; 4 –  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$

**Рис. 5.** Зміна вихідних сигналів пристроїв гальванічного типу в часі з діоксиднорутенієвим електродом (5мг  $\text{RuO}_2/\text{г Ті}$ ) в 4 моль/л розчині  $\text{HClO}_4$  (1) та за присутності в ньому медіаторних систем (2-4) за концентрації  $\text{SO}_2$  240ppm



Медіатори: 2 –  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ; 3 –  $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$ ; 4 –  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$

**Рис. 6.** Зміна вихідних сигналів пристроїв гальванічного типу в часі з діоксиднорутенієвим електродом (75мг  $\text{RuO}_2/\text{г Ті}$ ) в 4 моль/л розчині  $\text{HClO}_4$  (1) та за присутності в ньому медіаторних систем (2-4) за концентрації  $\text{SO}_2$  240ppm

### 3. Висновки

Проведено дослідження процесу окислення діоксиду сульфуру на титановому електроді, активованому оксидом рутенію (IV), в розчині перхлоратної кислот за присутності окисно-відновних систем:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$ . Для порошку титану, активованого оксидом рутенію (IV) (75мг  $\text{RuO}_2/\text{гTi}$ ), введення до фонового електроліту редокс-систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{I}^-/\text{HIO}_3$  призводить до стабілізації швидкості окиснення  $\text{SO}_2$ , яка для даних систем становить 0,36 мкА/ррт, 0,4 мкА/ррт та 0,95 мкА/ррт відповідно. Збільшення закладки оксиду рутенію (IV) в каталітично активному матеріалі з 0,5 мг до 75 мг  $\text{RuO}_2/\text{г Ti}$  призводить до збільшення швидкості окиснення  $\text{SO}_2$  у майже два рази.

### Література

- [1] Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids, and other industrial chemicals. // World Health Organization – 1992. – Vol. 54. -54 p.
- [2] ГОСТ Р 51655-2000 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы. <http://www.gosthelp.ru/gost/gost1685.html>.
- [3] ГОСТ Р 52836-2007. Вина фруктовые (плодовые) и виноматериалы фруктовые (плодовые). Общие технические условия. <http://www.vsegost.com/Catalog/44/44100.shtml>.
- [4] Золотов Ю.А. Химические сенсоры. // Журнал аналитической химии. –1990. – Т. 45, № 7. – С. 1255–1258.
- [5] Дорожкин Л.М., Розанов И.А. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды. // Сенсор – 2001. – №2. – С. 2-10.
- [6] Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ – Київ.: Академперіодика, 2007. – 324 с.
- [7] Patent US3795589, G01N27/4045. Methods for electrochemical analysis // H.Dahm. – Prior.data 30.11.1970.
- [8] Patent GB2436695, G01N27/46. Electrochemical gas sensor with measuring electrode containing carbon nanotubes // S.Sommer, H.Kiesele, F.Mett; Dragerwerk AG. – Prior.data 16.03.2007.

[9] Nebel M., Neugebauer, Kiesele, Schuhmann W. Local reactivity of diamond-like carbon modified PTFE membranes used in SO<sub>2</sub> sensors // *Electrochim. acta.* - 2010. - Vol. 55, № 27. – P. 7923-7928.

[10] Исследование и разработка сенсоров и композиционных биологически активных материалов с повышенным сроком службы для газоанализаторов ПДК токсичных компонентов атмосферы // *Заключительный отчет НИР. № государственной регистрации 01900008678.* – Киевский политехнический институт, 1990. – Киев. – 75 с.

[11] Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии – М.: Химия, 1977. – 264 с.

[12] Pourbaix M. Atlas D'equilibres electrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p.

[13] Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // *Geological Survey of Japan Open File Report №.419* – 2005.

[14] Pourbaix M., Pourbaix A. Potential - pH equilibrium diagrams for the system S-H<sub>2</sub>O from 25 to 150°C. // *Geochimica and Cosmochimica Acta* – 1992. – Vol.56. – P.3157-317.



# ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSOR FOR THE AQUATIC ENVIRONMENT

Pichkorskyi V.I., Buket O.I., Linyucheva O.V., Kushmyruk A.I.,  
Kosogin O.V.

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",  
Kyiv, Peremogy av. 37, 03056*

An electrochemical two-electrode oxygen sensor of amperometric type for aqueous medium based on the Clark element has been developed. The sensor has axial symmetry. The sensor features a working electrode made of silver-plated copper wire, which is wound around a lead counter electrode. The insulator between the electrodes is a hydrophilic separator. The sensor is spontaneously impregnated with the solution to be analyzed in 15 minutes. The duration of the transition process is about 6 minutes. It is shown that in the presence of a membrane that limits the diffusion of oxygen, the sensor signal is determined mainly by the oxygen concentration and not by the electrical conductivity of the liquid medium.

**Keywords:** amperometric oxygen sensor; aqueous medium; lead anode; silver cathode; simplified design.

Електрохімічний сенсор кисню для водного середовища

Пічкорський В.І., Букет О.І., Лінючева О.В., Кушмирук А.І.,  
Косогін О.В.

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний  
інститут ім. Ігоря Сікорського", Київ, пр. Перемоги 37*

Сучасний інтенсивний агропромисловий комплекс вимагає кількісного визначення вмісту кисню у воді стаціонарними й портативними приладами при вирощуванні водних рослин і тварин. Завдяки цьому забезпечується висока рентабельність виробництва. Доводиться контролювати води різного походження в різноманітних кліматичних умовах при варіативному вмісті

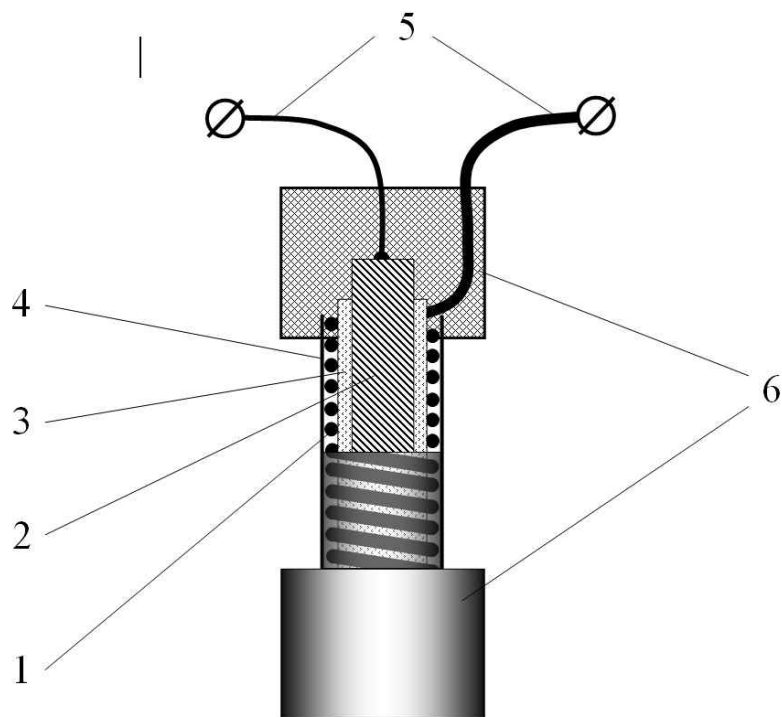
широкого спектру розчинених речовин і колоїдів. Це зумовлює постійну розробку нових та вдосконалення існуючих киснемірів, причому, на сьогодні перевага віддається більш складним системам, заснованим на оптичних [1] та електрохімічних принципах [2]. Проте загальновідома двоелектродна електрохімічна система Кларка (платина – водний розчин КОН- свинець) не втратила на сьогодні своєї актуальності після деяких модифікацій.

Мета роботи: модифікувати загальновідомий двоелектродний сенсор зі свинцевим анодом у напрямку здешевлення застосованих матеріалів, усунення спеціального електроліту й збільшення технологічності, а також дослідити його основні характеристики.

### **1. Методика експерименту**

Досліди проводили з застосуванням двоелектродної комірки, яка відрізняється від загальновідомого елемента Кларка дешевшим робочим електродом з посрібленого мідного дроту діаметром 0.1 мм та осьовою симетрією, як показано на рис. 1.

Розроблений сенсор кисню є простим у виготовленні, оскільки робочий електрод (1) навивається на циліндричний свинцевий анод (2) поверх шару гідрофільного пористого сепаратора (3). Від оточуючого середовища електроди комірки ізолюються проникною для кисню мембраною (4) з полімерного матеріалу, наприклад, поліетиленової плівки товщиною 50 мкм. Мембрану навивали поверх робочого електрода у два оберти й фіксували полімерними заглушками (6), які закріплювали розплавленим поліпропіленом. До контактів (5) приєднується мікроамперметр.



**Рис. 1.** Схема сенсора кисню для водного середовища: 1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – сепаратор; 4 – полімерна мембрана; 5 – струмопідводи; 6 – полімерні заглушки.

На відміну від елемента Кларка [1], розроблений сенсор спеціальним електролітом не просочувався. Електроліт проникає в попередньо гідрофілізовану комірку через нещільності прилягання мембрани. Гідрофілізація проводиться просоченням водогінною водою з наступним висушуванням й завершується за 15 хв після занурення сенсора в дослідне середовище.

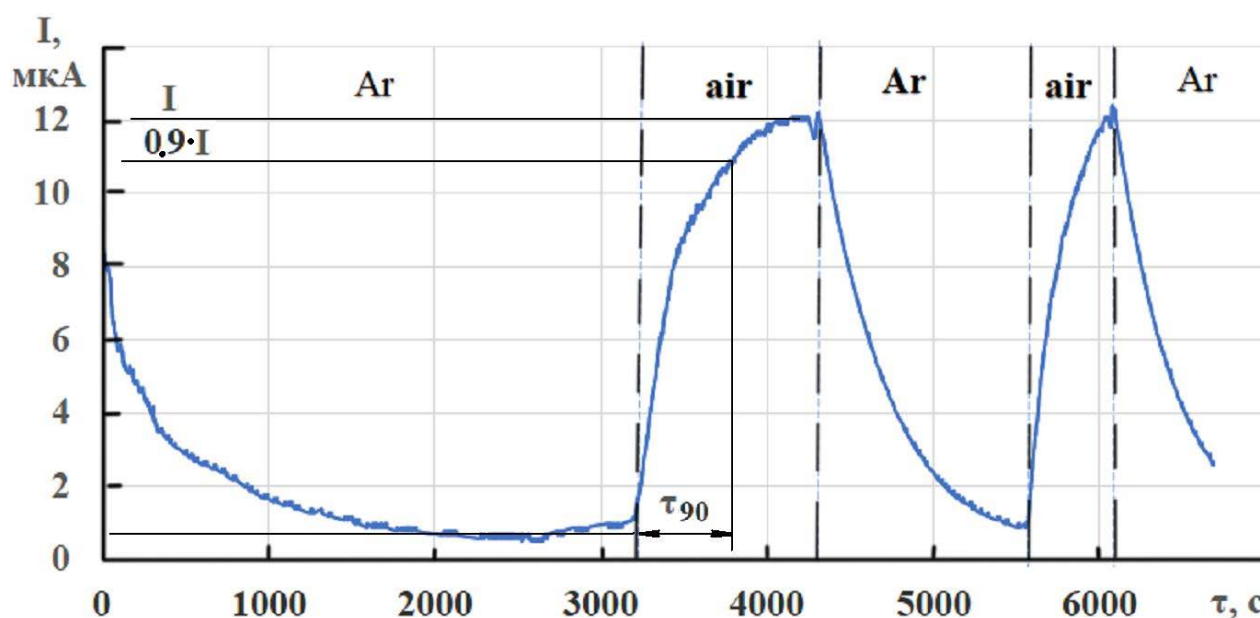
Сенсор занурювали на глибину більше 50 мм в водний розчин об'ємом 1 дм<sup>3</sup> в скліній герметичній комірці з гідрозатвором, у яку подавали повітря або аргон для барботажу. Барботер розміщували вище рівня сенсора на 30 мм.

Вимірювання потенціалу свинцевого допоміжного електрода відносно хлор-срібного електрода показали відхилення його потенціалу під струмом від стаціонарного значення не більше ніж на 2 мВ при струмах до 200 мкА у всіх використаних розчинах. Тобто, допоміжний електрод є малополяризованим і дозволяє проводити коректні дослідження у двоелектродному режимі.

Досліди проведено при температурі 21 °С окрім спеціально означених випадків.

## 2. Результати експерименту та їх обговорення

Сенсор наведеної на рис. 1 схеми спершу випробовували без поліетиленової мембрани.



**Рис. 2.** Перехідна характеристика сенсора кисню з робочим електродом 140 мм без полімерної мембрани у питній водогінній воді

При ефективній поверхні робочого електрода, яка відповідає дротині довжиною 140 мм, у водогінній воді з київської мережі сенсор генерує струмовий сигнал відповідно до перехідної характеристики з рис. 2, де тривалість перехідного процесу  $\tau_{90}$  (вихід на 90 % сталого сигналу) на появу

кисню після аргону становить 295 с для першого пуску повітря. Для другого пуску повітря аналогічно визначаємо  $\tau_{90} = 177$  с. Після кількаразового “тренування” сенсора відповідно до методики з рис. 2 тривалість перехідного процесу знижується до приблизно 150 с (на рис. 2 не наведено).

Корисний аналітичний сигнал на рис. 2 становить 11,4 мкА при фоновому струмі за барботажу аргону 0.6 мкА. Даний сигнал відповідає концентрації насичення води киснем при його парціальному тиску  $0.206 \pm 0.006$  атм. Величина похибки  $\pm 0.006$  атм відповідає коливанням атмосферного тиску в межах менше  $\pm 3\%$  навколо нормального для Києва значення 745 мм рт. ст., тобто, в діапазоні близько 725...765 мм рт. ст., який з запасом включає всі можливі зміни барометричного тиску в межах Києва за будь-якої погоди.

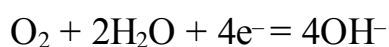
Провели серію експериментів для визначення впливу площі поверхні робочого електрода на величину струмового сигналу, для чого випробовували по два сенсори з довжиною робочого електрода (навитого на допоміжний свинцевий електрод поверх сепаратора) 220, 440 та 660 мм за методикою відповідною рис. 2. Робочий електрод потрійної довжини виготовляли попередньо скрутивши три дротинки в один канатик. Результати трьох-чотирьох випробувань усереднили і подали в табл. 1.

З табл.1 видно, що струмові сигнали сенсорів в ідентичних умовах є прямо пропорційними площі робочого електрода, що прямо вказує на адекватне функціонування електрохімічної комірки за умови малої поляризованості допоміжного електрода. З табл.1 також видно, що навивання робочого електрода однією дротинкою чи канатиком мало впливає пропорційність сигналу до площі поверхні. Деяке її зниження при застосуванні канатика може бути пов'язане не стільки з самоекрануванням його поверхні, як зі збільшенням відстані між частиною поверхні робочого електрода й свинцевого анода, що в умовах низької електропровідності середовища суттєво впливає на внесок омичного опору в генерування сигналу.

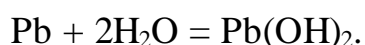
**Табл.1.** Довжини і способу виготовлення робочого електрода та наявності поліетиленової мембрани на стаціонарний сигнал сенсора у водогінній питній воді

Наявність мембрани	Аналітичний сигнал (без фонового), мкА		
	Робочий електрод 220 мм	Робочий електрод 440 мм	Робочий електрод 660 мм (канатиком)
є	4.5	8.2	11.1
немає	21.1	40.0	55.7

Застосована поліетиленова мембрана сповільнює дифузійний транспорт кисню у приблизно п'ять разів. При цьому, відновлення кисню на робочому електроді за реакцією



супроводжується підвищенням рН, а окиснення свинцю допоміжного електрода іде до утворення малорозчинного гідроксиду



Наявність мембрани дозволяє очікувати повне утримання утворених гідроксил-іонів (гідратований радіус яких більше молекули кисню) в межах електрохімічної комірки, завдяки чому іони свинцю мають гідролізувати не виходячи в оточуюче середовище й не мають його забруднювати.

За наявності застосованої мембрани тривалість перехідного процесу “тренуваного” датчика зростає до 350 с. Загалом, можна стверджувати, що така мембрана є доцільним засобом для нівелюванні відмінностей між аналізованими водними середовищами, оскільки сповільнення нею дифузії

кисню матиме першочерговий вплив на величину струмового сигналу порівняно з електропровідністю розчинів.

Випробовування розробленого сенсора в водних розчинах з різного хімічного складу наведені у табл.2, порівняння даних якої з довідковими властивостями обраних електролітів вказує, що на величину струмових сигналів більш впливає не їх електропровідність, а вплив ефекту висолювання газів на концентрацію кисню у розчині.

**Табл.2.** Стаціонарний сигнал сенсора з 440 мм робочим електродом і мембраною у розчинах різного складу

№	Електроліт		Сигнал сенсора, мкА
	найменування	концентрація, М	
2	вода питна водогінна	–	8,2
3	оцтова кислота	0.05	12,2
4	натрію гідрокарбонат	0.05	11,5
5	натрію хлорид	0.05	6,3
6	натрію хлорид	0.51 (30 г/л)	4,7
7	натрію хлорид	5.1	2,0

Проведені температурні випробування, за яких сенсор розміщували у питній водогінній воді відстояній при 21 °С, та охолодженій до 16 °С з допомогою зануреного титанового трубчатого теплообмінника. Зареєстровано зниження стаціонарного сигналу від 8,2 мкА до 6.0 мкА. Це відповідає приблизно 5 % сигналу на 1 °С, що є характерною ознакою уповільненої дифузії відновлюваної речовини у рідкому середовищі або у поліетиленовій мембрані й підтверджує функціонування сенсора в амперметричному режимі.

### **3. Висновки**

Розроблено амперметричний двоелектродний сенсор кисню для водного середовища на основі елемента Кларка. Сенсор відрізняється більшою технологічністю й дешевшим робочим електродом з посрібленого мідного дроту, а також відсутністю спеціального електроліту. Електролітом є водний розчин, який піддається аналізу й самовільно просочує електрохімічну комірку сенсора за 15 хв. Показано, тривалість перехідного процесу сенсора після деякого тренування становить близько 6 хв, що є достатнім для застосування в водному господарстві, а чутливість достатня для визначення кисню в широкому діапазоні. Доведено функціонування сенсора в режимі сповільненої дифузії кисню, що гарантує лінійну залежність струмового сигналу від концентрації й дозволяє застосовувати для калібрування водогінну воду у рівновазі з повітрям по вмісту кисню.

### **Література**

- [1] Y. Yuan, H. Peng, J. Ping, X. Wang, F. You. Pyrene-Micelle Sensor for Fluorescent Oxygen Sensing // Laboratory of Luminescence and Optical Information. – Open Access Volume 2015. – Article ID 245031. – 6 p. – <https://doi.org/10.1155/2015/245031>
- [2] H.H. Hassana, I.H.A. Badra, H.T.M. Abdel-Fatahb, E.M.S. Elfekyc, A.M. Abdel-Aziz. Low cost chemical oxygen demand sensor based on electrodeposited nano-copper film // Arabian Journal of Chemistry. – 2018. – V.11, Issue 2. – P. 171-180.



**Part 5**

**MODERN ELECTROCHEMICAL  
AND RELATED TECHNOLOGIES**

**Розділ 5**

**СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА СПОРІДНЕНІ  
ТЕХНОЛОГІЇ**

# **PRODUCTION OF THIN INTERFERENCE-COLORED OXIDE FILMS ON THE Ti6Al4V ALLOY USING THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL OXYDATION IN SUCCINATE ELECTROLYTES**

Mukhina Yu.V., Smirnova O.L., Shevchenko G.S.,

Shkolnikova T.V., Pilipenko A.I.

*V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Svobody Sq. 4, 61022*

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",*

*Kharkiv, Kyrpychova str., 2, 61002*

The research data obtained for the specific features of the formation of thin interference-colored films on the Ti6Al4V alloy surface in succinic acid solutions have been given. A maximum film thickness for given conditions is defined by the voltage value independent of the electrolysis mode. The oxide film color is defined by the preset forming voltage value independent of the current density and the electrolyte concentration. The obtained data are explained by that the formation of oxide in galvanostatic mode occurs under the conditions of the availability of the constant potential gradient in the oxide film. An increase in the value of voltage applied to the cell will condition a proportional growth of a maximum thickness of the oxide film because it result in an increase of the amount of electricity passed through the cell and in an appropriate increase in the oxidized metal mass.

**Keywords:** anode polarization, electrochemical oxidation, oxide film, barrier layer.

# **ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ОКРАШЕННЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВЕ Ti6Al4V С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В СУКЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Мухина Ю.В., Смирнова О.Л., Шевченко Г.С.,

Школьникова Т.В., Пилипенко А.И.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков,*

*просп. Независимости 6, 61000*

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, ул. Кирпичева 2, 61002*

Основными потребителями титана и титановых сплавов являются авиа-, ракето-, судостроение и химическая промышленность, в которых эти материалы используются для изготовления ответственных изделий, сочетающих прекрасную удельную прочность, низкий вес и высокое сопротивление коррозии.

Еще одной важной областью использования титановых материалов является медицина, в которой титановые материалы используются для изготовления различного инструментария, зубных протезов, элементов суставов, нитей, сеток, пластин, изделий для челюстно-лицевой хирургии [1]. Благодаря наличию естественной оксидной пленки, титановые материалы обладают свойствами биоинертности и биосовместимости, при имплантации не вызывают аллергических реакций, быстро обрастают костно-мышечной тканью, структура которой остается неизменной на протяжении всей последующей жизни пациента [2].

Для изготовления механически нагруженных имплантатов широко используется титановый сплав Ti6Al4V, так как чистый титан пластичен и обладает недостаточной прочностью. К недостаткам титановых сплавов относится снижение коррозионной стойкости с увеличением количества легирующих элементов. Нежелательное следствие коррозии имплантатов заключается в возможности их поверхностного разрушения, сопровождающегося выкрашиванием частиц металла и образованием растворимых соединений ванадия и алюминия, которые оказывают токсическое действие на организм и могут вызвать протекание воспалительных процессов в тканях [3]. Естественные оксидные пленки имеют незначительную толщину (5–6 нм), поэтому для придания поверхности титановых материалов функциональных свойств используют формирование керамических, фосфатных или оксидных покрытий [4–7].

Оксидные пленки на титане получают несколькими методами: термическим и плазменным окислением [8, 9], комбинированным методом электрохимической и гидротермальной обработки [10], диффузионным [11], электрохимическим окислением (анодированием) [12–15]. Последний метод оксидирования является наиболее распространенным, поскольку позволяет получать однородные пленки заданной толщины и структуры на изделиях любой конфигурации.

### **1. Методика эксперимента**

Формирование оксидных пленок на поверхности титанового сплава Ti6Al4V методом электрохимического окисления производили в гальваностатическом режиме, используя источник питания Б5-49 [16]. Конечную напряжение на ячейке изменяли в диапазоне 10–100 В с шагом 10 В. Изменение значения напряжения на ячейке в процессе электролиза регистрировали мультиметром Keithley-2000.

Для оксидирования использовали прямоугольные образцы сплава размерами 70x20x5 мм. Образцы шлифовали лепестковым наждачным кругом для удаления грубых рисок и царапин. Шлифованные образцы обезжировали водной суспензией карбоната натрия и промывали водой. Обезжиренные образцы травили в смеси HNO<sub>3</sub> и HF (3:1), промывали водопроводной и дистиллированной водой.

В качестве ячейки использовали стакан объемом 250 мл, изготовленный из химически стойкого стекла. Для предотвращения нагрева ячейки при электролизе ее размещали в кристаллизаторе объемом 5 л, заполненном водой. Электролиз проводили при температуре электролита 20 °С с использованием вспомогательного свинцового электрода. Сигналом окончания процесса служило срабатывание реле источника питания с работы в режиме постоянного тока в режим постоянного напряжения. Величина временного промежутка между началом электролиза и срабатыванием реле соответствовала

длительности формирования оксидной пленки. Толщина оксидной пленки рассчитывалась исходя из полученных кулонометрических данных.

Растворы для предварительной обработки образцов и электролиты готовили на дистиллированной воде с использованием реактивов квалификации «ч.д.а.».

## **2. Цель и задачи исследования**

Цель работы – исследование особенностей поведения сплава Ti6Al4V в условиях анодной поляризации в растворах янтарной кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить возможность формирования оксидных пленок на сплаве Ti6Al4V при электрохимическом окислении в растворах C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>;
- установить влияние режима электролиза (концентрации кислоты, плотности тока, конечного значения напряжения) на особенности формирования оксидных пленок.

## **3. Результаты эксперимента и их обсуждение**

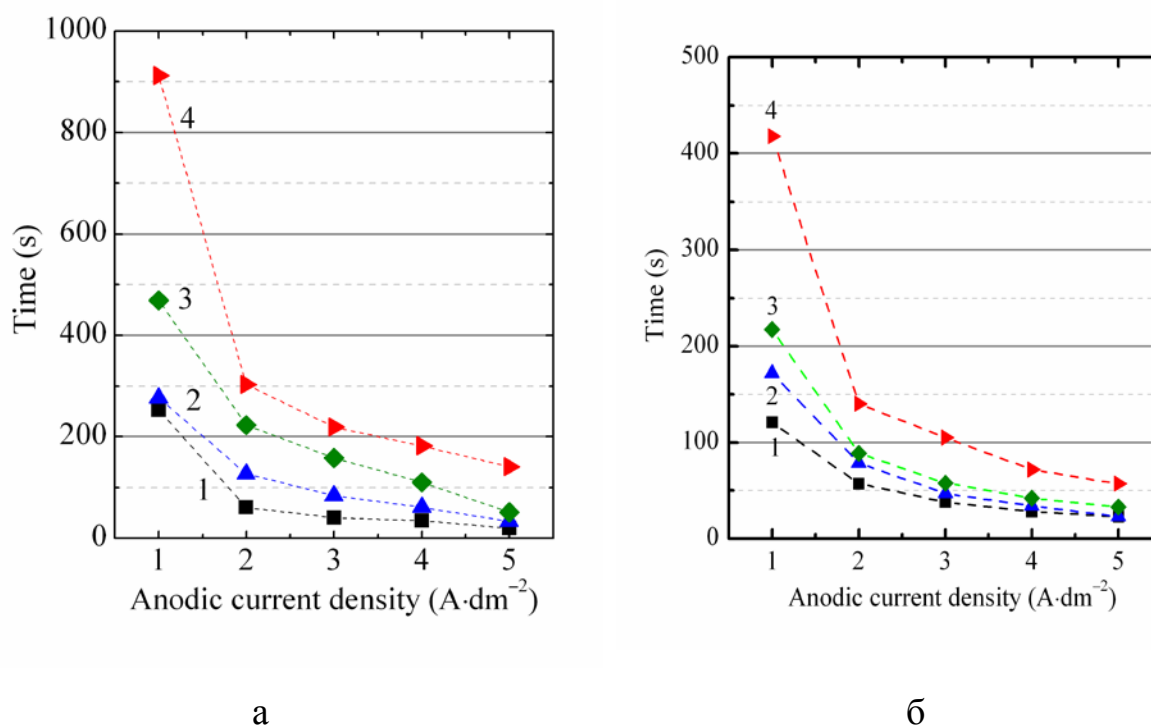
Электрохимическое окисление поверхности титановых материалов может происходить либо с образованием растворимых продуктов анодной реакции, либо приводить к формированию оксидного слоя [17–19].

Структура оксида, полученного во втором случае, в основном определяется взаимодействием компонентов электролита с полученной пленкой. Если окисление производить в электролите, который обладает слабым травящим действием по отношению к оксиду, то его результатом будет формирование плотного однородного слоя TiO<sub>2</sub> барьерного типа. При этом оксидированная поверхность приобретет окраску, обусловленную интерференцией света на границе раздела «металл-воздух», причем каждому ее цвету будет соответствовать пленка определенной толщины. В случае взаимодействия оксидного слоя с электролитом будут формироваться пленки с нерегулярной или регулярной пористостью. Толщина пленки барьерного типа,

полученной электрохимическим оксидированием, определяется величиной напряжения; пористость определяется типом электролита, режимом электролиза и составом сплава. В случае тонких интерференционно-окрашенных оксидных пленок главной причиной, которая вызывает коррозию, являются дефекты, нарушающие целостность оксида, так как коррозия титановых материалов с оксидным покрытием идеальной структуры должна быть минимальна из-за высокого омического сопротивления  $\text{TiO}_2$ . С этой точки зрения представляет интерес исследование процессов электрохимического окисления титанового сплава  $\text{Ti6Al4V}$  в растворах такого слабого электролита как янтарная кислота, константа диссоциации которой по первой ступени составляет  $K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-5}$ . Это должно обуславливать слабое травящее действие раствора по отношению к оксидной пленке и приводить к формированию оксидных слоев барьерного типа.

На рис. 1 приведены зависимости длительности электрохимического окисления поверхности сплава  $\text{Ti6Al4V}$ , полученные при электролизе в гальваностатическом режиме. Величины временных промежутков  $\tau$ , соответствующие длительности формирования оксида в стационарном режиме, указывают на сильную зависимость скорости формирования пленки от используемой плотности тока. Полученные зависимости условно можно разделить на два участка. В диапазоне  $j_a = 2-5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  скорость формирования оксида прямо пропорциональна величине плотности тока. При меньших значениях  $j_a$  (первая точка на рис. 1) линейный ход кривых не наблюдается из-за недостаточной плотности тока окисления титана. Уменьшение длительности электролиза при увеличении  $j_a$  объясняется тем, что скорость электрохимической реакции окисления возрастает при росте количества электричества, пропущенного через электрод за единицу времени. Поскольку увеличение плотности тока обусловлено ростом величины электрического тока, то скорость окисления сплава растет с увеличением  $j_a$ .

Следующим выводом, который можно сделать из представленных кривых, является то, что время формирования пленки зависит от конечного напряжения на ячейке. Увеличение конечного  $U$  приводит к возрастанию длительности стационарного роста оксидного слоя. Это указывает на то, что электрохимическое окисление в сукцинатных электролитах позволяет сформировать оксидные слои барьерного типа, толщина которых пропорциональна величине напряжения на ячейке.



**Рис. 1.** Зависимость длительности гальваностатического электролиза при окислении сплава Ti6Al4V в сукцинатных электролитах. Конечное напряжение на ячейке, В: а – 5, б – 50

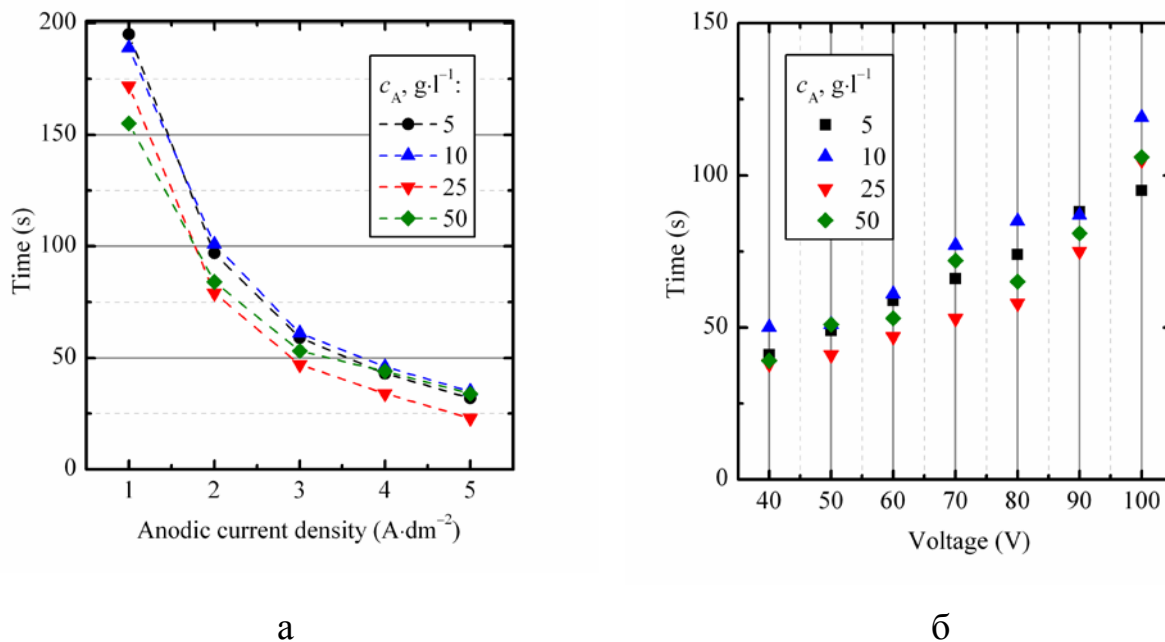
Дальнейшие исследования были направлены на выявление влияния концентрации электролита и напряжения на ячейке на длительность роста пленки при анодном окислении поверхности сплава. Полученные результаты позволили установить, изменение концентрации  $C_4H_6O_4$  в растворе в пределах

5–60 г/л не оказывает влияния на длительность роста пленки (рис. 2, а). Это указывает на то, что изменение концентрации янтарной кислоты не влияет на травящую способность электролита. Определяющее влияние на длительность формирования оксидного слоя при окислении в сукцинатном электролите имеет значение конечного напряжения на ячейке. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, б, длительность формирования пленки прямо пропорциональна величине напряжения, что объясняется особенностями формирования оксида барьерного типа.

Действительно, движущей силой процесса анодирования является наличие значительной напряженности электрического поля в пленке при анодном окислении. Увеличение ее толщины прекращается при достижении градиента потенциала, который не может обеспечить перемещения ионов через оксид. При окислении металла в гальваностатическом режиме для поддержания заданной плотности тока необходима постоянная напряженность поля по толщине сформированной пленки. Если оксид образуется при  $j_a = \text{const}$ , напряжение на пленке должно линейно увеличиваться, то есть будет наблюдаться линейное уравнение типа  $x = ay$ , где  $x$  – толщина пленки,  $y$  – напряжение формовки,  $a$  – коэффициент пропорциональности (постоянная роста пленки). Величина  $a$  для титана изменяется в пределах 1,9–6,0 нм·В<sup>-1</sup> [20, 21].

Поэтому толщина пленки определяется лишь заданным напряжением. При увеличении толщины пленки происходит постепенное снижение градиента потенциала  $\Delta$  и ее формирование прекращается при достижении некоторого критического значения  $\Delta$ , не могущего обеспечить движения ионов в решетке оксида.

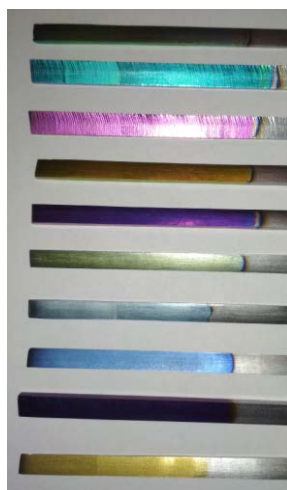




**Рис. 2.** Зависимость длительности гальваностатического электролиза при окислении сплава Ti6Al4V в сукцинатных электролитах.  
 а –  $U = 60$  В; б –  $j_a = 3$  А·дм<sup>-2</sup>

Выдвинутые предположения о формировании пленок барьерного типа подтверждаются фотографиями образцов после проведения оксидирования (рис. 3).

Анодное окисление приводит к образованию на поверхности сплава интерференционно-окрашенных пленок. Цвет окраски пленки определяется конечным напряжением на ячейке и не зависит от используемых плотности тока и концентрации электролита, что находится в соответствии с теорией электрохимического формирования барьерных оксидных пленок Девальда.



**Рис. 3.** Поверхность образцов, изготовленных из сплава Ti6Al4V, после окисления в гальваностатическом режиме

Кулонометрические данные, полученные в результате электролиза, позволили провести расчет толщины пленок (табл. 1). Полученные результаты указывают на то, что толщина полученных пленок находится в пределах 30–120 нм, что больше толщины естественного оксидного слоя в 5–20 раз. Выполненный расчет позволяет установить соответствие между значением напряжения на ячейке, толщиной и цветом оксида, что позволяет легко формировать нужную пленку не только для получения желаемого покрытия, но и использовать анодирование для маркировки изделий. Полученные результаты по формированию оксидных пленок в сукцинатных электролитах интересны с точки зрения электрохимической активности титановых имплантатов для прогнозирования их коррозионной стойкости в физиологической среде организма.

Оптимальной структурой должны обладать пленки барьерного типа, характеризующиеся однородностью состава и минимальной пористостью. Такие пленки должны обладать хорошими защитными свойствами из-за изолирующих свойства диоксида титана, который будет обеспечивать глубокую пассивацию поверхности имплантатов.

**Таблица 1.** Соответствие между значением напряжения, толщиной и цветом пленок, полученных на сплаве Ti6Al4V

$U$ , В	$\delta$ , мкм	Цвет
40	0,072	Светло-зеленый
50	0,090	Желтый
60	0,104	Золотистый
70	0,119	Розовый
80	0,151	Темно-малиновый
90	0,178	Светло-малиновый
100	0,215	Зеленый

#### 4. Выводы

Показано, что анодная поляризация сплава Ti6Al4V в сукцинатных электролитах приводит к образованию на поверхности образцов тонких интерференционно-окрашенных оксидных пленок барьерного типа.

Скорость окисления сплава в диапазоне  $j_a = 2-5 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  прямо пропорциональна плотности тока. Толщина пленки максимальной для данных условий толщины определяется значением напряжения на ячейке и не зависит от концентрации электролита и плотности тока электролиза.

Полученные результаты объясняются тем, что рост пленки происходит при наличии определенного градиента потенциала, который способствует миграции ионов через решетку оксида. Увеличение заданного значения  $U$  приводит к пропорциональному увеличению максимальной толщины оксида, которая определяет длительность электролиза.

#### Литература

- [1] A.M. Khorasani, M. Goldberg, E.H. Döeven, G. Littlefair, Journal of biomaterials and tissue engineering. 5 (2015) 593 – 619.
- [2] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, Materials. 7 (2014) 1709 – 1800.

- [3] T. Hanawa, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 7 (2019) 170.
- [4] T.A. Abbas, J.M. Ahmad, *Journal of electron devices*. 17 (2013) 1413 – 1416.
- [5] A. Jemat, M. J. Ghazali, M. Razali, Y. Otsuka, *BioMed Research International*, 6 (2015) 1 – 11.
- [6] M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiqueeb, *Procedia Materials Science*. 6 (2014) 1610 – 1618.
- [7] I.S.V. Marques, V.A.R. Barão, N.C. Cruz, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, A.P. Ricomini-Filho, C. Sukotjo, M.T. Mathew, *Corrosion Science*. 100 (2015) 133 – 146.
- [8] A.A. John, S.K. Jaganathan, E. Supriyanto, A. Manikandan, *Current Science*. 111 (2006) 1003 – 1015.
- [9] M. Diefenbeck, T. Mückley, C. Schrader, J. Schmidt, S. Zankovych, J. Bossert, K.D. Jandt, M. Faucon, U. Finger, *Biomaterials*. 32 (2011) 8041 – 8047.
- [10] E.J. Park, Y.H. Song, M.J. Hwang, H.J. Song, Y.J. Park, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 15 (2015) 6133 – 6136.
- [11] M. Lubas, M. Sitarz, J.J. Jasinski, P. Jelen, L. Klita, P. Podsiad, J. Jasinski, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 133 (2014) 883 – 886.
- [12] E.T. Sul, E. Byon, A. Wennerberg, *International journal of oral & maxillofacial implants*. 23 (2008) 631 – 640.
- [13] Y.-T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, *Medical Engineering & Physics*. 23 (2001) 329 – 346.
- [14] S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, K. Ota, *ACS Omega*, 2 (2017), 5209 – 5214.
- [15] M. Ivashchenko, O. Smirnova, S. Kyselova, S. Avina, A. Sincheskul, A. Pilipenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 5 (2018) 21 – 26.
- [16] A. Pilipenko, H. Pancheva, V. Deineka, R. Vorozhbiyan, M. Chyrkina, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 3 (2018) 33 – 38.
- [17] A. Pilipenko, A. Maizelis, H. Pancheva, Y. Zhelavska, *Chemistry and Chemical Technology*. 14 (2020) 221 – 226.
- [18] A. Pilipenko, O. Smirnova, S. Gura, O. Skorynina-Pohrebna, O. Khoroshev, T. Shkolnikova, *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 15 (2020) 1657 – 1666.
- [19] H. Pancheva, G. Reznichenko, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, A. Pilipenko, V. Loboichenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 4 (2017) 59 – 64.
- [20] G. Shevchenko, A. Pilipenko, T. Shkolnikova, S. Gura, O. Smirnova, 2020 IEEE 40<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology, *ELNANO 2020 Proceedings*. 216 – 219.
- [21] A. Aladjem, *Journal of Material Science*. 8 (1973) 688 – 704.

# THE ROLE OF GRAPHITE MORPHOLOGY ON THE SURFACE CONDUCTIVITY OF POLYMER BASED COMPOSITES

Budko O.V., Butenko O.O., Chernysh O.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z.,  
Tverdokhlib V.S.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-  
Danchenko, 2, 01011*

Recently, natural graphites are widely used in shielding polymer composites. The efficiency of attenuation of electromagnetic energy significantly depends on the surface conductivity of the composite. The influence of the morphology of graphite particles on the surface conductivity and efficiency of shielding coatings is analyzed. In the manufacture of such coatings, preference should be given to large graphites with two-dimensional particles.

**Keywords:** graphite, composite, coating, electrical conductivity, shielding.

## ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ГРАФІТУ НА ПОВЕРХНЕВУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

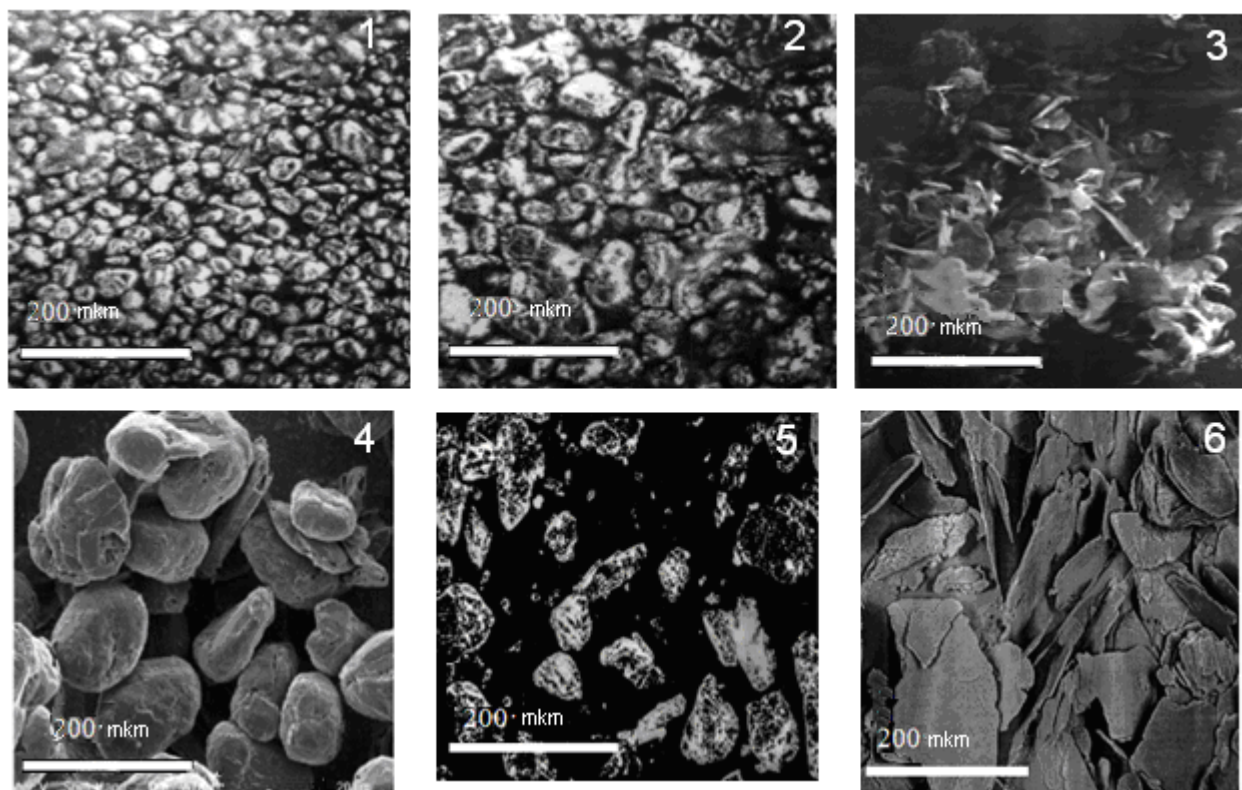
Будько О.В., Бутенко О.О., Черниш О.В., Хоменко В.Г.,  
Барсуков В.З., Твердохліб В.С.

*Київський національний університет технологій та дизайну,  
Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011*

Електропровідні полімерні композити на основі природного графіту знаходять все більш широке застосування в техніці [1, 2]. В останній час особлива увага приділяється розробці композитів для захисту людей і об'єкти, від шкідливого впливу електромагнітного випромінювання (ЕМВ) [3, 4]. Промислові марки графіту можуть суттєво відрізнитись розміром, формою і полідисперсністю часточок, їх чистотою. При використанні графіту у виробках необхідно враховувати також і просторову анізотропію електричних, магнітних, механічних і теплових властивостей їх кристалів [5]. Ефективними захисними

властивостями володіють метали, від поверхні яких відбиваються електромагнітні хвилі. Очевидно, що і електропровідні полімерні матеріали повинні мати максимальну поверхневу електропровідність. Розрізняють два механізми електропровідності в полімерних композитах: контактний і тунельний, коли електрон долає простір між часточками, який не перевищує 5нм. Враховуючи анізотропію властивостей, контакти між часточками графіту можна умовно поділити на «ефективні» і «пасивні». До перших відносяться контакти між призматичними гранями, до інших – контакти між базисними гранями і контакти між призматичною і базисною гранями. На практиці для підвищення електропровідності полімерних композитів додатково використовують технічний вуглець, який через недосконалість своєї структури по електропровідності поступається графіту.

На основі результатів попередньої роботи [6] для експерименту були відібрані графіт з різним розміром і формою часточок (рис. 1).



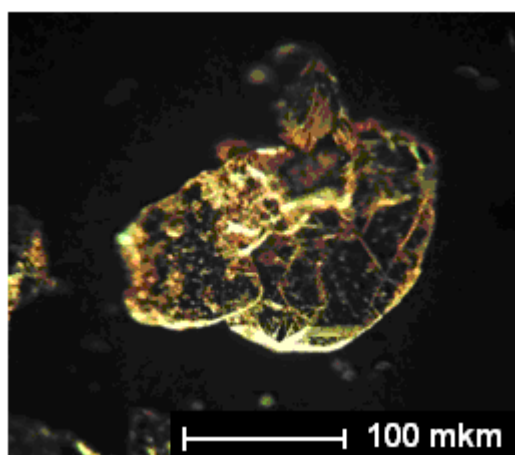
**Рис. 1.** Часточки графітів: 1 – KS-6; 2 – КГП; 3 – АВГ; 4 – SLA; 5 – ЕУЗ-М; 6 – ГАК

На основі вказаних зразків графіту були виготовлені композити, де масове співвідношення компонентів складає: 60% графіту; технічного вуглецю 20% та полімерного зв'язуючого 20%. Після висихання нанесеного покриття був визначений його поверхневий опір чотирьохелектродним методом. –Розраховані значення поверхневої електропровідності зразків наведені в табл.1.

**Таблиця 1.** Електропровідність композитів на основі досліджених графітів

Марка графіту	KS-6	КГП	ABG	SLA	ЕУЗ-М	ГАК
Розмір часточок, мкм	3,4	8,5	9,8	16,8	28	132
Електропровідність, См·см <sup>-1</sup>	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$

Аналізуючи отримані результати, можна зробити наступні висновки. Із збільшенням розміру часточок графіту зменшується перехідний контактний опір. До того ж, більш крупні двовимірні часточки набувають кращої паралельної орієнтації відносно твердої поверхні в процесі нанесення композиту. Низька електропровідність композиту, до складу якого входить графіт КГП пов'язана, на наш погляд, з наявністю в ньому великої кількості дуже дрібних часточок, які збільшують контактний опір. Теоретично, заокруглена форма достатньо однорідних за розміром часточок графіту SLA повинна збільшувати площу «ефективних» контактів між ними. Ймовірно, що в процесі надання такої форми часточкам, були деформовані торці графенових шарів. Таку деформацію можна спостерігати і на плоских часточках більшого розміру (рис. 2).



**Рис.2.** Часточка графіту із заокругленими призматичними гранями

Слід звернути увагу на достатньо високу електропровідність полімерних покриттів, що містять графіт АВГ. Вказана марка графіту отримана диспергуванням попередньо спученого природного графіту. Детальний мікроскопічний аналіз показує (рис. 3), що після диспергування не відбулось повне розділення графенових пакетів і збереглись їх окремі блоки.

На кафедрі ЕЕХ КНУТД був розроблений і запатентований склад екрануючого покриття на основі графіту КГП [7]. В роботі були досліджені інші зразки графіту для одержання екрануючого покриття. Результати досліджень систематизовані в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Екрануюча ефективність композитів з різними графітами

Екранування, дВ	Композит з маркою графіту*			
	КГП	АВГ	ЕУЗ-М	ГАК
	-22,4	-23,3	-25,6	-34

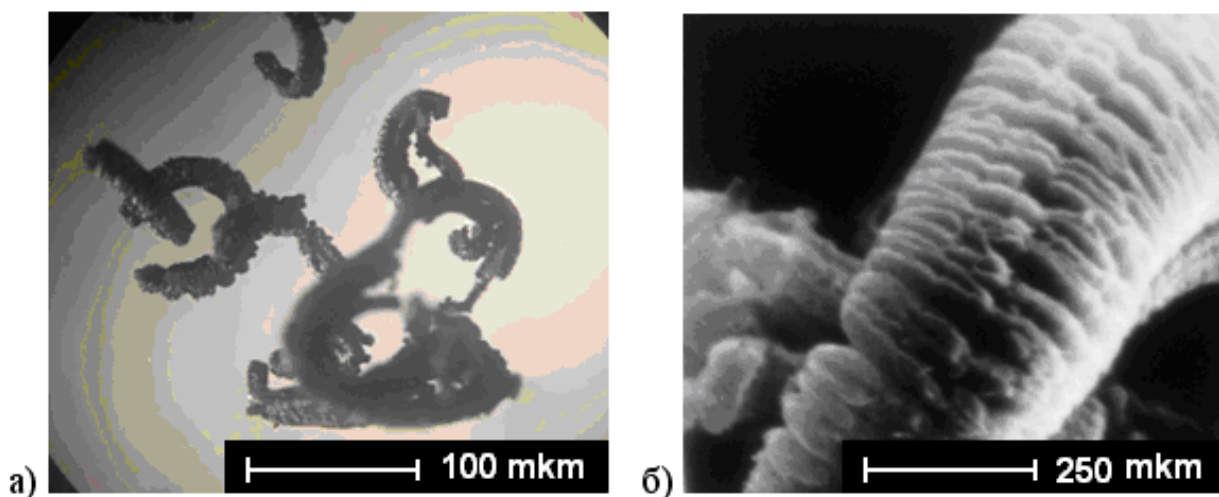
\*Композиційний склад: 20% технічний вуглець; 60% графіт; 20% полімерне зв'язуюче.

Із досліджених зразків найбільш ефективними виявились композити на основі крупнодисперсного акумуляторного графіту ГАК. Нанесення другого шару підвищило ефективність до -42,3 дВ.

Сьогодні активно використовуються спучений графіт в композитних матеріалах, тому що він може суттєво знизити поріг перкаляції в порівнянні з вихідним графітом [8].

Найпростішим являється хімічний спосіб отримання спученого графіту. Шляхом впровадження у вихідний графіт окисників отримують інтеркальований графіт, який в подальшому піддають термоудару. Лінійні розміри часточок при цьому збільшуються в десятки і сотні раз. Часточка стає макропористою, але при цьому зберігаються хімічні зв'язки і електропровідність між пакетами графенових шарів.





**Рис.3** . Часточка спученого графіту:  
а) загальний вигляд; б) фрагмент структури

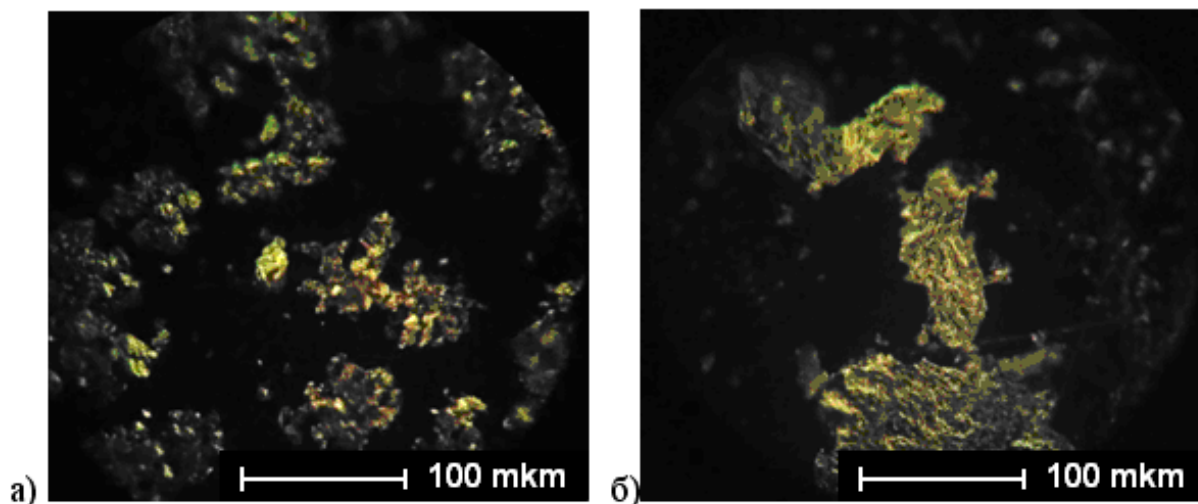
Використовувати спучені графіти в такому вигляді для одержання покриттів не технологічно. Часточки при такому способі нанесення чіпляються одна за одну і комкуються.

Досліджували спробу отримати спучений графіт із дрібнодисперсних графітів КГП і ЕУЗ-М. Однак експеримент мав негативний результат. Ймовірно, що при термоударі утворені гази виходять через бокову поверхню дрібних часточок графіту, не утворюючи всередині них необхідного тиску для розшарування.

В роботі зроблена спроба диспергувати спучений графіт ультразвуковим методом. Припускалось, що таким чином можна буде отримати часточки, розміри яких будуть перевищувати розміри часточок графіту АВГ. Однак досягти бажаних розмірів часточок не вдалося. Спучені часточки розбиваються на об'ємні блоки, що ускладнює отримання рівномірних покриттів (рис. 4).

Після довготривалого диспергування терморозширеного графіту при потужності генератора УЗ 90% протягом 60 хвилин отримали диспергований графіт з часточками трьохвимірною розміру. Електричний опір зразка, виготовленого на основі цього графіту в 2,8 раз більший за опір зразків з графітом АВГ. Але після ущільнення методом прокатки, опір знизився приблизно на 30%. Припускалось, що з використанням фарботерки можна було

змінити об'ємну форму часточок спученого графіту на пласку. Встановлено, що після трьохразової прокатки спиртової суспензії спученого графіту часточки стали більш пласкими. Однак при цьому вони почали жолобитися, набуваючи трьохвимірної форми (рис. 4б).



**Рис. 4.** Терморозширений графіт після диспергування:  
а) ультразвуком; б) фарботеркою.

Більш перспективним методом диспергування спученого графіту з метою отримання дрібнодисперсних часточок являється, на наш погляд, метод дискового диспергування.

### **Висновки**

1. Поверхнева електропровідність композитних полімерних покриттів залежить від морфології часточок використовуваного в них графіту. Електропровідність, як правило, підвищується із збільшенням розмірів часточок.

2. Перевагу слід віддавати двохвимірним часточкам графіту, які краще орієнтуються в процесі нанесення покриттів.

### **Література**

- [1] Ю.А. Михайлин. Специальные полимерные композиционные материалы. Санкт-Петербург: НОТ. 2009. 664 с.
- [2] Г.В. Кирик, В.Н. Радзиевский, А.Д. Стадник. Новые композиционные материалы: монография. Сумы: Университетская книга. 2011. 310 с.
- [3] Е. С. Белоусова, Мохамед Абдулсалам Муфтах Абулкасем, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько. Электромагнитные экраны на основе

наноструктурированных углеродосодержащих материалов Минск, «Бестпринт» 2018, 317 с.

[4] Г.П. Жуков, С.Г. Жуков. Защита от электромагнитного излучения: монография. - Тольятти. 2010. 128 с.

[5] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М., “Мир”. 1965. –256 с.

[6] Можливості використання вітчизняного природного графіту для виготовлення літій-іонних акумуляторів / О.В.Дендура, О.В.Черниш, В.Г.Хоменко, В.З.Барсуков // Вісник КНУТД. – 2018. – С.11.

[7] Барсуков В. З., Сенік І.В., Хоменко В.Г., Савченко Б.М., Крюкова О.А. Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від ЕМВ та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстраті. Патент України на винахід, №117949, 2018.

[8] О.І. Стельмах Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007, – Т 8, №2 – С. 408-413.

# INFLUENCE OF Cu OXIDES AND PEDOT ON THE PHOTOACTIVITY OF NANOPOROUS TiO<sub>2</sub>

Palowska R., Sołtys-Mróz M., Kapusta-Kołodziej J., Sulka G.D., Brzózka A.

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University*

*Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland; renata.palowska@doctoral.uj.edu.pl*

Known for its low toxicity, good photostability and high photoelectrochemical activity under UV illumination, (nanostructured) titanium dioxide is a popular material for solar cells, electrochromic devices, sensors, and various photocatalytic applications. One of the limitations regarding the use of TiO<sub>2</sub> in this area is the fact that its photoactivity under visible light illumination is very low, due to a wide band-gap. This, combined with the low percentage of UV irradiation in the light that reaches Earth, motivated scientists to search for ways of widening or moving the photoactivity window of TiO<sub>2</sub> towards visible light. Some of the ways of doing that include ion doping, sensitization with organic molecules, or creating heterojunctions with other semiconductors with smaller band-gaps [1,2]. This report describes how the addition of PEDOT (poly(3,4-diethylene-1,4-dioxythiophene)) and copper oxides (Cu<sub>2</sub>O, CuO) can influence the photoactivity of nanoporous TiO<sub>2</sub> layers. The aforementioned compounds were chosen due to their beneficial properties; PEDOT is highly conductive and stable in its oxidized form and nanoporous TiO<sub>2</sub> can be easily modified by it via electropolymerization. Conversely, copper oxides can decrease electron-hole recombination, which in turn improves photocurrents. Nanoporous TiO<sub>2</sub> was synthesised in a two-step anodization process followed by annealing and electrochemical reduction. Chosen modifications were then introduced to the oxide: Cu<sub>x</sub>O was obtained by sputtering of metallic copper and its electrochemical oxidation in NaOH solution, PEDOT by electropolymerisation from an aqueous solution containing the monomer (EDOT).

The morphology of obtained materials – TiO<sub>2</sub>@PEDOT and TiO<sub>2</sub>@Cu<sub>x</sub>O (x = 1, 2) composites – was analysed using scanning electron microscopy (SEM), their chemical composition by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), and their photoelectrochemical properties by measuring photocurrents under sequential irradiation with light of various wavelengths. Both PEDOT and Cu<sub>x</sub>O (x = 1, 2) were successfully used as modifiers of nanoporous TiO<sub>2</sub> layers, which was confirmed by analyses of morphology and composition of obtained materials. During photoelectrochemical testing, both types of composites showed the highest activity at 350 nm wavelength, but their response in the UV range was improved in comparison to non-modified TiO<sub>2</sub>. Additionally, an improvement in generated photocurrent was observed under VIS illumination (400-500 nm).

## References

- [1] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, Chem. Rev. 114 (2014) 9385–9454
- [2] H. Li, J. Zhou, B. Feng, J. Porous Mater. 24 (2017) 97–102

# THE OPTIMIZATION OF COATING MATERIAL FOR ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE (EMI) SHIELDING

Chernysh O.V., Zosimchuk O.M., Butenko O.O., Barsukov V.Z., Khomenko V.G.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovicha-Danchenko, 2, 01011*

The work is dedicated to improving the efficiency of coating materials for EMI shielding. Metals are good shielding materials, but electroconductive polymer materials become their competitors. Facilities of composites, that include graphite are investigated. The conducted experiments showed that surface electroconductivity increases in the composites with larger-sized particles and shielding efficiency increases as well. The try to add electroconductive materials (such as graphene or nanotubes) didn't show any result.

**Keywords:** graphite, soot, polimer composition, shield, electromagnetic interence.

## ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЕКРАНУЮЧИХ ПОКРИТТІВ

Черниш О.В., Зосімчук О.М., Бутенко О.О., Барсуков В.З., Хоменко В.Г.

*Київський національний університет технологій та дизайну,  
Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011*

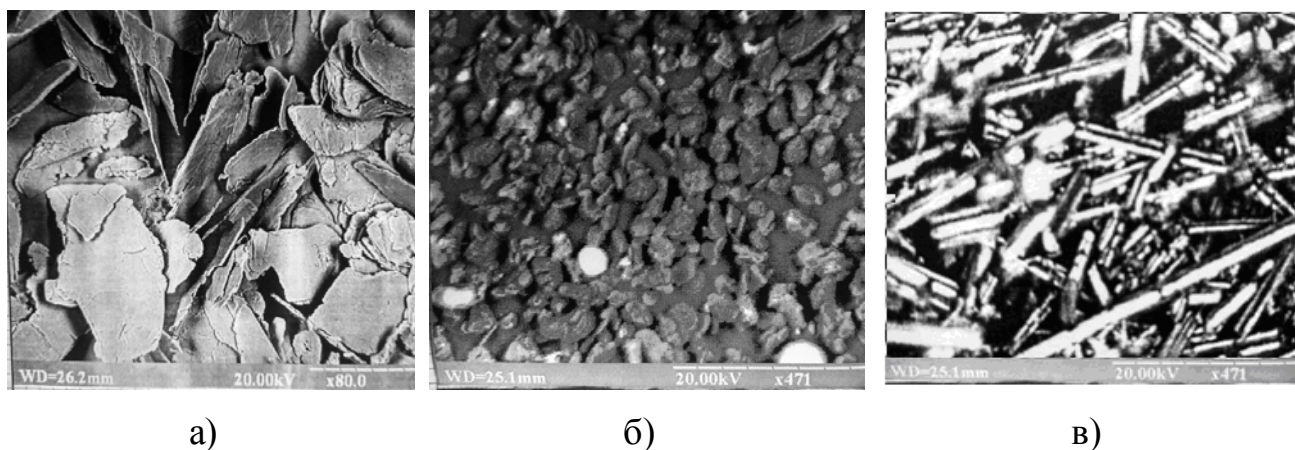
Динамічний розвиток електроніки збільшив рівень випромінювання у вигляді електромагнітних хвиль (EMX), які згубно впливають на навколишнє середовище. Не дивно, що останнім часом спостерігається інтенсивний розвиток захисних покриттів, що характеризуються екрануючими властивостями. В якості перших захисних екранів почали використовувати метали, що навіть при невеликій товщині здатні відбивати енергію електромагнітних хвиль.

Останнім часом на зміну металічним екранам з'являються зручніші й значно дешевші екрани на основі електропровідних полімерних композитів [1]. Найпростіший композит складається щонайменше з трьох компонентів: графіт, технічний вуглець (сажа) та полімерна матриця [2]. Теоретично графіт за

своїми електропровідними властивостями близький з металами. Враховуючи просторову анізотропію властивостей графітових частин, вони в композитах потребують використання електропровідних домішок, роль яких виконує сажа. Загальна електропровідність композиту залежить від природи всіх компонентів, але першочергово – від графіту. Оскільки технічний вуглець не володіє такою досконалою структурою як графіт, то його електропровідність відповідно менша і очевидно, що в композитах він не здатний замінити графіт.

На кафедрі електрохімічної енергетики та хімії розроблено і запатентовано електропровідний полімерний композит на основі графіту [3, 4], який успішно застосовується в якості екрануючого покриття електронної апаратури. Композит складається з дрібнодисперсного графіту (марки КГП-С-1, Заваллівського графітового комбінату), технічного вуглецю та полімерного зв'язуючого, в якості якого застосовується полівінілбутираль (ПВБ). Співвідношення вказаних компонентів 3:1:1.

Промислові марки природного графіту можуть суттєво відрізнитись розмірами і формою частинок (рис.1).



**Рис.1.** Форма часточок графіту (а– ГАК; б – КГП; в – DBX)

На відміну від природного графіту форма полідисперсних частинок штучного графіту DBX одновимірна. З серії промислових графітів для проведення експериментальних робіт було відібрано графіти різної морфології та виготовлено зразки полімерних композитів. На основі них для визначення

електропровідності графітів було виготовлено покриття у співвідношенні графіт – зв’язуюче 1:1.

Поверхнева електропровідність покриття на основі різних промислових марок графіту наведена в таблиці 1.

**Таблиця 1.** Електропровідність композитів на основі різних графітів

Графіт	КГП	АВГ	ЕУЗМ	ГАК
Електропровідність, См·см <sup>-1</sup>	4,50·10 <sup>-4</sup>	3,35·10 <sup>-3</sup>	1,25·10 <sup>-2</sup>	2,00·10 <sup>-2</sup>
Розмір частинок, мкм	8,5	9,8	28	132

Як видно з таблиці, зі збільшенням розмірів частин поверхнева електропровідність композитів підвищується. Такі зміни можна пояснити зменшенням контактного опору між частинками графіту і зростанням ступеню орієнтації крупних частинок в процесі нанесення покриття на тверду поверхню. В роботі виготовлена серія зразків покриття та визначена ефективність їх екранування (табл. 2)

**Таблиця 2.** Ефективність екранування ЕМВ композиту

Екранування, дВ	Композит з маркою графіту*				
	КГП	АВГ	ЕУЗ-М	ГАК	ГЛ
	-22,4	-23,3	-25,6	-34	-27,5

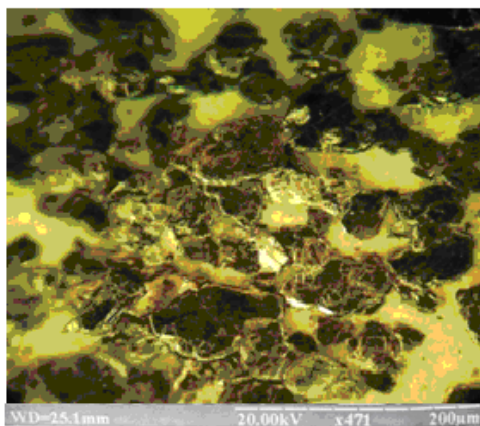
\*Композиційний склад: 20% технічний вуглець; 60% графіт; 20% полімерне зв’язуюче.

Отримані експериментальні результати дають підставу вважати, що ефективність екранування має прямий зв’язок з поверхневою електропровідністю композиту, що вірогідно свідчить про відбиваючу здатність таких екранів. Композит на основі графіту ГАК має найбільший коефіцієнт екранування. Графіт ГАК відноситься до високочистих марок графіту (зольність близько 0,5%). При широкому використанні покриттів може виникнути питання зниження вартості покриття. Експериментальний зразок на



базі недорогого літєвого графіту ГЛ (зольність 13%) з середнім розміром частинок 123мкм ослабив енергію ЕМВ до -27,5 дБ.

Можна зазначити, що зі збільшенням розмірів частинок композиційних матеріалів поверхня покриття стає більш рельєфною. Вірогідно, що рельєф обумовлюється нещільною упаковкою часточок великих розмірів. Щоб оцінити характер такої упаковки, було виготовлено зразок з 60% графіту ГАК та 40% зв'язуючого без сажі (рис.2)



**Рис.2.** Структура покриття з графітом ГАК без застосування сажі

Відповідно до Рис. 2, не лише розмір частин, а й випаровування розчинника із зв'язуючого сприяє формуванню рельєфу поверхні. З метою збільшення електропровідності було зроблено спробу заповнити композит окрім сажі дрібнодисперсним графітом. Було виготовлено та досліджено зразки, у яких графіт ГАК був частково заміщений на графіт з меншим розміром часточок. Результати дослідження наведені в таблиці 3.

**Таблиця 3.** Властивості покриттів на основі графіту ГАК та його суміші з іншими зразками

Композит	60* ГАК	55 ГАК+ 5 АВГ	50 ГАК+ 10 АВГ	50 ГАК+ 10 DBX
Електропро- відність, См·см <sup>-1</sup>	0,33	0,31	0,28	0,22
Ефективність, дВ	34	31,9	26,2	25,8

\* - цифри відображають вміст графіту в масових відсотках, решта – сажа та полімерне зв'язуюче у співвідношенні 1:1.

Відповідно до наведених в таблиці результатів можна стверджувати, що поверхнева електропровідність та ефективність екранування покриттів знижуються при частковій заміні графіту ГАК в композиті. На наш погляд, додавання більш дрібних частинок у крупнодисперсний двомірний графіт погіршує орієнтацію його частинок. Частковим підтвердженням можуть бути результати проведеного додатково експерименту: часткова заміна графіту КГП на графіт DBX (20%) підвищила електропровідність запатентованого зразка на 26%, а ефективність зросла до 25,4 дБ.

З метою підвищення ефективності екранування були виготовлені покриття з різним вмістом графіту ГАК. Значення поверхневої електропровідності наведені в таблиці 4.

**Таблиця 4.** Зміна електропровідності композитів від вмісту графіту ГАК

Вміст ГАК, %	60	50	40	30
Електропровідність, См·см <sup>-1</sup>	0,33	0,50	0,14	0,06

Підвищення ефективності екранування спостерігається при диспергуванні графіту ГАК за допомогою ультразвуку. На наш погляд, це відбувається завдяки частковому розщепленню графіту по міжграфеновим шарам. Це призводить до збільшення загальної питомої поверхні графіту. Зразки з диспергованим графітом зменшували рівень електромагнітного випромінювання до -36 дБ.

#### **Висновок.**

В роботі встановлено, що заміна дрібнодисперсного графіту на зразки з більшими двомірними частинками дозволяє збільшити на 20-30 %-ефективність екрануючих покриттів.

## Література

[1] Е.С. Белоусова, Мохамед Абдулсалам Муфтах Абулкасем, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько Электромагнитные экраны на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов Минск, "Бестпринт" 2018, 317 с.

[2] Р.К. Абасов Применения углеродных материалов в экранировании электромагнитных полей//Политехнический молодежный журнал (МГТУ им Н.Э.Баумана) 2016, №5, с. 1-7

[3] Патент України на корисну модель "Композиційний матеріал для захисту від електромагнітного випромінювання", №114444, поданий 02.09.2016, опублікований 10.03.2017, Бюл. №5

[4] Патент на винахід "Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від електромагнітного випромінювання та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстаті", №117949, поданий 02.09.2016, опублікований 25.10.2018, Бюл. №20

# **ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYAMINOTHIAZOLE ON SEMICONDUCTIVE ELECTRODES**

Dubenska L.V., Aksimentyeva O.I., Horbenko Yu.Yu.

*Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Chemistry, Department of Physical and Colloid Chemistry*

Conductive polymers, since their discovery in 1970s, caused a revolution in various fields of science, due to their electronic properties and potential applications. They are already used as ion sensors, biosensors, electrochromic devices, electrochemical batteries and corrosion inhibitors [1-5].

Conducting polymers are one of the most interesting classes of low-dimensions (1D) materials. In contrast to conventional semiconductors the charge transport in these systems is realized by nonlinear topological excitations created in polymer chains as a result of Peierls instability, namely - solitons in trans-polyacetylene, polarons and bipolarons in conjugated polyarenes – poly-*para*-phenylene, polyaniline [6, 7] and others. These polymers exhibit a semiconductor property; the reason to that is the existence of the conjugated  $\pi$ -electron bonds. Conjugation of electron system of neighboring elementary link lead to charge delocalization along the polymer chain and possibility of charge transport both in one dimension, and in the three dimensions over the interchain transitions.

The presence of a conjugated system of  $\pi$ -electron bonds and aromatic fragments determines the optical absorption of conjugated polymer systems in the visible part of the spectrum, as well as near UV and IR regions of the spectrum. These properties can be used to create functional devices for various purposes, such as optical sensors, light valves, color indicators [8-10]. Recently, there is a growing interest in polymeric materials as active components of display coatings, light emitting diodes, recording and information storage systems. Both linear and nonlinear optical properties of polymers, their ability to change the spectrum under

the action of external factors (electrochromic, thermochromic, photochromic), radiation under the action of an electromagnetic field, the presence of photocurrent are important [11-16].

Electrically conductive polymers are easily reduced by *n*-doping or oxidation by *p*-doping. The polymer matrix itself can act as both a donor and an electron acceptor. External physical and chemical factors - temperature, radiation, electric or magnetic field, adsorption of gases, solvents or ions change the electronic properties of conjugated polymer systems - the energy of the band gap, the concentration of charge carriers and their mobility [6, 9].

Family of conducting polymers is very widely and includes different classes of polyconjugated compounds – polyacetylene and its derivatives, polyanilines, polythiophenes, polypyrroles, polyphenylene and polyphenylenevinylene, polyethylenedioxythiophenes etc. [6-10]. However, the conducting polymers with heteroatoms in the aromatic rings and in the link of conjugation are studied unsatisfactorily. One of such polymers is poly(2-aminothiazole) that contained sulfur and nitrogen atom in pentacyclic fragment connecting via amino group [17-20].

Poly(2-aminothiazole) (PAT) is an electrically conductive conjugated polymer that exhibits a range of interesting properties. Materials based on poly(2-aminothiazole) adsorb heavy metal ions from aqueous and organic medium. Bıyıkoğlu M. and Çiftçi H. developed a method of selective adsorption of Ag(I) ions from wastewaters using poly(2-aminothiazole) [1]. Selective concentration or even determination of one of the ions in the presence of others is possible using poly(2-aminothiazole). Regina M. Takeuchi and André L. Santos reported about new chemically modified solid paraffin-based carbon paste electrode that was developed using 2-aminothiazole organofunctionalized silica for Cu<sup>2+</sup> determination in commercial ethanol fuel samples. Interference effects of other ions decreased in that order Ni > Zn > Cd > Pb > Fe, but they did not limit the usage of the method [21]. One more example is determination of Ag(I) with PAT-Pt electrode in the range of 2.8·10<sup>-7</sup> – 20.4·10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> Ag(I) concentrations [22]. Ni(II), Co(II) and Al(III) ions did not interfere in the

Ag(I) determination, however Cu(II) had significant effect. In addition, 2-aminothiazole is biologically active compound with antimicrobial, antitumor properties. According to Shiv Jee Kashyap [23] thiazole ring is a part of the active substances of many drugs. Some 2-aminothiazole derivatives have anticorrosion properties [4] that can be present in poly(2-aminothiazole) too. High biological activity of aminothiazole which contains in its structure heteroatoms of nitrogen and sulfur and is able to form complexes with ferric ions, making it a potential candidate for modeling the behavior of magnetic centers in metalloprotein [17, 18]. However, despite the prospects of applications of PAT the number of publications on its synthesis and usage of the polymer itself is limited.

Synthesis of poly(2-aminothiazole) can be carried out by two methods: chemical synthesis and electrochemical. Chemical synthesis is mostly carried out in organic solvents with various oxidants as initiators of reaction [24-25]. Polyaminothiazole with specific volume conductivity near  $3 \times 10^{-4}$  Sm/cm was synthesized by the oxidative polymerization of aminothiazole in the organic solvents under action of ferrum (III) chloride [19]. Xia Wang and Hua Zou in their works conduct synthesis in aqueous solution with three different oxidants:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The results suggested that the monomer higher yields were achieved when  $\text{CuCl}_2$  was used as the oxidant [24]. Also they have studied 2-aminothiazole polymerization in nitromethane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) using  $\text{FeCl}_3$  as an oxidant [26]. There are works that report about polymerization in 1,4-dioxane with benzoyl peroxide as initiator [27]. Chemical synthesis allows to obtain a great amount of polymer, even for industrial purposes. Several strategies were reported for the nanostructured conducting polymers synthesis, including template-free, template-based and physical approaches, for example, electrospinning [3].

Electrochemical polymerization is a simple method to produce thin polymer films on different surfaces (directly on the electrode surface). This method enables to influence the resulting polymer properties by reaction conditions [8, 9]. Moreover, electrochemical synthesis technique allows obtaining a simultaneously doped conductive polymer, the deposition of insoluble polymers and easy electrochemical

control of the film thickness [9]. Anodic synthesis conditions are found that provide the polyaminothiazole conducting film synthesis on platinum and tin dioxide electrodes in organic solvents [20]. IR and electron spectroscopy studies show that the polymer synthesized on the electrode surface contains fragments of  $\pi$ -conjugated bonds that provide optical absorption in the visible region and electrochemical activity of the film.

Electrochemical synthesis can be conducted in three different regimes: galvanostatic, when current is constant, potentiostatic, when potential is constant, voltammetry, when potential is function of time. Cyclic voltammetry allows to study processes that take place on electrode surface during the polymerization.

Transparent conductive layers are required to fabricate highly efficient elements of optoelectronic devices using organic semiconductors (conjugated polymers). Currently, the so-called "conductive glass" is widely used - glass plates with a layer of  $\text{SnO}_2$  oxide applied on them [28, 29]. The most common are also transparent conductive layers for flat panel displays, electroluminescent and electrochromic displays, OPV and OLED - these are thin films of indium-tin oxide [29]. Particularly interesting (for creating optical sensors) is deposition active films on the optically transparent electrodes, for example,  $\text{SnO}_2$  electrode. The main achievement in the manufacture and application of transparent semiconductor electrodes is the combination of high transparency in the visible part of the spectrum with sufficient conductivity

Therefore, the aim of our research is to find optimal ways of electrochemical synthesis of poly(2-aminothiazole) by cyclic potential scanning or voltammetry (CVA) on different electrodes, especially transparent ones, and to study properties of the obtained films.

## **Experimental**

### **Materials**

2-aminothiazole (CAS-number: 96-50-4;  $M=100.14$  g/mol; UOSlab,) – light yellow crystals; soluble in water (100 g / l at 20°C), alcohols, diethyl ether.

Electrolytes - sulfuric acid (fixanal), ammonium oxalate monohydrate ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , >98%), lithium perchlorate  $\text{LiClO}_4$  (Aldrich).

Solutions were prepared either with distilled water or with acetonitrile as organic solvent.

Electrochemical cell consisted of a three-electrode system: as a model working electrode platinum sheet ( $S = 2 \text{ cm}^2$ ) was used, also optical transparent electrode covered with conductive  $\text{SnO}_2$  layer was used ( $S = 2 \text{ cm}^2$ ); as a reference electrode – saturated  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; as a counter electrode – platinum mesh. Electrochemical measurements were performed using a potentiostat MTechPGP-550M with special software connected to a PC. All results were recorded on the monitor screen and processed by Origin 6. Synthesis was conducted at a sweep rate 20 mV/s in potential range from -0,2 V to 1,5 V in aqueous solution and in potential range from -0,2 V to 2,5 V in organic solvent. Thin films of PAT were obtained from 0,1 M aqueous monomer solution at the presence of 0,3M ammonium oxalate or 0,5 M sulfuric acid as electrolytes or from 0,1 M monomer solution at the presence of 0,1 M lithium perchlorate in acetonitrile.

In order to get information about electrochemical activity of PAT films, cyclic voltammograms at different sweep rates at the presence of 0,3M ammonium oxalate, 0,5 M sulfuric acid or 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  (acetonitrile solution) as electrolytes were obtained.

To study optical properties of PAT, spectral measurements were carried out on photocolormeter KFK-3 in the range of wavelength 310-990 nm.

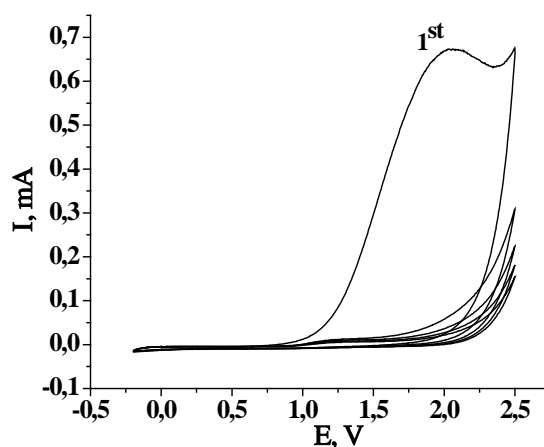
Doping was carried out as follows:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  as a dopant, electrode surface with PAT film on it was soaked for 20 min at 0,005 M solution of dopant, further it was pulled out, washed with distilled water and used for investigation.

## **Results and discussion**

During the polymerization in the organic solvent thin light-yellow film of PAT was formed on the surface of  $\text{SnO}_2$  transparent electrode. According to multiple cyclic voltammogram (Fig.1) electrooxidation of monomer occurred during first potential sweep at the peak potential  $E = 2,0 \text{ V}$  (versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  reference). Later this



peak disappeared due to the film formation on the electrode surface and further oxidation takes place on the surface of formed electroactive film at  $E = 1,2$  V.



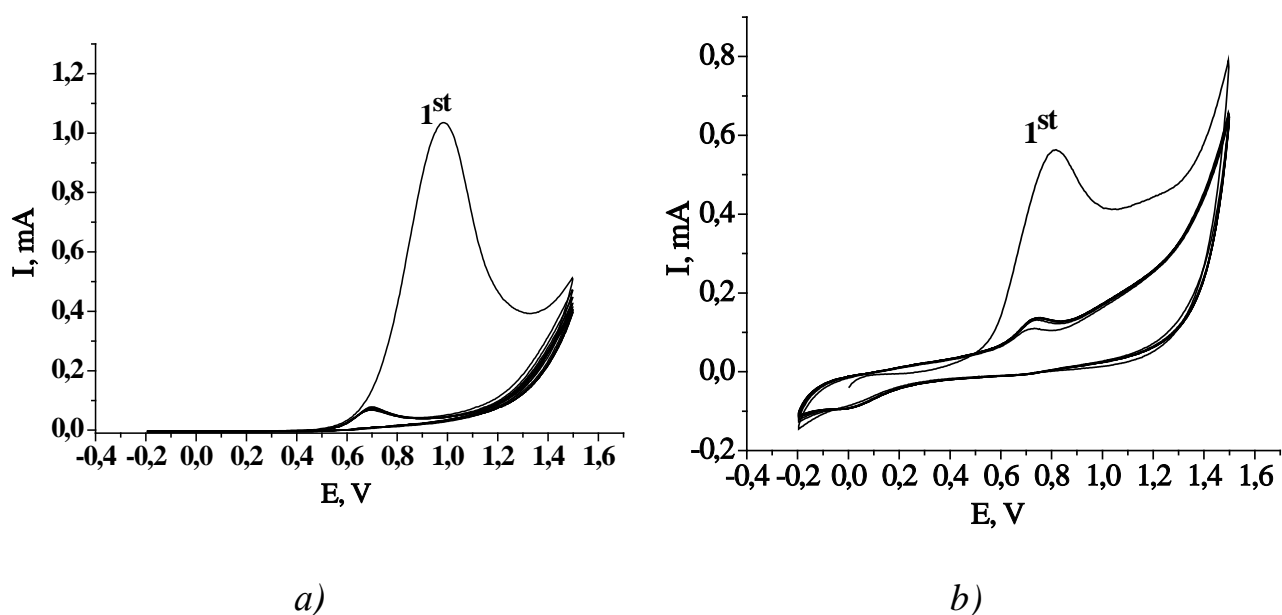
**Fig. 1.** CVA obtained in the electrochemical polymerization process from 0,1 M acetonitrile solution of monomer at the presence of 0,1 M lithium perchlorate on  $\text{SnO}_2$  electrode.

Behavior of 2-AT polymerization from aqueous solution at the presence of 0,3M ammonium oxalate as electrolyte is slightly different. As can be seen from multiple cyclic voltammograms (Fig.2) peak potentials shift to the left comparatively with those from acetonitrile. Electrooxidation of monomer on the optical transparent electrode covered with conductive  $\text{SnO}_2$  layer occurred the peak potential  $E = 1,0$  V (versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  reference) (Fig.2a), while on the platinum sheet (Fig.2b) it shifts more to the  $E = 0,8$  V. Oxidation of 2-aminothiazole was more active on platinum sheet in sulfuric acid medium that can be seen from higher current value during the first potential sweep (Table 1).

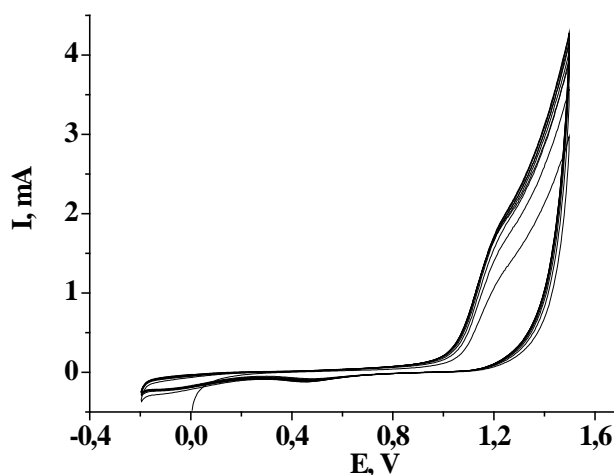
**Table 1.** Oxidative potential of 2-AT at the different conditions

Material of electrode	Solvent	Electrolyte	Oxidative potential, V	Peak current, $\text{mA}/\text{cm}^2$
$\text{SnO}_2$	Acetonitrile	0,1 M $\text{LiClO}_4$	2,0	0,34
$\text{SnO}_2$	Water	0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,0	0,54
Pt	Water	0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,8	0,27
Pt	Water	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2	0,85

Like from the organic solvent peak disappeared after the first cycle and further oxidation occurred at  $E = 0,7 \text{ V}$  (at both electrodes). This new peak corresponds to the formed electroactive film on the electrode surface. The potential value did not change in subsequent cycles on both electrodes and from both solvents, while peak current slightly changed to the bigger values with every cycle, that means that film was slowly growing. As a result light yellow film was formed on the electrode surface as well. At the presence of sulfuric acid as electrolyte polymerization from aqueous solution happen only on Pt electrode at  $E = 1,2 \text{ V}$  (Fig.3).

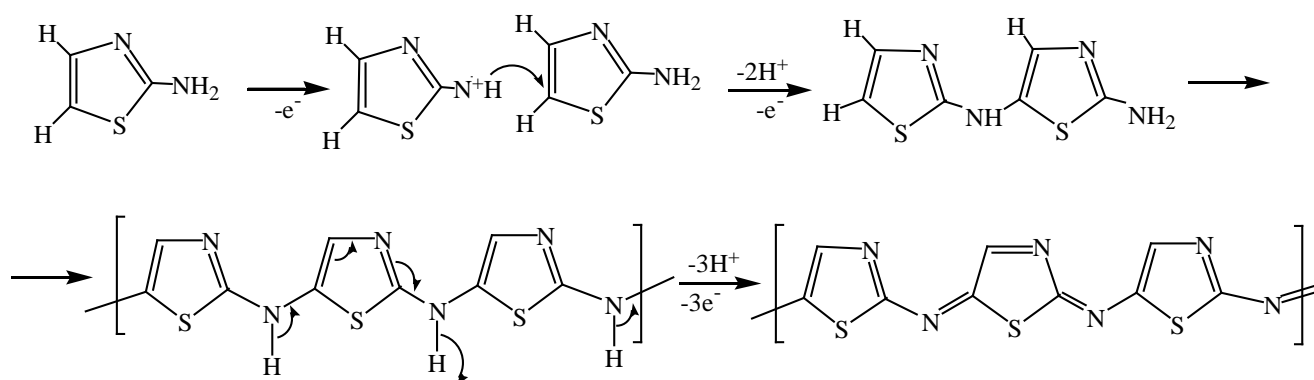


**Fig. 2.** CVA obtained in the electrochemical polymerization process from 0,1 M aqueous solution of monomer at the presence of 0,3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  on  $\text{SnO}_2$  electrode (a) and on platinum sheet (b).



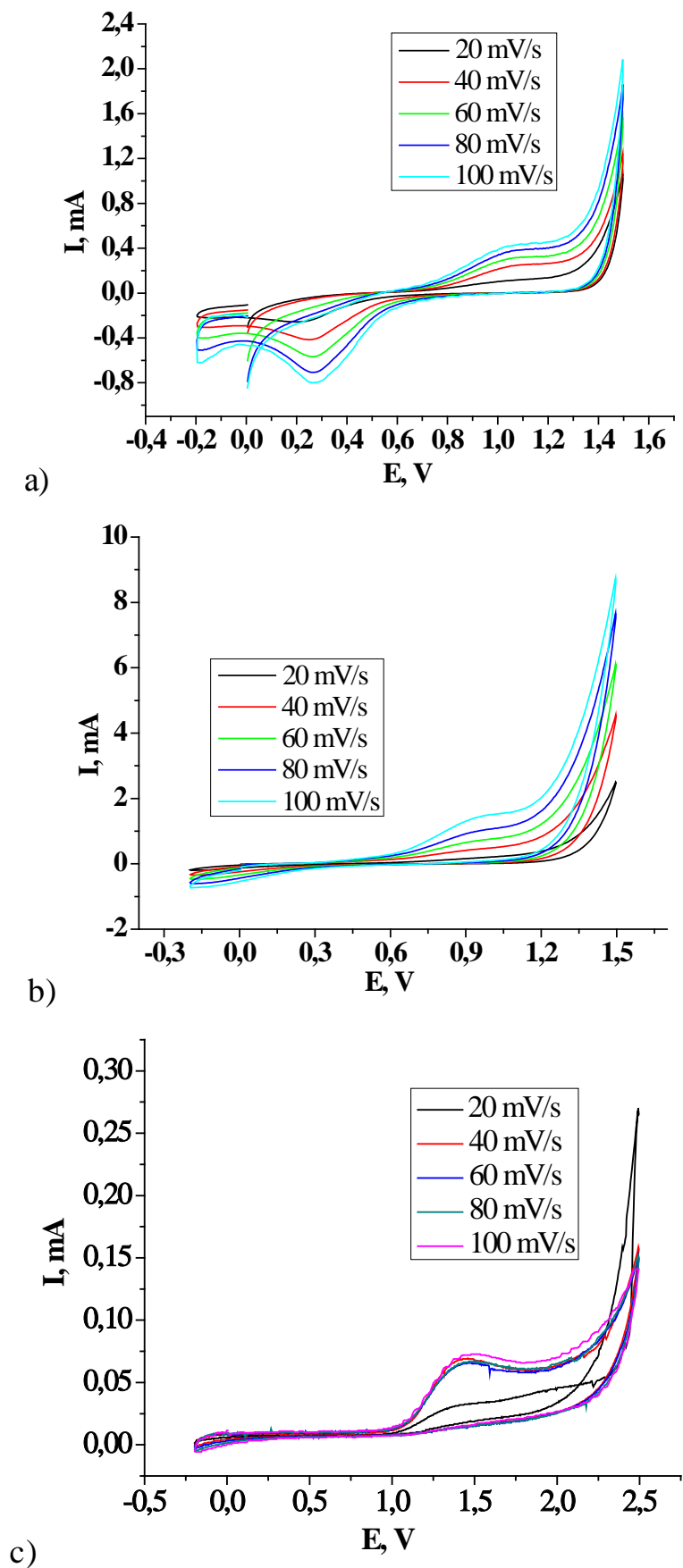
**Fig. 3.** CVA obtained in the electrochemical polymerization process from 0,1 M aqueous solution of monomer at the presence of 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on Pt electrode.

The look of multiple cyclic voltammograms can be explained by suggested in the literature [30] mechanism of polymerization (Fig.4). In the first stage, that corresponds to the first cycle, as a result of monomer oxidation the formation of cation-radical on amino group takes place. In the following stages, that correspond to following cycles, the growth of polymer film begins because of the recombination of radicals with simultaneous deprotonation. After that rearrangement with one more deprotonation occurs.



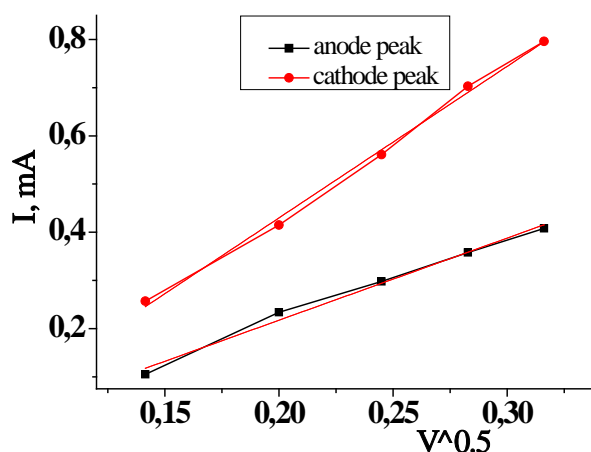
**Fig. 4.** Mechanism of electrooxidation and oxidative coupling of 2-aminothiazole

Films of PAT obtained from both solvents show electrochemical activity as in cyclic voltammograms in the present of different electrolytes peaks occur. Dependence between the peak current and the scan rate was studied at the presence of 0,1 M  $LiClO_4$  in acetonitrile solution for the film obtained from organic solvent on transparent electrode and at the presence of 0,5M sulfuric acid or 0,3 ammonium oxalate in aqueous solution for the film obtained on platinum electrode. The peak current does not depend on scan rate in organic solvent on transparent electrode while it increased with increasing of scan rate in both cases in aqueous solution. (Fig.5). The electrolyte nature can significantly affect electrochemical activity. As can be seen from cyclic voltammograms one more zone of electrochemical activity at  $E = 0,25$  V appears (Fig.5a) at the presence of sulfuric acid. Sulfuric acid as a strong acid acts as a dopant for PAT film, that leads to intensifying of electrochemical activity and film conductivity.



**Fig. 5.** CV of PAT films at different scan rates at the presence of *a)* 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aqueous solution, *b)* 0,3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , aqueous solution (platinum sheet), *c)* 0,1 M  $\text{LiClO}_4$ , acetonitrile solution (transparent electrode)

For the film in the acetonitrile medium, where current values did not change with increasing of the scan rate, electrochemical processes probably can be limited by slow kinetics stage [31, 32]. Linear dependence between the peak current and the scan rate at 0.5 degree was obtained at the presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. This can be explained by diffusion limitation of electrochemical processes in PAT film (Fig.6).



**Fig. 6.** Dependence between the peak current and the scan rate at 0.5 degree at 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(anode and cathode peaks)

This allows to apply the model of semi-infinite diffusion and Randles - Shevchik equation (1) to determine effective coefficients of charge diffusion in polymer film [8].

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} S D_{ef}^{1/2} \nu^{1/2} C^* \quad (1)$$

Equation for calculating the concentration of active centers

$$C^* = Q/nFSl, \quad (2)$$

(where  $n$  is the number of electrons involved in the redox process,  $S$  is the area of the film (cm<sup>2</sup>),  $C^*$  is the concentration of active centers in the film (mol/cm<sup>3</sup>),  $Q$  is the total charge calculated by integrating the anode or cathode part of the CV curve obtained at a slow scan speed,  $l$  is the film thickness (cm),  $F$  is the Faraday constant, C).

To determine the concentration of active centers in the PAT film, graphical integration of CVA curves was performed using the mathematical program Origin6.0. To calculate the concentration of active centers, the anode and cathode branches of the CVA curve, obtained at  $\nu = 20$  mV/s, were used, under conditions when the largest number of redox centers of the polymer layer have time to oxidize or reduce.

As can be seen from the values of the diffusion coefficients, the rate of electronic transfer is higher for the anode process at the presence of both electrolytes, as confirmed by the higher diffusion coefficient (Table 2).

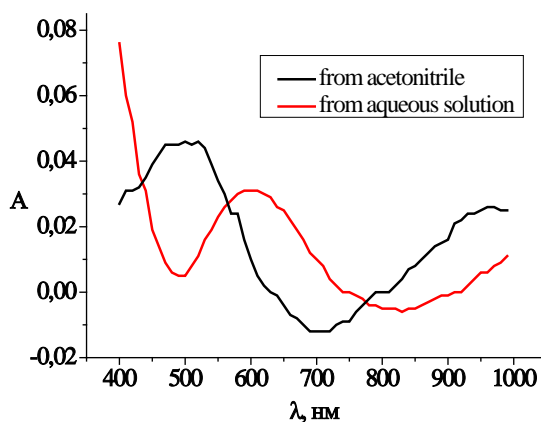
**Table 2.** Electrochemical activity of PAT films

Medium	Process	E, V	$C^* \cdot 10^4$ , mol/cm <sup>3</sup>	$D_{ef}$ , cm <sup>2</sup> /sec
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cathodic	0,25	2,47	$5,6 \cdot 10^{-10}$
	Anodic	1,03	2,69	$1,37 \cdot 10^{-8}$
0,3 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Anodic	0,93	7,32	$2,03 \cdot 10^{-8}$

To interpret the optical absorption spectra, it is necessary to have data on the electronic structure and type of charge carriers. The transitions of electrons from the valence band to the conduction band cause the formation of holes in the valence band, and the motion of electrons in turn causes a curvature in the polymer matrix that accompanies the motion of the electron. The electron and the polarizing field it forms are called polarons. When another electron appears in the polymer matrix, it forms bipolaron due to dimerization paired with polaron [6]. The presence of polaron and bipolar direction depends on the level of doping of the conjugated polymer.

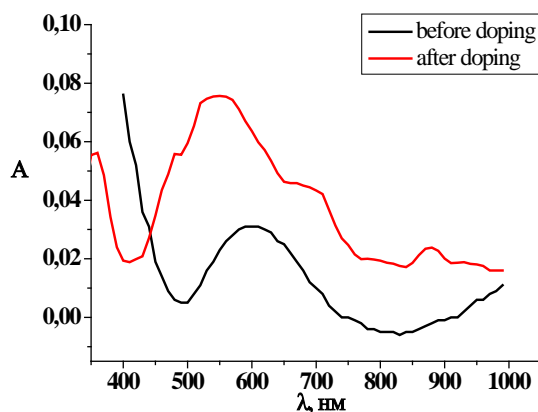
The optical spectra of PAT films obtained from both solvents are slightly different, however characteristic of conjugate polymer systems (Fig. 7). For example, the absorption inherent in such systems within wavelengths of 400 -500 nm, which extends into the UV range, and is associated with ( $\pi$ - $\pi^*$ ) electronic transition of aromatic structures in the conjugate system. The intense band of the film obtained in aqueous solution with a maximum at 600 nm, characteristic of the electronic

transition ( $n-\pi^*$  in imino-quinoid structures) of polyaminoaromatic compounds. Absorption in the range of 850-900 nm, extending to the near IR region, corresponds to absorption of delocalized charge carriers in the film of PAT [33].



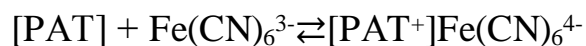
**Fig. 7.** Absorption spectrum of PAT films obtained from different solvents

Doping of conjugated polymers can lead to useful outcome, for example, such as changes in electroactivity or spectrum characteristics [34]. Potassium ferricyanide  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  is a dopant that attracts a lot of attention as is used in many amperometric biosensors as an agent for electron transfer. As was investigated complex compound  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  has significant effect on optical characteristics of thin films obtained from aqueous solution. After doping a hypsochromic shift of the central band is observed by almost 50 nm (from 600 to 550 nm) and intensity of this band increases considerably. Also new bands at approximately 680 nm and 890 nm appear that can be associated with the formation of free charge carriers [33-35].



**Fig. 7.** Absorption spectrum of PAT film before and after doping with  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

Changes in spectrum are due to the course of redox processes. We can assume that dopant acts as oxidant mainly, considering the hypsochromic shift of the absorption maximum. As a result, part of neutral fragments of PAT turn into oxidized, while the iron ion changes degree of oxidation from +3 to +2:



Formation of PAT-Fe(CN)<sub>6</sub> complex can probably explain appearance of the absorption maximum at 870 nm as well as considerable hypsochromic shift of absorption maximums.

### **Conclusion**

The process of electrooxidation of 2-aminothiazole (2-AT) on Pt and semiconductor SnO<sub>2</sub> electrode in aqueous and organic medium were investigated by cyclic voltammetry method. It is found that oxidative potential of 2-AT monomer on SnO<sub>2</sub> electrode in organic solvent is near 2,0 V that significantly higher than in aqueous solutions (1,0 V). The process is accompanied by electroactive polymer film formation on the electrode surface. On the base of peak current dependences on sweep rate in 1/2 degree values of the effective diffusion coefficients (D<sub>ef</sub>) for charge transport were calculated. It is established that the rate of electron transfer in the PAT film is higher for the anode process in both oxalate and sulfuric acid electrolytes and is in the range D<sub>ef</sub> = (1,4-2)10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s. The optical absorption spectra of obtained films on the transparent SnO<sub>2</sub> electrodes are typical as for organic semiconductor and conjugated polymer systems. Doping of PAT film with complex K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] has significant effect on optical characteristics of thin films obtained from aqueous solution. Obtained results will be used in further study of properties and fields of application of poly(2-aminothiazole).

### **References**

- [1] M. Bıykođlu, H. Çiftçi, Adsorption of Ag(I) ions from waste waters using poly(2-aminothiazole): kinetic and isotherm studies // Polym. Bull. 77(2020), 6161–6174 pp. DOI doi.org/10.1007/s00289-019-03073-7
- [2] D. Runsewe, T. Betancourt, J. A. Irvin, Biomedical Application of Electroactive Polymers in Electrochemical Sensors: A Review // Materials. 12(16) (2019), 2629 DOI 10.3390/ma12162629



- [3] H. Zou, P.-F. Lv, X. Wang, D. Wu, D. Yu Electrospun poly(2-aminothiazole)/cellulose acetate fiber membrane for removing Hg(II) from water // *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*. 134 (2017), 44879. DOI: 10.1002/app.44879
- [4] S.S. Abd El Rehim, S.M. Sayyah, M.M. El-Deeb, S.M. Kamal, R.E. Azooz, Adsorption and corrosion inhibitive properties of P(2-aminobenzothiazole) on mild steel in hydrochloric acid media // *Int. J. Ind.Chem.* 7(2016), 39–52 pp. DOI 10.1007/s40090-015-0065-5
- [5] N. L. D. Filho, D. R. Do Carmo, A.H. Rosa, An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution // *Electrochimica Acta.* 52 (2006), 965-972 pp. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.06.033
- [6] A. J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Metals.* 123 (2002), 23– 42 pp.
- [7] V. N. Prigodin, A. J. Epstein, Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers // *Synth. Met.* 125(2002), 43–53 pp.
- [8] О. І. Аксіментьєва, Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів// Л. : Світ, 1998. – 153 с.
- [9] О. І. Aksimentyeva, Chapters 3, 4, 5, 6, 9, 13 / О. І. Aksimentyeva, О. І. Konopelnyk, Yu. Yu. Horbenko [et al.], eds.: О. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials.* – Toronto: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group 2017. – 571 p. – ISBN: 978-1-771883-42-9.
- [10] A. MacDiarmid “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers // *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001), 269–279 pp.
- [11] V. Nynaru, E. Jayamani, M. Srinivasulu, E. C. W. Han, M. K. B. Bakri, Short review on conductive polymer composites as functional materials // *Key Eng. Mater.* 796 (2019), 17–21 pp. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.796.17.
- [12] M. H. Naveen, N. G. Gurudatt, Y.-B. Shim, Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review // *Applied Materials Today* 9 (2017), 419–433 pp.
- [13] R. Song, Z. Wang, X. Zhou, L. Huang, L. Chi, Gas-sensing performance and operation mechanism of organic  $\pi$ -conjugated materials // *ChemPlusChem.* 84(9) (2019), 1222–1234 pp.
- [14] M. Yang, J. Xu, Q. J. Hu, Electrophotographic photoreceptor devices incorporating polyphenylacetylene sensitized by crystal violet // *Photochem. A.* 85(1995), 147–151 pp.
- [15] K. Qiu, I. Young, B. M. Woodburn, Y. Huang, A. C. Anselmo, Polymeric films for the encapsulation, storage, and tunable release of therapeutic microbes // *Adv. Healthc. Mater.* 9(6) (2020) doi:10.1002/adhm.201901643.
- [16] S. O. Hacioglu, H. Z. Kaya, Y. A. Udum, L. Toppare, Chapter 3: Conjugated polymers for electrochromic applications // *RSC Smart Materials.* 2019(33) (2019), 51–102 pp. doi:10.1039/9781788016667-00051.
- [17] Yu. Yu. Horbenko, O. I. Aksimentyeva, V. A. Shapovalov, ESR study of model magnetic centers in metalloproteins // *Nanobiophysics: fundamental and applied aspects: II Int. Conf.*”. 6–9 October 2011: Book of Abstracts. Kyiv, Ukraine, 2011. P. 48.

- [18] Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva. Electron paramagnetic resonance of the complexes of polyaminothiazole, doped by ferric chloride // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*. 56 Pt. 2 (2015), 333–338 pp.
- [19] R. Dubrovskii, E. I. Aksimentyeva, Oxidative polymerization of aminothiazole in the presence of ferric chloride // *TEKh*. 43(2) (2007), 91–95 pp.
- [20] R. A. Dubrovskii, E.I. Aksimentyeva. Anodic synthesis and properties of polyaminothiazole // *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(2) (2008), 234-237 pp. DOI: [10.1134/S1023193508020122](https://doi.org/10.1134/S1023193508020122)
- [21] R. M. Takeuchi, A. L. Santos, P. M. Padilha, N. R. Stradiotto, Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica // *Talanta*. 71(2007), 771-777 pp. DOI:10.1016/j.talanta.2006.05.035
- [22] H. Çiftçi, H. N. Testereci, Z. Öktem, Preconcentration and Electroanalysis of Silver at Pt Electrode Modified with Poly(2-Aminothiazole) // *Russian Journal of Electrochemistry*. 49 (2013), 1160–1164 pp DOI 10.1134/S1023193513010151
- [23] S. J. Kashyap, V. K. Garg, P. K. Sharma, N. Kumar, R. Dudhe, J. K. Gupta, Thiazoles: having diverse biological activities// *Med. Chem. Res*. 21(2012), 2123-2132 pp. DOI 10.1007/s00044-011-9685-2
- [24] P.-F. Lv, X. Wang, H. Zou, Chemical Synthesis and Characterization of Conducting Poly(2-Aminothiazole) // *Materials Science Forum*. 867(2016), 111-115 pp. DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.867.111
- [25] H. Çiftçi, H.N. Testereci, Z. Oktem, Ring opening polymerization of 2-aminothiazole with iron(III) chloride // *Polym. Bull*. 70(2013), 1895–1909 pp.
- [26] X. Wang, L. Wang, H. Zou, W. Qian, Y. Liao, Simple synthesis of conducting poly(2-aminothiazole) with high molecular weight // *Colloid Polym Sci*. 293(2015), 2027–2034 pp. DOI 10.1007/s00396-015-3565-0
- [27] M. Bıykoğlu, H. Çiftçi, Chemical synthesis and characterization of soluble conducting poly(2-aminothiazole) // *Polym. Bull*. 70(2013), 2843–2856 pp. DOI 10.1007/s00289-013-0992-2
- [28] W. Cao, J. Li, H. Chen, J. Xue, Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: A review// *J. Photonics Energy*. (2014), 4 p.
- [29] H. Hosono, Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application // *Thin Solid Films*. 515(2007), 6000 – 6014 pp.
- [30] R. Solmaz, G. Kardas, Electrochemical synthesis and characterization of poly-2-aminothiazole// *Progress in Organic Coatings*. 64(2009), 81–88 pp DOI 10.1016/j.porgcoat.2008.07.010.
- [31] D.K. Gosser. *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanism* // VCH Publisher, Inc.-N.Y., 1993. – 154 p.
- [32] M. Baser, H. Lund. *Organic Electrochemistry*. M.: Khimia, (1) 1988, 125–140pp.
- [33] O. V. Sverdlova, *Electronic Spectra in Organic Chemistry*. // Leningrad: Khinia. 1985 (in Russian)
- [34] G. Inzelt, *Conducting Polymers, a New Era in Electrochemistry*: Springer, 2012. 309 p.
- [35] N. Kirova, S. Brazovskii, Electronic interactions and excitons in conducting polymers // *Current Applied Physics*.. 4(5) (2004), 473-478 pp.

## **THE ROLE OF IRON IN COATING MATERIAL FOR ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE (EMI) SHIELDING**

Butenko O.O., Godunko A.A., Chernysh O.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z.,  
*Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, str. Nemirovicha-Danchenko, 2, 01011*

Currently, the problem of protection against EMI remains relevant. Attenuation EMI mainly carries out through reflection or absorption. For this are used polymeric materials with different fillers. In the work, it is shown that the simultaneous use of reflecting and absorbing materials is inexpedient. The conducted experiment showed, that to increase the efficiency of shielding coatings, the last one should contain not less than two layers that separate reflective and absorbing facilities. Enhancement of polymer shielding coatings was achieved by the effective use of different components and constructions.

## **РОЛЬ ЗАЛІЗА В ЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ**

Бутенко О.О., Годунко А.А., Черниш О.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З.,  
*Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011*

Проблема захисту людей і обладнання від шкідливого впливу ЕМВ, що збільшується із року в рік, залишається актуальною [1]. На зміну металічним екранам, успішно відбиваючих хвилі електромагнітної енергії, з'являються екрани на основі електропровідних композитних матеріалів, які будуть не лише відбивати, але й поглинати хвилі ЕМВ [2,3]. Метою збільшення поглинаючої дії електропровідного композиту, до нього іноді вводять додаткові поглинаючі компоненти [3-5]. Поглинання ЕМВ обчислюється за формулою:

$$K=8,7d\sqrt{\pi f\mu\sigma},$$

де  $d$  - товщина шару;

$f$  – частота ЕМВ;

$\sigma$  – електропровідність;

$\mu$  – магнітна проникність.

До поглинаючих матеріалів також відносять матеріали, до складу яких входить залізо (карбонільне залізо, магнетит, ферити).

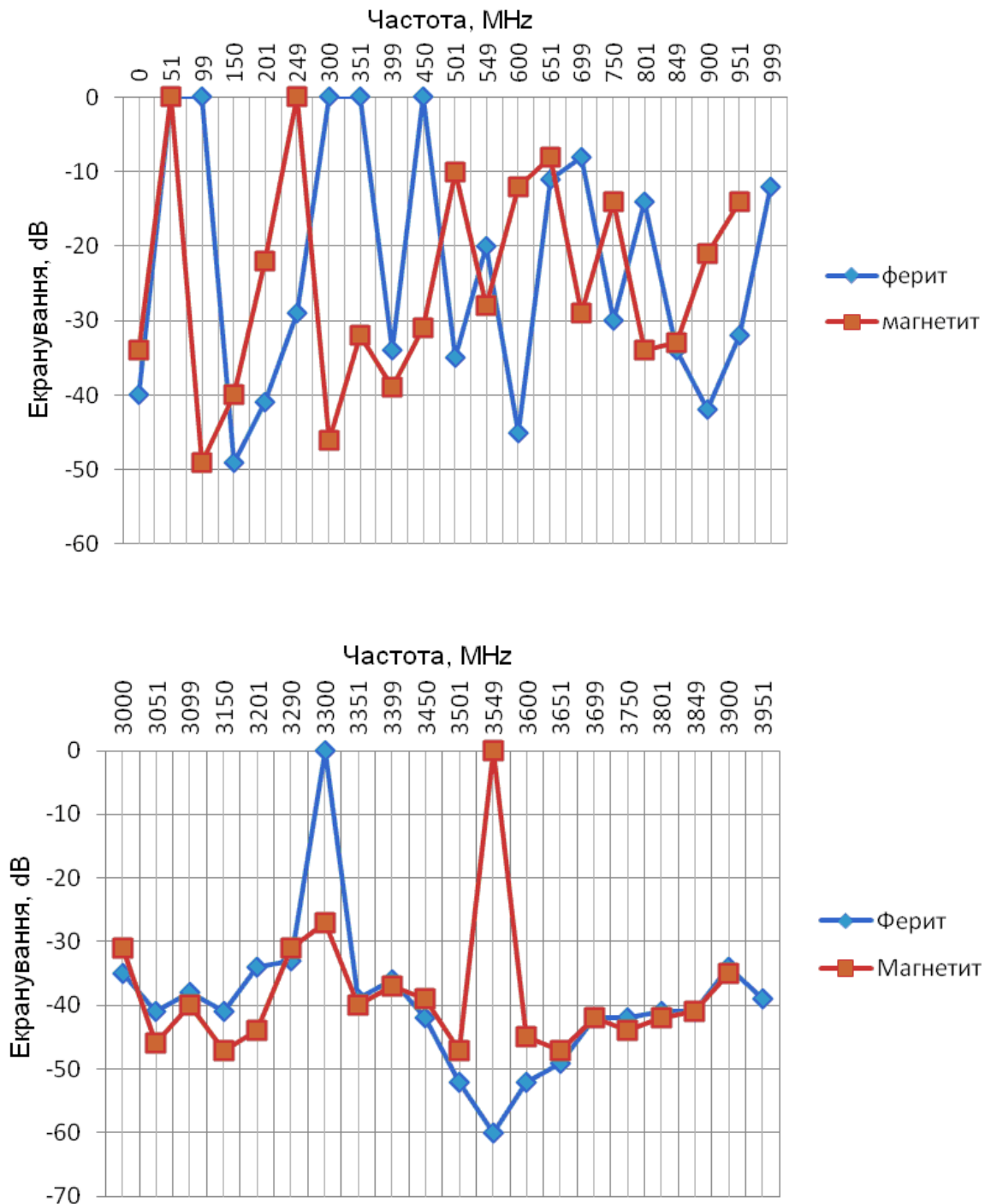
Карбонільне залізо має у складі 97% металічного заліза, 1,2% домішок вуглецю, до 0,9% домішок азоту та до 0,7% кисню. З карбонільного заліза виготовляють магнітодіелектрики, що в макрооб'ємах володіють високим електричним опором [6], а з тонких порошків карбонільного заліза - магнітом'які матеріали [7]. Вони намагнічуються до насичення і перемагнічуються навіть у відносно слабких магнітних полях. Властивість намагнічення обумовлена низькими значеннями магнітострикції. Це пов'язано з тим, що намагніченість відбувається в результаті зсуву доменів відносно одного і обертання вектора їх намагніченості. Ефективна магнітна проникність карбонільного заліза  $\mu=2,90$ .

До феритів відносяться магнітні матеріали, що є сумішшю оксидів металів та володіють феромагнетизмом. Загальна їх формула  $MeFe_2O_4$ , де Me – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg та ін. Ферити мають високі значення питомого електричного опору в поєднанні з досить високим значенням магнітної проникності [7,8]. Ефективність поглинання НВЧ випромінювання залежить не лише від складу фериту, а й від дисперсності його частинок [9]. Так, на частотах 0,5-1,5 Гц перевага віддається частинкам розмірами від 1,65 до 0,7 мм, а в діапазоні 2,5-12 Гц більш ефективно працюють частинки менших розмірів (близько 0,1 мм).

Магнетит являє собою суміш оксидів заліза FeO - 31% та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 69% з загальною хімічною формулою Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Володіє магнітними властивостями. Його магнітна проникність  $\mu=70$ . Макроскопічна феромагнітна частинка має доменну структуру. Процес перемагнічування відбувається так само шляхом зсуву доменів [7,8]. Для кожного феро- та феримагнетика існує критичний розмір, нижче якого його частини стають однодоменими. Критичний розмір

однодоменності магнетиту становить  $\geq 50$  нм. Зі зменшенням розмірів частинок магнетит може втрачати свої феромагнітні властивості.

Не існує універсального поглинаючого матеріалу, що поглинав би ЕМВ усього частотного діапазону. Були досліджені магнетит та ферит в частотному діапазоні до 4000 МГц (рис.1). Послаблення сигналу фіксувалось приладом SPECTRAN.



**Рис.1.** Спектр поглинання ЕМВ у різних частотних діапазонах

Результат показує, що хвилі різної довжини поглинаються матеріалом у різній мірі. Очевидно, що при виготовленні екранів слід використовувати суміш поглинаючих матеріалів.

У якості екрануючого покриття в електроніці успішно застосовується полімерний композит на основі графіту КГП [10,11]. Таке покриття послаблює енергію ЕМВ до -22 дВ. В роботі запропоновано підвищити ефективність екранування за рахунок введення в композит поглинаючих домішок. Однак, часткова заміна електропровідного графіту КГП на невелику кількість (від 5 до 20%) магнетиту чи наночастинок оксиду заліза збільшила ефективність покриття в проведеному експерименті від 10 до 30% за рахунок відбиття ЕМВ. При цьому, в усіх експериментах було зазначено, що введення таких домішок суттєво впливало на зменшення величини поверхневого опору покриття.

Таким чином, на наш погляд, можна припустити, що введення в композит домішок, що поглинають електромагнітну енергію, виявляється менш ефективним у порівнянні з послабленням сигналу шляхом його відбивання від електропровідної поверхні. Відомо, що відбиття ЕМВ відбувається від тонкого поверхневого шару електропровідного матеріалу. Тому нанесення другого шару того самого матеріалу не є досить ефективним, він лише сприяє перекиданню найменш ефективних ділянок першого шару.

На наш погляд, для того, щоб ефективно використовувати поглинаючі електромагнітну енергію домішки, їх слід вводити у другий шар покриття, що дозволить, не знижуючи відбиваючу властивість першого шару, підвищити ефективність екранування за рахунок поглинаючої здатності другого шару.

### **Висновки**

Проведений експеримент показав, що для підвищення ефективності екрануючих покриттів, вони повинні мати як мінімум два шари, в яких функції відбиття і поглинання ЕМВ розділені.

## Література

- [1] Ю. Г. Григорьев, В.С. Степанев, О.А. Григорьев, А.В. Меркулов, Электромагнитная безопасность человека. Справочно-информационное издание Москва Российский национальный комитет по защите от неионизирующего излучения, 1992.- 153 с.
- [2] Ю.А. Михайлин, Специальные полимерные композитные материалы. – СПб.: 2008.- 660 с.
- [3] Р.К. Абасов, Применение углеродных материалов в экранировании ЭМ полей// Политехнический молодежный журнал. 2016, №5.- С. 1-9
- [4] Ю.К. Конверистый, И.Ю. Лазарева, А.А. Ранаев, Материалы, поглощающие СВЧ-излучения.- М.: Наука, 1982.-164 с.
- [5] Е.С. Белоусова, Мохамед Абдуласам Муфтах Абулкасем, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько, Электромагнитные экраны на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов Минск, "Бестпринт" 2018, 317 с.
- [6] Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017): Материалы XIV Международной конференции, Санкт-Петербург, 29 мая – 2 июня 2017г. Т.2.- СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017 – 393 с.
- [7] Ю.К. Егоров – Тисменко Кристаллография и кристаллохимия, г.7 Физические свойства минералов. 489-493, 460с.
- [8] С.Л. Курилин, Электротехнические материалы и технология электромагнитных работ. Учебно-методическое пособие, ч.2 Диэлектрические и магнитные материалы Гомель, "БелГУТ", 2009
- [9] Гареев Камиль Газинурович, Магнитные композиты на основе наноразмерных частиц  $MeO_n * Fe_2O_3$ , интегрированных в диэлектрическую матрицу диоксида кремния, Санкт-Петербург, государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 2014г. 66-99с.
- [10] Патент України на корисну модель "Композиційний матеріал для захисту від електромагнітного випромінювання", №114444, поданий 02.09.2016, опублікований 10.03.2017, Бюл. №5
- [11] Патент на винахід "Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від електромагнітного випромінювання та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстаті", №117949, поданий 02.09.2016, опублікований 25.10.2018, Бюл. №20

# PHYSICAL MODELING OF ION TRANSPORT IN SOLID-PHASE SYSTEMS

Koshel N. D., Smirnova E. V., Volkova V. I.

*Ukrainian State University of Chemical Technology*

*Dnipro, Gagarin Ave, 5. 49005. kkknd@ua.fm*

We studied the processes of ion transfer on a single-particle model of an ion exchanger. The anion-exchange membrane MA-40 was chosen as a model. One surface of the membrane is in contact with a solution of NaOH, the other is insulated with sealant. Potentials were measured on both sides of the membrane using Ag / AgCl reference electrodes. The dynamics of changes in the potentials of membrane surfaces over time was recorded. The readings at intervals of 1 s were recorded with a digital multimeter UT70B in the EXCEL table. The change in membrane potentials over time reflects the process of establishing ion-exchange equilibrium at the membrane-solution interface. The mechanism of transfer processes across the interphase boundary is discussed.

**Keywords:** membrane, ion exchanger, interphase potential, interphase transfer

# ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Волкова В.И.

*Украинский государственный химико-технологический университет*

*Днепр, пр.Гагарина,5. 49005. kkknd@ua.fm*

Термодинамическая теория ионообменного равновесия разработана давно и описана в известной монографии Гельфериха [1]. Она на высоком уровне способна достаточно точно прогнозировать состояния равновесия в различных условиях и объясняет особенности механизма ионного обмена на отдельных частицах дисперсных ионообменных материалов в растворах и на поверхности ионообменных мембран с униполярной проводимостью. Экспериментальные данные, на основе которых построены расчеты механизма установления ионообменных равновесий, представляют собой главным образом



данные изучения кинетики диффузионных процессов методами химического анализа, хроматографии, адсорбции и т.д.

В настоящем сообщении рассмотрены процессы установления ионообменных равновесий на модели отдельной частицы ионита, находящейся в растворе. Модель имеет форму фрагмента плоской ионообменной мембраны площадью  $1.8 \text{ см}^2$  в растворе  $\text{NaCl}$  или  $\text{NaOH}$ . Анализ обменных процессов на межфазных границах был сделан на основе результатов измерений электрохимических потенциалов обеих поверхностей мембраны-модели.

### Экспериментальная установка

Модель единичного зерна ионита представлена как анионообменная мембрана МА-40 площадью  $1.8 \text{ см}^2$  и толщиной  $580 \text{ мкм}$  с изолированной полимерным герметиком тыльной стороной (рис. 1). Эксперименты выполняли на трех вариантах модели.

В первом варианте мембрана насыщена ионами  $\text{OH}^-$ , и открытой поверхностью контактирует с раствором  $\text{NaCl}$ . Через канал в герметике к тыльной поверхности мембраны подведен капилляр  $\text{Ag/AgCl}$  электрода сравнения. Капилляр второго электрода сравнения подведен к открытой в раствор стороне мембраны. Объем электролита в камере ячейки –  $6 \text{ мл}$ .

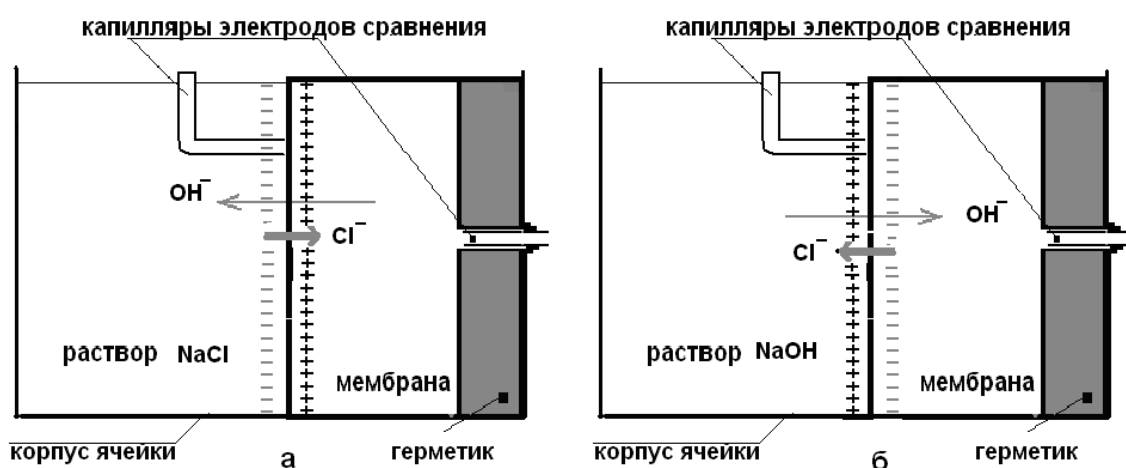
Второй вариант условий отличается только тем, что мембрана насыщена ионами  $\text{Cl}^-$ , и открытой поверхностью она контактирует с раствором  $\text{NaOH}$ .

Для двух первых вариантов концентрации растворов, контактирующих с открытой частью мембраны, находились в интервале  $0,1-1,0 \text{ М}$ .

В третьем варианте проводились измерения на той же мембране, но работающей в двухстороннем режиме и разделяющей растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaOH}$  –  $\text{NaCl}$  ( $0.25, 0.5$  и  $1 \text{ М}$ ) и  $1 \text{ М}$  раствор  $\text{NaOH}$ .

Условия работы мембраны в двухстороннем режиме похожи на условия модели плоского зерна (как и односторонняя мембрана), но двусторонняя мембрана проницаема с двух сторон. Разница состоит только в содержании понятия скачка потенциала. В односторонней модели – это скачок потенциала между недоступным в реальной частице ее «центром» и внешним раствором,

т.е. это модель частицы в растворе с доступным для измерения потенциалом герметизированной тыльной поверхности. Скачок же потенциала в двухсторонней мембране – это мембранный потенциал, по физическому смыслу представляющий собой диффузионный потенциал или разность пограничных потенциалов, вызванная разностью концентраций ионов на двух межфазных границах.



**Рис.1.** Схема конструкции ячейки в двух вариантах опыта на мембранной модели ионита

В экспериментах фиксировали динамику изменения потенциалов поверхностей мембраны с помощью цифрового мультиметра UT70B, записывающего ежесекундные показания в таблицу EXCEL.

В каждом опыте находили значение разности потенциалов  $\Delta E$  между двумя  $AgCl/Ag$  электродами сравнения для построения динамической характеристики  $\Delta E(\tau)$

### Результаты эксперимента и обсуждение

Изменение потенциалов мембраны (модели зерна анионита) во времени отражает процесс установления ионообменного равновесия на границе мембрана-раствор

Отметим, что потенциалы обеих сторон мембраны определяются как сложные функции концентраций ионов  $Cl^-$  и  $OH^-$  в обеих фазах, к тому же неизвестные в твердой фазе. Поэтому они не могут быть непосредственно рассчитаны по уравнениям Нернста. Электрод  $AgCl/Ag$  обратим относительно

ионов  $Cl^-$  только в растворе в присутствии избытка фонового электролита. Реально же в нашей модели в обеих фазах присутствуют три вида ионов –  $Na^+, Cl^-$  и  $OH^-$ , причем потоки анионов в каждом из двух вариантов модели частицы имеют противоположные знаки градиента концентрации,  $dC^{OH}/dx = -dC^{Cl}/dx$  и движутся в противоположных направлениях. Когда ДЭС на границе мембрана-раствор практически мгновенно сформируется (т.к. толщина ДЭС порядка размера иона), далее он будет тормозить движение ионов  $OH^-$  и ускорять перенос ионов хлорида в диффузионном слое большой толщины  $\Delta$ . В силу действия закона электронейтральности устанавливается некоторое эффективное значение коэффициента диффузии  $D_{\pm}$  и одинаковые скорости движения обоих ионов  $g$  [2,3]:

$$D_{\pm} = \frac{2D_{Cl} \cdot D_{OH}}{D_{Cl} + D_{OH}} \quad (1), \quad g_{OH} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC_{OH}}{\Delta} \quad (2), \quad g_{Cl} = -D_{\pm} \cdot \frac{-dC_{Cl}}{\Delta} \quad (3)$$

Равенство потоков обоих анионов через границу обеспечивает электрическое поле, возникающее в обеих фазах на границе ионит-раствор и автоматически поддерживаемое распределением четырех концентраций ионов.

Более точно потенциалы можно было бы оценить по уравнениям Планка-Гендерсона, но эти уравнения тоже имеют приемлемую форму только при упрощениях, которые не согласуются с условиями нашей модели частицы ионита. В этих условиях оценивать механизм образования измеренных потенциалов можно, используя упрощенные модельные представления.

Насыщенная ионами  $OH^-$  мембрана граничит с растворами  $NaCl$  в опытах с концентрациями 0.25, 0.5 и 1 М. На границе раздела мембрана-раствор идет диффузия из мембраны – ионов  $OH^-$ , а , в мембрану – ионов  $Cl^-$ . Так как подвижность иона  $OH^-$  больше, чем  $Cl^-$ , твердая фаза (мембрана) относительно раствора зарядится положительно. Разность потенциалов между двумя сторонами мембраны будем в этом случае называть потенциалом твердой фазы (мембраны) со знаком «+». Очевидно, что в опыте с поглощением ионов  $OH^-$  потенциал мембраны будет иметь знак «-». На рис.2 показана динамика

изменения потенциала мембраны МА-40 при поглощении ионов хлорида. На кривых динамики потенциала имеются две области. Первая – начальный скачок потенциала, соответствующий образованию двойного электрического слоя (ДЭС). Вторая область отражает процесс релаксации, связанный с диффузией обоих ионов через границу фаз (утечка заряда ДЭС). Понятно, что пиковое значение потенциала соответствует начальному состоянию ДЭС. Характерно, что при уменьшении концентрации раствора пиковое значение потенциала резко возрастает (рис. 2-б). Это связано с увеличением толщины ДЭС, вследствие чего согласно закону стационарной диффузии замедляется межфазный перенос. Графики  $E(\tau)$  отражают два процесса, идущие в противоположных направлениях. Первый – зарядение поверхности раздела фаз при образовании ДЭС (проявляется как возрастание потенциала) и второй – утечка заряда за счет диффузии ионов через границу раздела фаз (релаксационное снижение потенциала). При разбавлении раствора релаксация (утечка заряда) замедляется, вследствие чего значительно увеличивается пиковый потенциал.

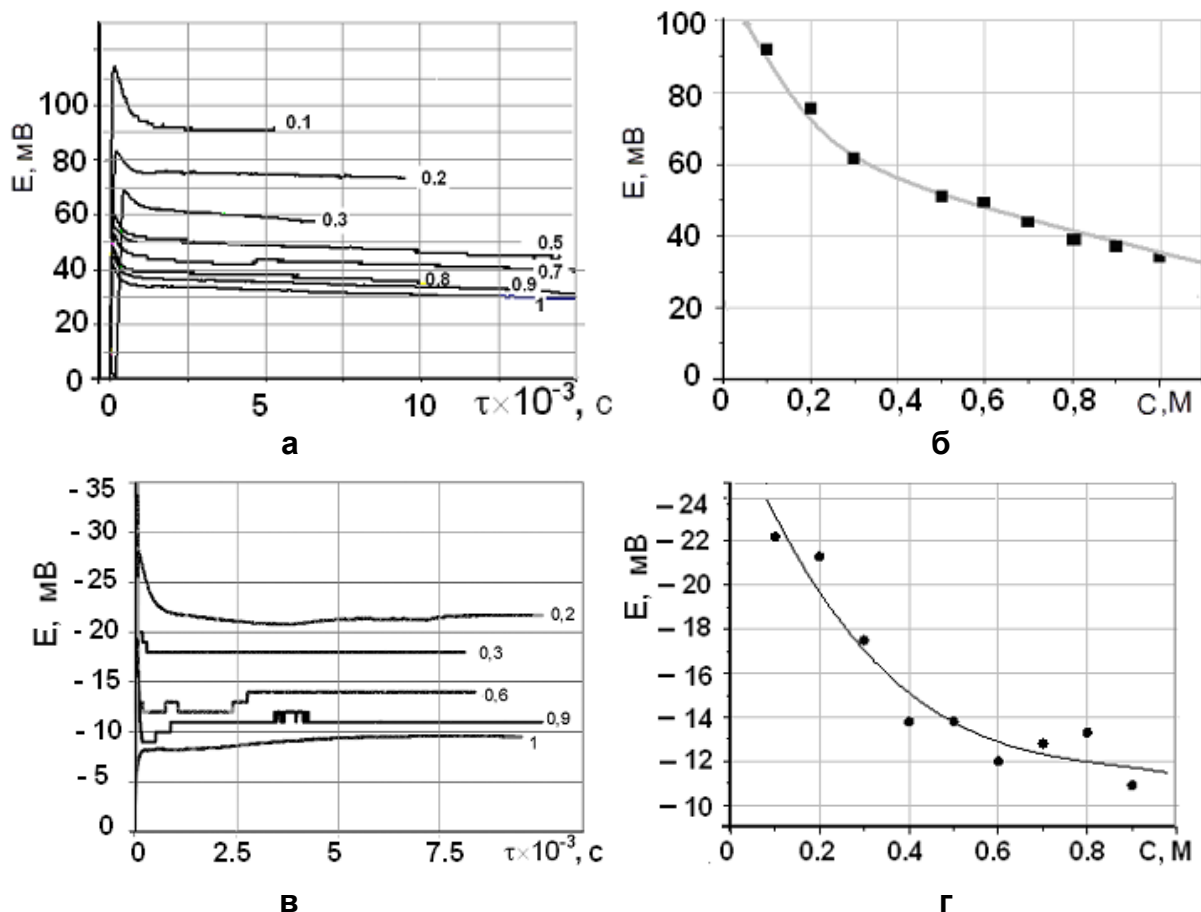
Обращает внимание, что потенциалы мембраны при поглощении ионов  $Cl^-$  почти в 4 раза больше, чем при поглощении ионов  $OH^-$ .

В двухстороннем режиме при увеличении концентрации  $NaCl$  уже до  $C^{Cl} = 0,75$  М потенциал мембраны меняет знак на противоположный (рис.3), что подтверждает высказанные выше соображения о механизме образования потенциала твердой фазы.

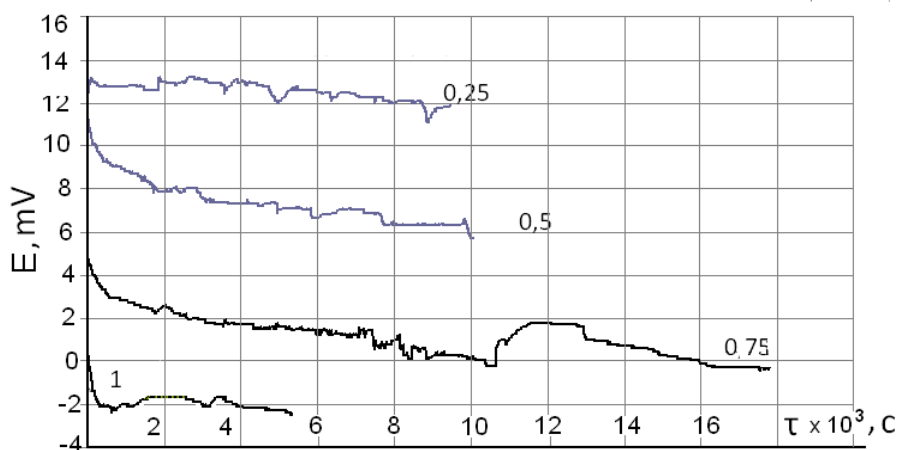
Для расчета работы ионитов используют коэффициент разделения  $K_{Cl}^{OH}$ , который количественно показывает способность ионита к разделению ионов:

$$K_{Cl}^{OH} = \left( \frac{C_{Cl}^{OH}}{C_{OH}^{Cl}} \right)_{PP} / \left( \frac{C_{Cl}^{OH}}{C_{Cl}^{OH}} \right)_{ТВФ} , \quad (4)$$

где индекс  $PP$  обозначает раствор,  $ТВФ$ - твердую фазу.



**Рис. 2.** Динамика изменения потенциала мембраны МА-40 в режиме поглощения ионов  $\text{Cl}^-$  (а,б) и ионов  $\text{OH}^-$  (в,г). Числа на графиках – начальная концентрация раствора  $\text{NaCl}$ , М (а) и зависимость потенциала мембраны на 30-й минуте от начальной концентрации раствора  $\text{NaOH}$  (г).



**Рис.3.** Динамика изменения разности потенциалов границ мембраны МА-40, работающей в двухстороннем режиме.

По уравнению Нернста равновесный потенциал - функция концентраций в форме константы равновесия, эквивалентной коэффициенту разделения (4)

$$E = 0.025 \cdot \ln(f_{\pm} \cdot K_{OH}^{Cl}) \quad (5)$$

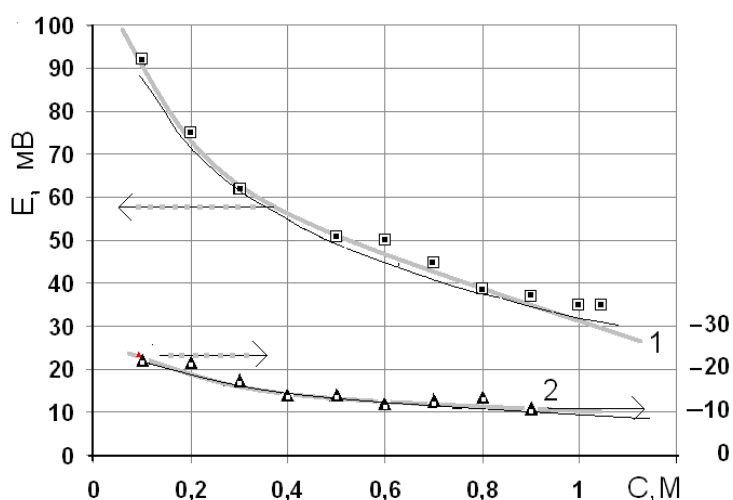
где  $f_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности.

Для построения графиков  $E(C_{PP})$  по уравнению 5 учтем, что равновесные концентрации в растворах соответствуют абсциссе на рис 4. Равновесные концентрации ионов в мембране (ТВФ), насыщенной ионами  $OH^-$  при поглощении  $Cl^-$  (максимальное значение 1М) можно определить как

$$C_{ТВФ}^{OH} = \frac{C_{ТВФ}^{Cl} \cdot C_{PP}^{OH}}{C_{PP}^{Cl}} \cdot \frac{1}{K_{Cl}^{OH}} \quad C_{ТВФ}^{Cl} = \frac{C_{ТВФ}^{OH} \cdot C_{PP}^{Cl}}{C_{PP}^{OH}} \cdot \frac{1}{K_{OH}^{Cl}} = 1 - C_{ТВФ}^{OH} \quad (6)$$

Здесь два параметра,  $f_{\pm}$ , и  $K_{OH}^{Cl}$ , нужно подбирать так, чтобы обе линии аппроксимации по уравнению (5) наилучшим образом совпадали с соответствующими кривыми  $E(C^C)_{PP}$ . Значение  $K_{OH}^{Cl}$  не является константой – оно изменяется в зависимости от концентраций в растворе. Поэтому подбирали выражение для зависимости  $K_{OH}^{Cl}(C_{PP})$  и значение  $f_{\pm}$ .

Результаты расчетов представлены на рисунке 4.



**Рис. 4.** Зависимость потенциала мембраны МА-40 от концентрации ионов  $Cl^-$ (1) и ионов  $OH^-$ (2) в режимах поглощения из соответствующих растворов.

Потенциалы измерены в условиях дрейфующего равновесия, в конце опытов ( $4 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$  с).

Точки- эксперимент, тонкие линии – аппроксимация по уравнению (5).

Для режимов поглощения ионов  $Cl^-$  и  $OH^-$  были подобраны выражения соответственно  $K_{Cl}^{OH} = 1.25 + (C_{Cl}^{PP} \cdot 31)^2$ ,  $K_{OH}^{Cl} = 9.67 - 5.68 \cdot \ln(C_{OH}^{PP})$ .

Известно, что в очень разбавленных растворах 1-1 электролитов  $Lg(f_{\pm}) \approx 0.51\sqrt{C}$  [3], откуда легко найти  $f_{\pm} \approx 0.3$ . В модели частицы ионита для обоих режимов работы найденный коэффициент активности  $f_{\pm}$  оказался более чем на порядок меньше,  $f_{\pm} \approx 0.025$ . Это указывает на значительно меньшую подвижность ионов в твердой фазе, и корректность использованного способа анализа механизма ионного транспорта на межфазной границе.

Полученные результаты обработки данных экспериментов в виде двух графиков, построенных по уравнению (5) и показанные на рис.4, практически совпадают с зависимостями  $E(C)$ , наблюдаемыми в экспериментах.

Из графиков на рис.4 можно заметить также, что величина потенциала границы мембрана-раствор для мембраны, насыщенной ионами  $OH^-$ , значительно больше, чем у насыщенной ионами  $Cl^-$ . Это характерное свойство модели отражает более высокую селективность анионообменной мембраны МА-40 по отношению к хлорид-иону.

## Литература

- [1] Helfferich F. Ion Exchange. - New York, Dover. - 1995. – 624 p
- [2] Н.Д. Кошель, Е. В. Смирнова, С.А.Кошель, В.И.Волкова. Некоторые особенности сопряженной ионной диффузии в ионитах. International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2019” МЕТЕ-2019, 13-17 мая 2019 г, Минск
- [3] Дж. Ньюмен. Электрохимические системы. Мир. М. 1977, 464 с. (Electrochemical system. –New Jersey,USA: Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. – 1973. – 356 p.)

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME IONIC LIQUIDS

Koshel N.D., Koshel S.A., Sverdlikovskaya O.S., Chervakov O.V.

*Ukrainian State University of Chemical Technology,*

*Dnipro (Dnepropetrovsk), 49005, Ukraine, \* e-mail: kkknd@ua.fm*

Using the method of computer resistometry, certain physicochemical properties of aqueous solutions of a group of proton ionic liquids in an equilibrium state were determined — electrical conductivity, dissociation parameters, pH, and their concentration functions. For measurements, a pulsed low-frequency NRK conductmeter-resistmeter, a series of special sensors for working with macro- and micro-volumes (up to 50 mm<sup>3</sup>) of solutions sensitive in a wide concentration range up to 1 M were developed. Correlations were established between the physicochemical properties of aqueous-organic mixtures and the possible structure of the organic phase.

**Keywords:** proton ionic liquids, electrical conductivity, dissociation, physicochemical properties, computer resistometry, sensors.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Кошель Н.Д., Кошель С.А., Свердликоская О.С., Черваков О.В.

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,*

*г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, \*e-mail: kkknd@ua.fm*

Потребность современной наукоемкой промышленности в новых материалах и технологиях привела к проявлению нового типа материалов – ионных жидкостей. Это органические соли, которые в широком интервале температур находятся в жидком состоянии. Ионные жидкости могут быть в твердом состоянии, как порошки или воскообразные вещества. Характерное свойство таких веществ – низкая температура плавления, чаще всего не выше 100°C. К протонным ионным жидкостям (ПИЖ) могут относиться



соединения, полученные нейтрализацией органических оснований неорганическими и органическими кислотами.

В качестве примеров можно привести технологию получения биотоплива из целлюлозы, создание гибридных супермикроволокон, наполненных нанокремнеземом, хитином и т.д. Синтезированы соединения, состоящие из винтовых пучков фибрилл, на их основе получают новые сепараторы для источников тока. Созданы новые вещества, обеспечивающие и в производстве и применении защиту окружающей среды. Созданы добавки к топливу, снижающие содержание углеродистых частиц и летучих органических загрязнителей в выхлопных газах. Создан электродный материал для электрохимических конденсаторов с высокой удельной поверхностью и повышенным количеством заряд-разрядных циклов. Предложены реагенты, выполняющих роль индикаторов в химическом анализе. Ионные жидкости уже длительное время используются в мембранных технологиях, в электрохимических источниках тока, в электрохимических сенсорах.

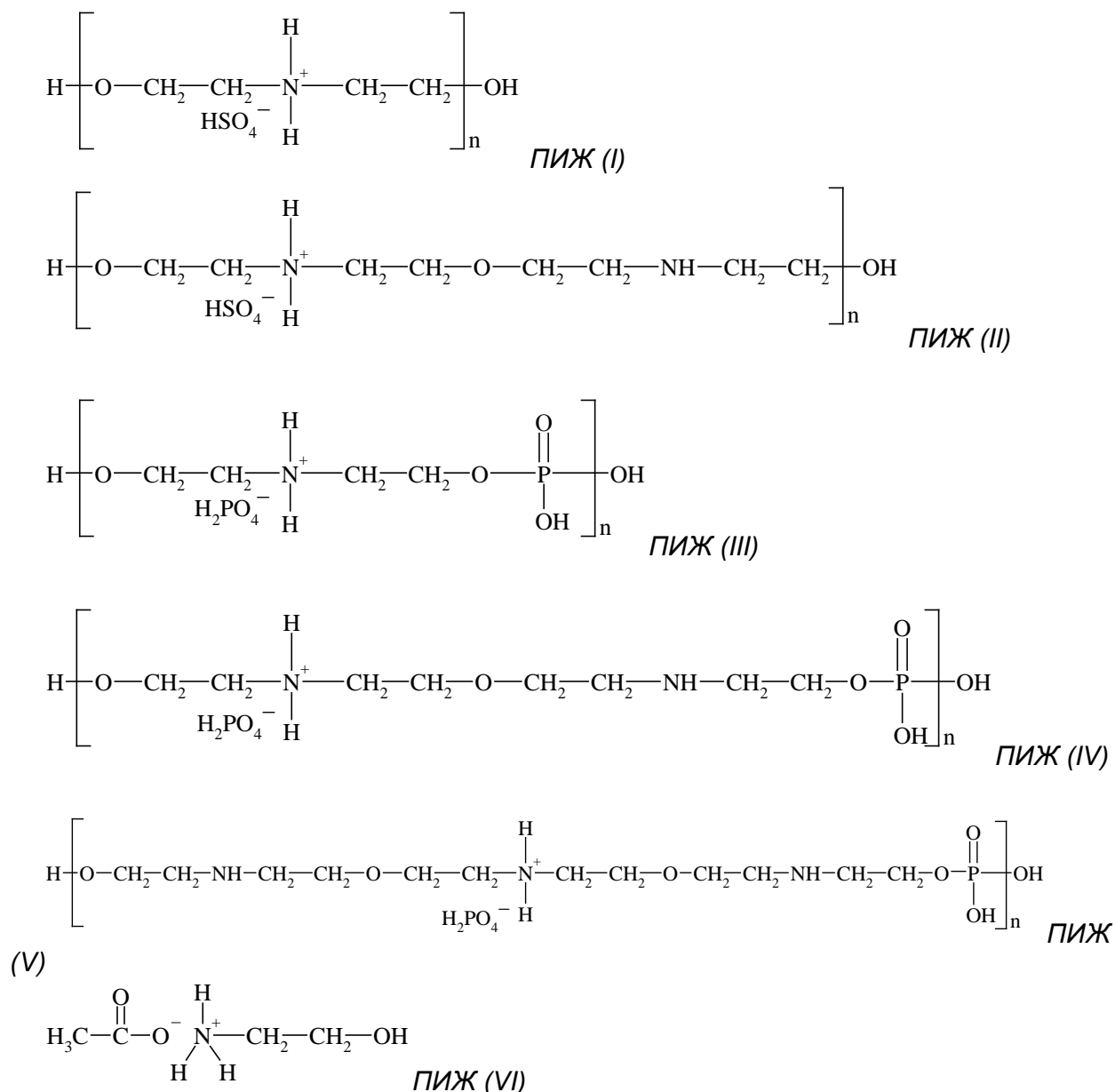
#### **Задача исследования**

Задача исследования заключалась в том, чтобы измерить концентрационные и температурные зависимости удельной электропроводности  $\chi$  и  $pH$  группы ациклических протонных ионных жидкостей (ПИЖ). На основании теорий электропроводности и электролитической диссоциации определяли типы носителей заряда и их относительный вклад в электропроводность. Отсюда делали заключения о корреляциях между физико-химическими свойствами водных растворов ПИЖ и их предполагаемым строением.

Изучали свойства протонных ионных жидкостей на основе аммониевых олигоэфиров – водорастворимых соединений с органическими катионами и неорганическими анионами (остатками серной, ортофосфорной и уксусной кислот). Экспериментально оценивали возможность протекания неравновесных динамических процессов. На основании комплексных

результатов измерений устанавливали корреляционные связи между физико-химическими свойствами водно-органических смесей и предполагаемыми возможными параметрами строения органических компонентов.

В качестве ионных жидкостей изучали вещества предположительно с таким строением, как у веществ, использовавшихся в процессе синтеза:



**Рис.1.** Предполагаемое строение молекул ПИЖ (I-VI). Вещество ПИЖ(VI) – продукт взаимодействия уксусной кислоты и моноэтаноламина

## Техника измерений

Основной параметр – удельную электропроводность  $\chi$  измеряли методом компьютерной резистометрии [1-3]. Использовали специальные сенсоры, работающие в объеме жидкости и в микрообъемах до 50 мм<sup>3</sup> [2]. Константы сенсоров  $S/L$  определяли измерением сопротивлений растворов (KCl, NaCl). Из справочных таблиц [4] находили удельную электропроводность раствора  $\chi$  и подсчитывали константу  $S/L$ .

$$\frac{L}{S} = \frac{R}{\rho} = R \cdot \chi \quad (1)$$

где  $L, S$  – длина и сечение рабочей камеры сенсора,  $R$  – сопротивление,  $\rho = 1/\chi$  – удельное сопротивление раствора в рабочей камере.

Теоретическое значение  $\chi$  известного вещества вычисляли из зависимости  $\chi$  от концентрации  $C$  путем аппроксимации справочных данных полиномами до 3 степени:

$$\chi = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2 + a_3 \cdot C^3 . \quad (2)$$

Концентрацию исследуемого однокомпонентного раствора  $C=f(\chi)$  устанавливали путем сравнения точного и экспериментального значений  $\chi$ . Для определения  $\chi$  разработан сенсорный низкочастотный резистометр РСН. Устройство генерирует импульсный знакопеременный ток на частоте 4 кГц и передает его на двухэлектродный сенсор с платиновыми электродами. Результат измерения представляется на дисплее в цифровой форме сопротивления раствора в камере сенсора. Создана серия проточных сенсоров в стеклянных трубках. Сенсоры работают в растворах с концентрациями до 1М [2].

Исследуемые ИЖ были синтезированы в ГВУЗ УГХТУ в виде образцов массой до 2-3 г. как бесцветные и очень вязкие жидкости. Чтобы иметь возможность работать, ИЖ растворяли в воде с образованием 10% или 20% мас раствора с точностью до 0,01 г. Температурную зависимость  $\chi=f(t)$  определяли на первом концентрированном растворе 10% мас или 20% мас в

инерционном термостате емкостью 4 л. Специальная конструкция проточного сенсора с цилиндрической рабочей камерой  $d = 3$  мм и  $h = 4$  мм позволяла работать с незначительными порциями растворов 30-50 мм<sup>3</sup>.

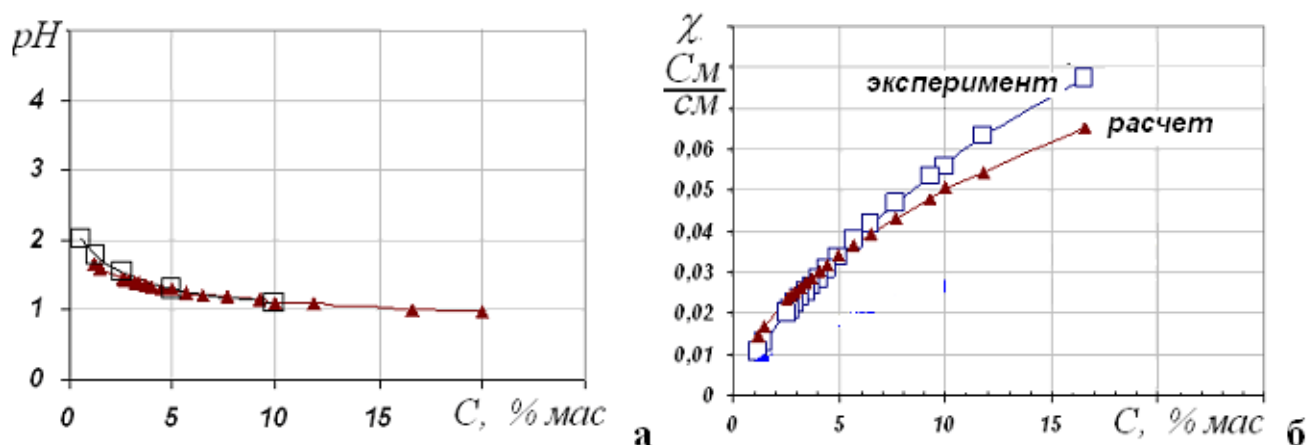
### Обсуждение

Основные опытные зависимости  $\chi(C)$  имеют нелинейную форму. Нелинейность может быть результатом межмолекулярного взаимодействия или проявлением тормозящего действия вязкого раствора самого олигомера. В растворах  $H_2SO_4$  в той же области концентраций функция  $\chi(C)$  линейна. Отсюда следует, что в водном растворе ПИЖ(I) нелинейность является результатом действия вязкости, зависящей от олигомерной составляющей.

Из зависимости  $pH(C_{MAC})$  рассчитывали концентрации ионов  $H^+$ :

$$pH = -\text{Log}(C_{H^+}), \text{ или } C_{H^+} = 10^{-(pH)}. \quad (3)$$

Отсюда находили удельную электропроводность раствора  $\chi$ . Сравнение рассчитанных по (3) и опытных значений  $pH$  и  $\chi$  показало их полное совпадение (рис.2). Это доказывает, что носителями заряда в водных растворах ИЖ являются продукты диссоциации неорганического остатка.



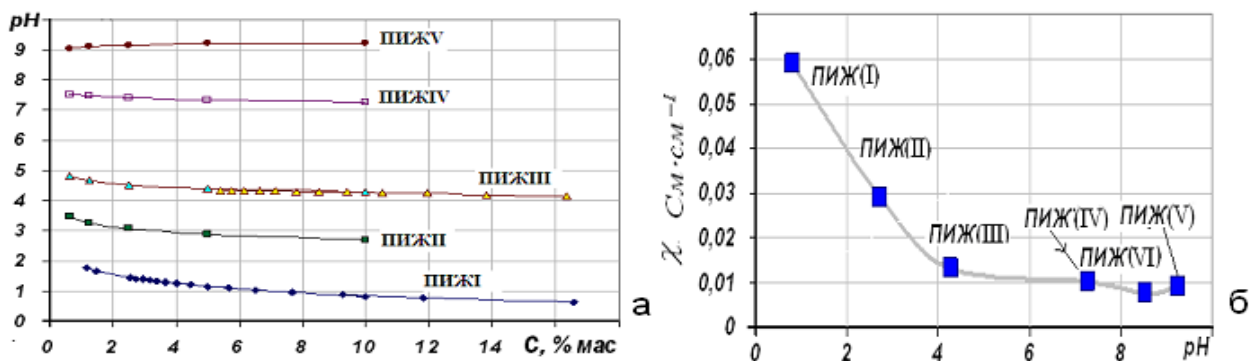
**Рис. 2.** Концентрационные зависимости  $pH$  (а) и удельной электропроводности  $\chi$  (б) для ПИЖ(I), рассчитанные из данных резистометрии. Квадратные точки – эксперимент при 18°C.

Анализ данных измерений показал, что в результате диссоциации при растворении ПИЖ(I) и ПИЖ(II) ионное строение раствора может отличаться от ионного строения безводного олигомера. Возможно, что в величину ионной проводимости вносит вклад олигомерная составляющая ПИЖ(I).

Водные растворы ИЖ отличаются между собой значениями  $pH$  в интервале 1–10, видами неорганических кислот и молярными массами. Наибольшая электропроводность наблюдается у растворов сульфатных ПИЖ(I), ПИЖ(II), а наименьшая – в фосфатных ПИЖ(III)–ПИЖ(V). У всех ПИЖ есть общий признак – нелинейность зависимости  $\chi(C)$ .

При изменении концентрации у всех типов ПИЖ  $pH$  изменяются примерно на единицу. Это означает, что механизм электропроводности при значительном разведении (10, 20%  $\rightarrow$  0) у водных растворов всех ПИЖ одинаковый (рис.3-а)

Существует очевидная корреляция между значениями  $pH$  и  $\chi$  в водных растворах ИЖ. Корреляция  $\chi - pH$  изменяется только в интервале  $pH$  0–4. При  $pH= 4–10$   $\chi$  практически не зависит от  $pH$ . У сульфатных ПИЖ(I) и ПИЖ(II) величина  $\chi$  обеспечивается свободными ионами  $H^+$  как продуктом диссоциации  $HSO_4^-$ . В ПИЖ(II) вклад в значение  $\chi$  вносят ионы  $OH^-$ , образуемые при взаимодействии групп  $-NH-$  с водой. Это и приводит к уменьшению  $\chi$ . Соединения ПИЖ(III)–ПИЖ(V) являются фосфатными эфирами. В них продуктами диссоциации фосфатных групп образуются малоподвижные анионы  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ , поэтому у всех фосфатных эфиров величины  $\chi$  близки и значительно меньше, чем у ПИЖ(I) и ПИЖ(II).



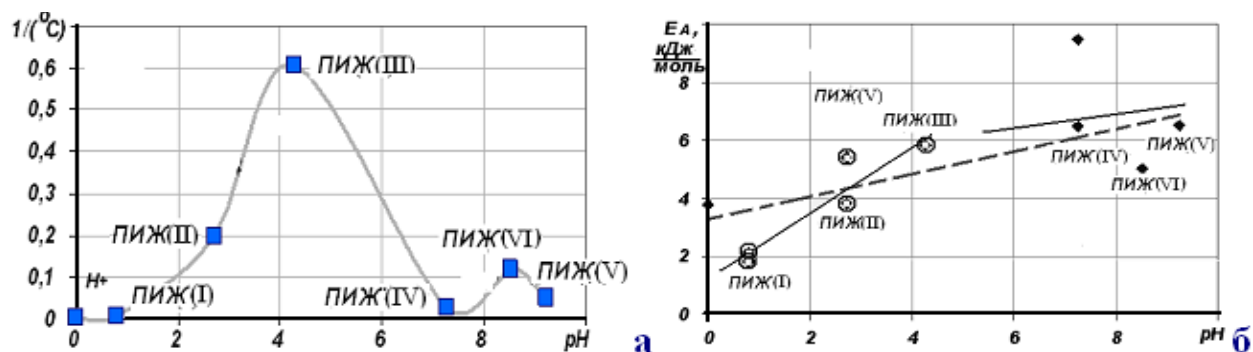
**Рис. 3.** Зависимость pH ИЖ от концентрации (а) и корреляция между pH и удельной электропроводностью водных растворов ИЖ (б)

Зависимость  $\chi(t)$  и энергия активации  $E_A$  связаны уравнением Аррениуса

$$\chi = \chi_0 \exp(-E_A / RT), \quad (4)$$

где  $\chi_0$  – константа;  $T = (t + 273)$  – температура,  $R = 8,314$  Дж/моль·град.

Расчеты по уравнению (4) показывают, что значение  $d\chi/dt$  для ионов  $H^+$  в водных растворах в 10-100 раз меньше, чем для ионных жидкостей. Но энергия активации электропроводности остается на уровне 4–8 кДж/моль.



**Рис. 4.** Корреляция между pH и температурным наклоном электропроводности ИЖ  $(d\chi/dt)/\chi$  (а) и энергией активации электропроводности (б)

Ионы  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах движутся по аномальному эстафетному механизму. В щелочах движение ионов  $OH^-$  эквивалентно движению протонов в противоположном направлении. Но предельная эквивалентная электропроводность иона  $OH^-$   $\lambda_0=171$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>, в два раза меньше, чем у иона  $H^+$  ( $\lambda_0=350$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>). Поэтому с увеличением pH возрастает и энергия активации электропроводности водных растворов

ИЖ, так как носителями заряда являются ионы  $H^+$  (рис. 4-б). В растворах фосфатных олигоэфиров ПИЖ(III), ПИЖ(IV), ПИЖ(V), носителями движущихся зарядов являются малоподвижные анионы, поэтому их энергия активации электропроводности больше.

### **Заключение**

Методами компьютерной резистометрии и рН-метрии выполнены комплексные исследования свойств водных растворов 6 образцов ионных жидкостей, синтезированных на основе продуктов взаимодействия органических и неорганических кислот с органическими ациклическими олигомерами. Установлены зависимости удельной электропроводности и рН от концентраций группы ионных жидкостей, температурные наклоны электропроводности, энергии активации электропроводности, параметры процессов гидратации (константы равновесия) и диссоциации (константы диссоциации, степени диссоциации). Из полученных данных на основании известных теорий электропроводности и электролитической диссоциации оценен относительный вклад основных возможных носителей заряда в электропроводность водного раствора, что позволило сделать некоторые заключения о корреляциях между физико-химическими свойствами водных растворов ИЖ и их предполагаемым строением.

### **Литература**

- [1] N.D. Koshel, M. V. Kostyrya. A Method for Conductivity Measurements in Quantitative Analysis of Two-Component Solutions of Electrolytes Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018, Vol. 54, No.1, p.103-110
- [2] Н.Д. Кошель, Е.В. Смирнова, В.П. Буртовая, С.А. Кошель. Определение обменных свойств анионита АН-2ФН методом компьютерной резистометрии // Вопросы химии и химической технологии – 2018, №. 5, с. 23-30
- [3] Koshel N.D., Smirnova O.V., Kostyrya M.V. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields. Abstracts of 8th international conference "Materials Science & Condensed Matter Physics". Chisinau. 12-16 September, –2016, P. 340.
- [4] Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов. Электродные процессы. Том 3. Издание 2. М-Л.. Химия. –1965. 1005 с.

# THE DIFFERENTIAL VOLTAMETRY METHOD FOR STUDYING THE COMBINED CATHODIC PROCESSES IN AQUEOUS NaCl SOLUTION

K. Rutkovska , G.Tulsky, A. Tulska, V. Homozov  
*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”,  
Kharkiv, Kyrpychova Str. 2, 61002*

Due to the growing number of cases associated with various viral or bacterial infections, a lot of attention should be paid to the production of a disinfectant solution of sodium hypochlorite at local facilities, directly in the area of its use. Small units for electrochemical synthesis of sodium hypochlorite generally do not consider the diaphragm scheme. The maximum possible content of sodium hypochlorite produced at such units is 10...14 g·dm<sup>-3</sup>. The limiting factor for production the concentrated hypochlorites solutions through the electrochemical synthesis of aqueous hypochlorite solutions is the reduction of number of hypochlorite ions at the cathode without a diaphragm [1].

To increase the concentration of the main product in non-diaphragm electrolysis unit it is sensible to use a gas diffusion electrode to minimize the depolarization of the cathode process [2]. Manganese oxides, cobalt oxides, ruthenium oxides, cobalt, cobalt-molybdenum, cobalt-molybdenum-titanium oxide have been studied as perspective materials for the gas diffusion electrode made as a lattice [3]. These materials are characterized by low overvoltage in the oxygen release.

## **1. Aim and scope of the research**

Study of the kinetics of combined cathode processes on the gas diffusion cathode in aqueous NaCl solutions depending on different electrode materials. Search of electrode materials that provide catalytic activity for the reduction of oxygen dissolved in the electrolyte and inhibition of hydrogen release and the reduction of hypochlorite ions.



## **2. Experimental part**

A graphite gas diffusion electrode has been used to study the kinetics of electrode processes. Porous graphite PG-50 has been chosen as a cathode base whereas a steel lattice (steel X5CrNi18-10) has been attached to the front side of graphite base. Graphite PG-50 has a high chemical resistance in a wide range of concentrations. The cathode process has been performed in a heterophase medium on the steel lattice surface. This surface was activated by materials that have catalytic activity in oxygen release reaction: manganese oxides, cobalt oxides, ruthenium oxides, cobalt, cobalt-molybdenum, cobalt-molybdenum-titanium oxide [3–4]. The oxygen supply was arranged from an air compressor on the back of the graphite electrode with the ability to control the supplied air volume. The affect of electrode material was studied in aqueous solution with the concentration  $3 \text{ mol/dm}^3$  NaCl. Current-voltage curves were obtained at MTech PGP-550M pulse potentiostat. Potential sweep rate was  $50 \text{ mV/s}$ . The cathode is gas diffusion, the anode is platinum. The reference electrode is silver chloride. All potential values are listed relative to the hydrogen electrode.

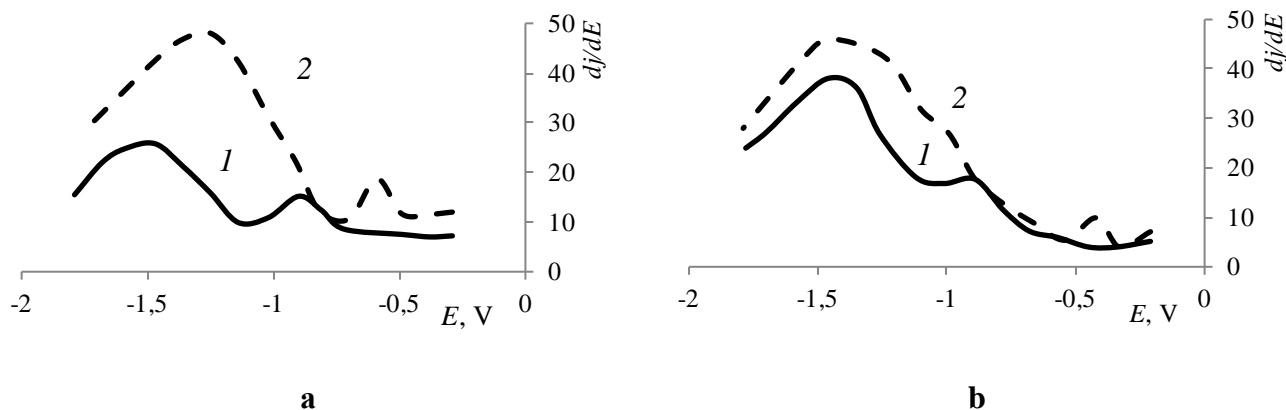
## **3. Results and discussion**

In terms of studying the kinetics of combined cathode processes in aqueous solution of  $3 \text{ mol/dm}^3$  NaCl, current-voltage curves have been obtained. To analyze these curves and assess the influence of the studied electrode materials on the ongoing cathode processes, the obtained current-voltage curves were rearranged into differential ones. The potential peaks of the differential curves made it possible to evaluate the catalytic activity of research materials in the reaction of cathode oxygen reduction (see table).

**Table.** Potentials of oxygen reduction peaks in 3 mol/dm<sup>3</sup> NaCl depending on the material of the gas diffusion electrode

Material	E, V		
	Without air	Air	Difference
X5CrNi18-10	-0,7	-0,5	0,2
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,74	-0,54	0,2
MnO <sub>2</sub>	-0,77	-0,67	0,1
RuO <sub>2</sub>	-0,61	-0,6	0,01
Co	-0,9	-0,59	0,31
Co-Mo	No peaks	No peaks	-
Co-Mo-TiO <sub>2</sub>	-0,9	-0,42	0,5

Analyzing the current-voltage curves it has been found that the catalytic activity in the reaction of cathode oxygen reduction was performed by: Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co, Co-Mo-TiO<sub>2</sub>. According to the  $dj/dE$  value at the potentials of the oxygen reduction peaks, the materials can be arranged in the following row: Co > Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co-Mo-TiO<sub>2</sub> (Fig., a). According to the value of the depolarization of the cathode process, the studying materials under can be arranged in the following row: Co-Mo-TiO<sub>2</sub> > Co > Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig., b). On other researched materials (Co-Mo, RuO<sub>2</sub>, X5CrNi18-10), oxygen reduction was inhibited by the predominant hydrogen release process. Analysis of the current-voltage and differential curves of the course of combined processes made it possible to substantiate the choice of the cathode material for the gas diffusion electrode.



**Fig.** Differential curves at 3 mol/dm<sup>3</sup> NaCl without air (1) and with air (2):  
**a** – Co, **b** – Co-Mo-TiO<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusions

Method of differential voltammetry made it possible to substantiate the choice of the cathode material for the gas diffusion electrode and evaluate its effect on the kinetics of combined cathode processes in an aqueous solution of 3 mol/dm<sup>3</sup> NaCl.

#### 5. References

- [1] V.G. Nefedov, A.G. Atapin, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* 4 (2019), 120–126.
- [2] V.G. Nefedov, D.V. Bondar *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* 4 (2007), 121–126.
- [3] V.V. Stefan, A.S. Epifanova, O.V. Kobzev, M.M. Metenkanych *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”] 39 (2018), 80–83.
- [4] B.I. Bayrachny, A.G. Tulskeya, A.A. Mihno, O.M. Borsuk, *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”] 47 (2013), 153–158.

# INFLUENCE OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PEROXYLACTIC ACID

Vodolazhenko S. A., Deribo S. G., Chahine I. H., Pavlov B.V.

*NTU "KhPI", Kharkiv, st. Kirpicheva 2, 61002*

Peroxy lactic acid (PLA) is a strong disinfectant with a wide scale of antimicrobial activity. It is widely used as a disinfectant and antimicrobial agent in medicine and food industry; as a pasteurizer in breweries and wineries, as a bleaching agent in pulp, paper and textile industries; in chemical industry for the epoxy compounds synthesis etc. Hence, using of PLA is limited by its high price and short lifetime. Nowadays PLA can be produced by the chemical synthesis which includes the interaction between lactic acid (LA) and concentrated hydrogen in the area of acid catalyst (sulfuric acid) [1, 2].

Chemical formation of PLA is accompanied by losses of hydrogen peroxide, as soon as the final product requires using stabilizers and special storing conditions. Electrochemical technologies of producing of PLA directly at the point where it is supposed to be used eliminates the costs associated with chemical synthesis, transportation and storage [3-5]. Electrochemical synthesis will make it possible to produce PLA in the amount required for consumption.

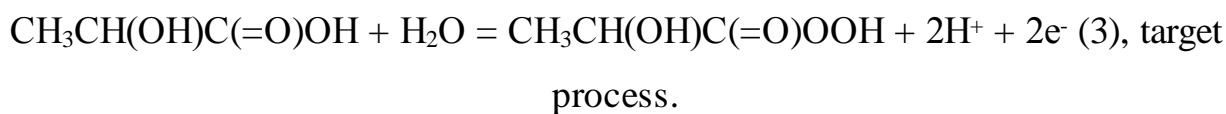
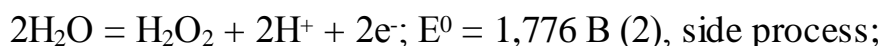
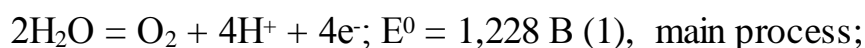
The goal of the current research is to establish the origin of substances involved in combined processes at the platinum anode in a wide range of lactic acid concentrations at high anodic potentials.

## **1. Methodology**

Electrolytes are based on chemically pure concentrated lactic and sulfuric acids. Polarization measurements have been carried out at the potentiostat P-45X in an electrochemical cell at a temperature about 291 ... 295 K. Pure polished platinum anode has the reaction area of 1.13 cm<sup>2</sup>. The back and the end sides of the platinum anode have been insulated with a polymer coating. The auxiliary electrode is

platinum. The reference electrode is silver chloride, brought to the surface of the main anode with a glass key. All potential values are presented relatively to the hydrogen electrode. The concentration of the produced PLA and hydrogen peroxide was determined by iodometric titration [6].

Experimental results and their discussion. Electrolysis of aqueous solutions of lactic acid on a low-wear anode includes the following processes:



Information about the standard reaction potential (3) is absent, both in reference literature and in professional scientific publications. A significant amount of research is devoted to the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid (PAA). The research of the standard potential for the  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH} \ll \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$  system was summarized by Zhang, Brownb and Hu in [7]. The proposed range covers 1.06 ... 1.96 V [1, 8-10]. The calculation of the redox potential for this reaction is not completely understandable. It is known that oxidation-reduction potentials depend significantly on the pH value. At the same pH values such potentials should have comparable values. The lack of information on the redox potentials of PAA, PLA and other peroxycarboxylic acids makes it impossible to analyze the course of the current-voltage lines for the electrochemical synthesis of such compounds.

Considering the fact that peroxycarboxylic acid is produced by the action of a concentrated solution of hydrogen peroxide (35 ... 50%) on concentrated solutions of the corresponding carboxylic acids in the area of catalyst ( $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), redox compounds the potentials of peroxycarboxylic acids cannot exceed the redox potential of a concentrated hydrogen peroxide solution at  $\text{pH} \gg 1.2$ .

In [11], the values of the enthalpy of dissociation of the O–O bond for  $\text{HC}(=\text{O})\text{OOH}$  i  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$ , are  $48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 298 K. For  $\text{H}_2\text{O}_2$  the enthalpy of dissociation of the O – O bond was  $50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The given data indicates the

similarity of the thermodynamic characteristics of the O – O bond, both in hydrogen peroxide and in peroxy-carboxylic acids. However, this similarity of thermodynamic characteristics still excludes the traditional approach to the mechanism of peroxic compounds in the study of PLA formation mechanism

The given standard potentials of processes (2) and (3) are close and significantly exceed the standard potential of the oxygen reaction (1). Therefore, the electrochemical synthesis of PLA will be combined with the processes of oxygen release and the formation of hydrogen peroxide. It is known that part of hydrogen peroxide, due to low stability, will decompose on contact with platinum to form oxygen.

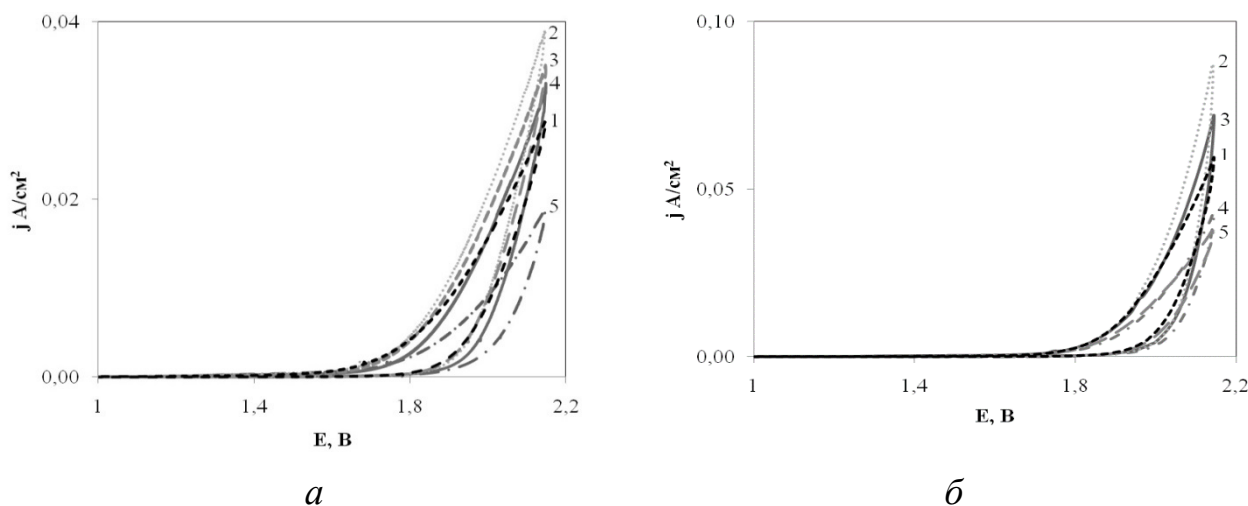
## 2. Results and discussion

To determine the parameters of the electrochemical synthesis of the target product, it was necessary to establish the conditions for controlling the combined anodic processes and to propose possible mechanisms of these processes at high anode potentials. In the current study we used the aqueous solutions of lactic acid (LA) with the concentration range of 0.5 ... 9 mol dm<sup>-3</sup>, which corresponds to the range of pH = 1,4...2,7.

To achieve high anode potentials for the implementation of the process (1), an anode material with a high overvoltage of oxygen evolution, platinum, was chosen. In addition, the kinetics of the anodic process on platinum in acidic aqueous solutions has been well studied in a wide range of pH and potentials [3, 4, 12]. During the research, the anodic potentials were limited to 2.2 ... 2.5 V to prevent the occurrence of the Kolbe, Gopher-Mesta reactions and the processes of substitution and addition [13, 14].

Figure 1 shows anodic current-voltage lines obtained on a platinum electrode in aqueous solutions of 0.5 ... 8.0 mol dm<sup>-3</sup> (LA) (Fig. 1, a) and with the addition of 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. . 1, b). The platinum anode already has a formed oxide layer and, therefore, the current is not consumed for the formation of a platinum oxide surface layer. The rise of the current density for the entire range of the studied

concentrations of lactic acid (Fig. 2, a) starts in the potential range of 1.40 ... 1.50 V (Fig. 1, a). That is, the appearance of the current, upon reaching this potential range, corresponds to the release of oxygen. To potentials of 1.6 ... 1.7 V, oxygen evolution proceeds with a significant overvoltage, which makes it possible to achieve the potentials of the formation of peroxide compounds.



**Fig. 1.** Anodic polarization dependences on platinum in LA solutions (a) and in (LA) solutions with the addition of  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (b).  
Concentration of lactic acid  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ : 1 - 0.5; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5-4

The inflection of the current-voltage line at potentials above 1.70 ... 1.75 V (Fig. 1, a), indicates the course of the combined processes of the formation of peroxide compounds, proceeding with a significant inhibition of the oxygen reaction at the Pt/PtO<sub>2</sub> anode surface. The part of the current that is consumed for each of these processes can be determined from the results of the analysis of the amount of oxygen that was released, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and PLA are produced. The potential gap between the forward and reverse reactions of the current-voltage lines indicates a significant effect of LA on the adsorption processes on the anode surface. The results confirmed the validity of the choice of the Pt/PtO<sub>2</sub> anode for the electrochemical synthesis of PLA.

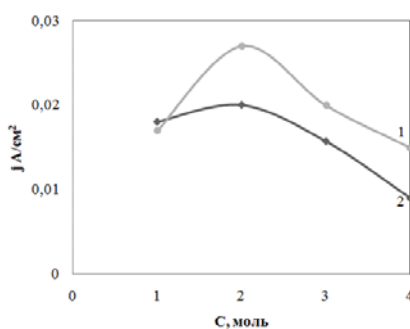
However, low current density values indicate the inexpediency of electrochemical oxidation of aqueous LA solutions without catalysts. Analysis of current-voltage lines 1, 4, 5 (Fig. 1, a) indicates a significant contribution of the

ohmic component to the potential leap at the electrode-electrolyte interface in LA solutions with low ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) and high ( $6, 0 \dots 8.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) concentrations. Raise of the LA concentration is followed by the displacement of water molecules from the anode water gets involved less in the anodic process. At low values of the anodic current density ( $0.01 \text{ A cm}^{-2}$ ), the potentials of the electrochemical synthesis of peroxide compounds are not achieved.

To increase the conductivity of aqueous solutions of lactic acid and inhibit the combined reaction of oxygen evolution there has been used an admixture of  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid. Sulfuric acid has been used for the chemical synthesis of peroxy-carboxylic acids [15, 16]. The impurity concentration of  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of sulfuric acid was substantiated in [17, 18].

The addition of  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  sulfuric acid to lactic acid solutions changes the course of the current-voltage lines of the anodic process (Fig. 2, b). The onset of the current rise is shifted by more than 300 mV to the positive side, which can be explained by the suppressing adsorption of sulfate ions on the Pt/PtO<sub>2</sub> anode surface. The adsorption of sulfate ions leads to the displacement of a certain proportion of water molecules beyond the boundaries between the phase boundaries. An almost twofold increase in the anodic current density was also noted at the potentials of the electrochemical synthesis of peroxide compounds.

To substantiate the working concentrations of LA in the electrolyte, the dependence of the current density at an anode potential of 2.0 V on the MC concentration was plotted (Fig. 2).



**Fig. 2.** Influence of the anode current density on the concentration of LA at an anode potential of 2.0 V. 1 – added  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 2 – without added  $\text{H}_2\text{SO}_4$



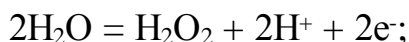
This character of the lines, and the presence of a maximum value indicate the competitive effect of adsorption of LA molecules with solvent molecules on the Pt/PtO<sub>2</sub> anode surface. Considering the fact that at high anodic potentials (more than 2.2 ... 2.3 V), the beginning of the processes which are described by Kolbe reactions and the Gofer-Mest reaction, it is inappropriate to perform the electrolysis at such potentials, and choose. We consider as an appropriate the concentration of lactic acid 2 mol·dm<sup>-3</sup>. To substantiate the mechanism of the anodic process, during the oxidation of aqueous solutions of LA, it is necessary to determine in what form LA takes part in the anodic process. But the process of oxidation of LA proceeds directly, due to the oxidation of the intermediate - with hydrogen peroxide, formed as a result of the anodic process.

The table shows the pH values for the studied LA solutions and the corresponding equilibrium potentials of the oxygen and peroxy-oxygen reactions for such pH values. Equilibrium potentials are given for PLA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations in 1 mol·dm<sup>-3</sup>.

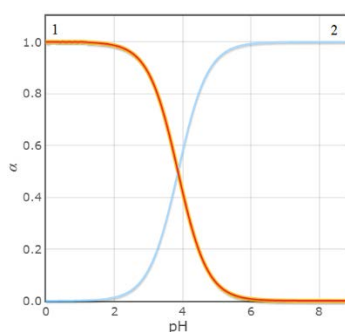
**Table.** pH value and equilibrium potentials of the studied system

Electrolyte content, mol·dm <sup>-3</sup>		pH of the electrolyte	$E_{H_2O/O_2}$ , V	$E_{H_2O_2/H_2O}$ , V
MK	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
0,5	-	2,08	1,105	1,653
1,0		1,93	1,114	1,662
2,0		1,78	1,123	1,671
3,0		1,69	1,128	1,676
4,0		1,63	1,132	1,680
0,5		0,5	0,30	1,210
1,0				
2,0				
3,0				
4,0				

The calculated values of the equilibrium potentials of oxygen and peroxy-oxygen reactions for the solutions under study make it possible to analyze the possibility of the course of combined reactions during the electrolysis of aqueous solutions of MC. Thus, for (Fig. 1, a), a significant inhibition of the oxygen reaction is observed. The displacement of the potentials of the appearance of the current, which corresponds to the release of oxygen, is 350 ... 400 mV through the inhibitory effect of the PtO<sub>2</sub> layer of the platinum anode and the high adsorption of LA. In LA solutions (researched concentrations), the potentials of the formation of hydrogen peroxide and PLA are achieved, but it is not possible to establish the current efficiency of these reactions. The addition of sulfuric acid to aqueous solutions of LA inhibits the oxygen release by the oxidation of water. An increase in the current (Fig. 2b) is observed at the potentials of the hydrogen peroxide reaction. Therefore oxygen in such electrolytes is produced from the hydrogen peroxide:



An important issue is to define the mechanism of LAoxidation. The distribution of acid-base forms of LA was calculated depending on pH (Fig. 3). The given distribution of forms as a function of pH indicates a large role of LA molecules in the anodic process.



**Fig. 3.** - Distribution of acid-base forms of LA as a function of pH.

1 – CH<sub>3</sub>CH(OH)C(=O)OOH, 2 – CH<sub>3</sub>CH(OH)C(=O)OOH<sup>-</sup>

For the further studies there has been chosen the following electrolyte composition: 2 mol·dm<sup>-3</sup> LA, 0.5 mol·dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the ionic form of LA does not

exist. The LA molecule has a dipole structure through the negative charge of the carboxyl group. Due to this, the LA molecule is incorporated into the structure of the near-electrode layer with a carboxyl group directed to the anode surface. Further research will be aimed at establishing the stages of oxidation of the carboxyl group in the LA molecule.

### 3. Conclusions

Due to the adsorption of LA on the surface of the PtO<sub>2</sub> layer of the platinum anode, the shift of potentials is 350 ... 400 mV and corresponds to the oxygen release. That allows to achieve the potential of peroxide formation. The addition of sulfuric acid to LA solutions shifts the potential of the current appearance to the positive area. The addition of 0.5 mol·dm<sup>-3</sup> sulfuric acid to LA makes it possible to release oxygen through the formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. It has been shown that the LA molecule gets incorporated into the structure of the near-electrode layer with a carboxylic group directed to the anode surface.

The composition of the electrolyte for the electrochemical synthesis of PLA has been substantiated as 2 mol·dm<sup>-3</sup> LA, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid. The anodic potential of the electrochemical synthesis of PLA is limited by the value of the Kolbe reaction potential for the chosen electrolyte.

### References

- [1] Luukkonen, T., Pehkonen, S.O., 2017. Peracids in water treatment: a critical review. *Crit. Rev. Environ. Technol.* 47 (1), pp. 1–39.
- [2] Shablovsky V.O. A new disinfectant based on hydrogen peroxide and lactic acid / V. O. Shablovsky, A. V. Tuchkovskaya, O. G. Pap, O. V. Ivashina, T. V. Khovzun, A. E. Vysotsky // *Chemical problems of creating new materials and technologies.* –Minsk, –2008– C 512 - 521.
- [3] Bilous T. A., Tuskaya A. G., Matrunchyk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph.* Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 - 234.
- [4] Tulskiy GG Kinetics of combined processes on anodes with a combined oxide-metal coating in sulfate acid solutions / GG Kinetics. Tulskiy, V.B. Bayrachny, O. M. Muratova, O.O. Smirnov // *Ukrainian Chemical Journal.* - Kiev, - 2011. - T. 77, - No. 7–8. - C 38 - 41.
- [5] Bilous T. A. Installation of an electrolyte warehouse for electrochemical synthesis of peroxycetic acid / T. A. Bilous, G. G. Tulskiy, O. L. Matrunchik // *Bulletin of NTU "KhPI". - Series: Chemistry, chemistry technology and ecology.* - Kh. : NTU "KhPI". - 2017. - No. 49 (1270). - S. 10 - 14.

- [6] Methods for determining the mass fraction of hydrogen peroxide and peracetic acid in disinfectants of LLC "Delta chem-tek"
- [7] Chiqian Zhang, Pamela J. B. Brown, Zhiqiang Hu Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid // *Science of The Total Environment*. - 2018. - V 621, - No. 4, - P. 948-959.
- [8] Bhasarkar, J.B., Chakma, S., Moholkar, V.S., 2015. Investigations in physical mechanism of the oxidative
- [9] desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 24, pp. 98-106.
- [10] Coyle, E.E., Ormsbee, L.E., Brion, G.M., 2014. Peracetic acid as an alternative disinfection technology for wet weather flows. *Water Environ. Res.* 86 (8), pp. 687-697.
- [11] Pechacek, N., Osorio, M., Caudill, J., Peterson, B., 2015. Evaluation of the toxicity data for peracetic acid in deriving occupational exposure limits: a minireview. *Toxicol. Lett.* 233 (1), 45 - 57.
- [12] Robert D. Bach, Philippe Y. Ayala, H. B. Schlegel A Reassessment of the Bond Dissociation Energies of Peroxides. An ab Initio Study // *Journal of the American Chemical Society* 1996, - V 118, - No. 50, - P 12758-12765.
- [13] Tulsakaya A.G. The mechanism of depolarization of the anodic process in the sulfate acid cycle of hydrogen production. *Tulsakaya // Bulletin of NTU "KhPI"*. - 2013. - No. 64. - P. 162 - 167.
- [14] Damaskin, B. B., Nekrasov, L. N., Petriy, O. A., Podlovchenko, B. I., Stenina, E. V., and Fedorovich, N. V. *Electrode processes in solutions of organic compounds ... Moscow University Press Moscow, 1985.*
- [15] Yoshida, K. *Electrooxidation in organic chemistry. The role of radical cations in synthesis.* / K. Yoshida. - M.: Mir, 1987. --- S 336
- [16] Voronov M. S. Improvement of the technology of obtaining peracetic acid by catalysis with ion-exchange resins in aqueous solutions of acetic acid and hydrogen peroxide / M. S. Voronov, V. N. Sapunov, A. A. Makarov, A. D. Kulazhskaya // *Journal of Applied Chemistry*. - 2016. - T. 89. - Issue. 3. - S. 370 - 380.
- [17] Dul'neva L. V., Moskvina A. V. Kinetics of formation of peroxyacetic acid. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, Vol. 75, no.7, pp. 1125 - 1130.
- [18] Bilous T. A. Adsorption of ozonic acid and promoters of peroxy-groups on platinum with high anode potentials / T.A. Bilous, G.G. Tulskiy, I.Kh. Shahin, K.M. Krotinova // *Bulletin of NTU "KhPI"*. - Series: Chemistry, chemistry technology and ecology. - Kh. : NTU "KhPI". - 2019. - No. 1 (2019). - S. 3 - 7.
- [19] Bilous Tetiana, Tulsakaya Alena, Ryshchenko Igor, Chahine Issam, Bairachnyi Volodymyr. (2020). Electrochemical Synthesis of Peroxyacetic Acid on Pt / PtO and PbO<sub>2</sub> Anodes. *Chemistry and Chemical Technology*. 14. 135-138. 10.23939 / chcht14.02.135.

# ELECTROCHEMICAL AND SPECTROPHOTOMETRIC EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF SILVER NANOPARTICLES

Vasyliiev G.S., Vorobyova V.I., Pylypenko I.V., Linyuchev O.G.

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Prosp. Peremohy, 37, Kyiv-03056, Ukraine.*

In this paper, green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using the aqueous extracts of apricot, grape and black currant wastes as reducing and capping agents, has been discussed. Cyclic voltammetry study was performed to determine the antioxidant activity of the AgNPs. The antiradical activity of the synthesized nanoparticles was evaluated by DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) and ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) power assays. The antiradical activity followed the descending order: grape pomace extract – AgNPs > apricot pomace extract - AgNPs > currant pomace – AgNPs. A good correlation between electrochemical and spectrophotometric techniques was established.

**Keywords:** silver nanoparticles, antioxidant activity, antiradical activity, cyclic voltammetry.

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНА ОЦІНКА АНТИОКСИДАНТНОЇ ЗДАТНОСТІ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Пилипенко І.В., Лінючев О.Г.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр-т. Перемоги 37, 03056*

На сьогодні світове виробництво нанчастинок срібла (AgNP<sub>s</sub>), за різними оцінками, становить в межах 360–450 тон на рік. Передові позиції в цьому рейтингу займають США, Європейський Союз і Японія [1-5]. Дослідження у цій сфері активно ведуть також країни колишнього СНД, Австралія, Канада, Китай, Південна Корея, Ізраїль, Сінгапур, Бразилія і Тайвань. В останніх звітах міжнародної програми Project on Emerging Nanotechnologies (PEN, (<http://www.nanotechproject.org>)) повідомляється про 1814 споживчих товарів від 622 компаній у 32 країнах, що займаються одержанням та комерційною

реалізацією продуктів з  $\text{AgNP}_s$ . На сьогоднішній день виготовляють як порошки так і суспензії наночастинок з розмірами до 250 нм. До числа компаній-виробників  $\text{AgNP}_s$  відносяться: BlueNano, Cambrios, Agfa, Blue Nano, Carestream Advanced Materials, CimaNanotech, Dow Chemical, PolyIC, Ferro, Saint-Gobain, Sigma Technologies, Suzhou NanoGrid Technology and Sumitomo Metals and Mining, Nano Silver Manufacturing Sdn Bhd, Nova Centrix, Advanced Nano Products Co.Ltd., Ames Goldsmith Corporation, Creative Technology Solutions Co. Ltd., Applied Nanotech Holdings, Inc., NanoMas Technologies, Inc., ras materials, SILVIX Co.,Ltd. and Bayer Material Science AG.

Властивості даних наночастинок є поліфункціональними. Наразі вже достовірно встановлено, що  $\text{AgNP}_s$  проявляють антимікробні, протигрибкові, антивірусні, каталітичні/фотокаталітичні, антиоксидантні/антирадикальні та інші властивості. Різноманітність функціональних властивостей обумовлює можливість їх практичного застосування в різних галузях: водоочищення та водопідготовка, текстильна, харчова промисловості, хімічні виробництва, медицина/біомедицина тощо.

Особливо цікавими і в той же час найменше вивченими є антиоксидантні/антирадикальні властивості  $\text{AgNP}_s$ . Тема вільних радикалів продовжує привертати підвищену увагу з боку наукового співтовариства. Вільним радикалом вважається хімічна сполука, що має один або більше неспарених електронів. Висока реакційна здатність радикалів у фізіологічних умовах призводить до прискорення процесів окиснення, що руйнують молекулярну основу клітини, і викликає в результаті численні патологічні стани. Сполуки, здатні зв'язувати неспарені електрони з утворенням менш активних або зовсім неактивних радикалів, називають антиоксидантами. Використання антиоксидантів (АО) – речовин, що переривають радикально-ланцюгові процеси окислення в об'єктах органічного і неорганічного походження, отримало поширення останнім часом в різних областях хімії, біології та медицини.

Незважаючи на чисельність наукових досліджень у напрямі пошуку та синтезу сполук, що мають антиоксидантну/антирадикальну дію, зберігається потреба в додаткових експериментальних даних із вивчення антирадикальних властивостей наночастинок металів, а особливо нанодисперсій срібла. Антиоксиданти неорганічного походження широко використовуються в складі лікарських засобів, в косметології, харчовій промисловості.

Існує багато способів/методів синтезу AgNPs, до них відносяться фізичні, хімічні та біологічні методи [6]. Багато з фізичних та хімічних методів синтезу є дорогими або використовувати токсичні речовини, що роблять їх несприятливим для синтезу і обмежує їх використання у медичній/біомедичній галузях. Для зниження вартості виробництва AgNPs хімічними методами та усунення небажаних побічних продуктів розроблені нові методи синтезу NPs з використанням рослин, грибів та бактерій, що використовують відновники рослинного походження для відновлення та стабілізації наночастинок. Тому особливої актуальності набув «зелений»/фітохімічний синтез нанодисперсій срібла з використанням органічних сполук рослинної сировини або продуктів переробки агропромислового комплексу [7].

Рослинні екстракти містять велику кількість вторинних метаболітів (поліфенольні сполуки, насичені та ненасичені кислоти, альдегіди і т.д.), які мають окислювально-відновні властивості і виконують функцію відновників і стабілізаторів наночастинок. Слід зазначити, що при «зеленому» синтезі нанодисперсій срібла, органічні сполуки природного походження, що залучені у реакції синтезу, також мають антиоксидантні властивості, що обумовлює синергічний ефект [8].

Тому актуальним є проведення «зеленого»/фітохімічного синтезу нанодисперсій срібла з використанням рослинних екстрактів як відновлюючого та стабілізуючого компонентів і вивчення їх антиоксидантних/антирадикальних властивостей.

Зростаючий інтерес до антиоксидантів обумовлює збільшення кількості методів оцінки ефективності цих речовин/систем. На даний час існує багато

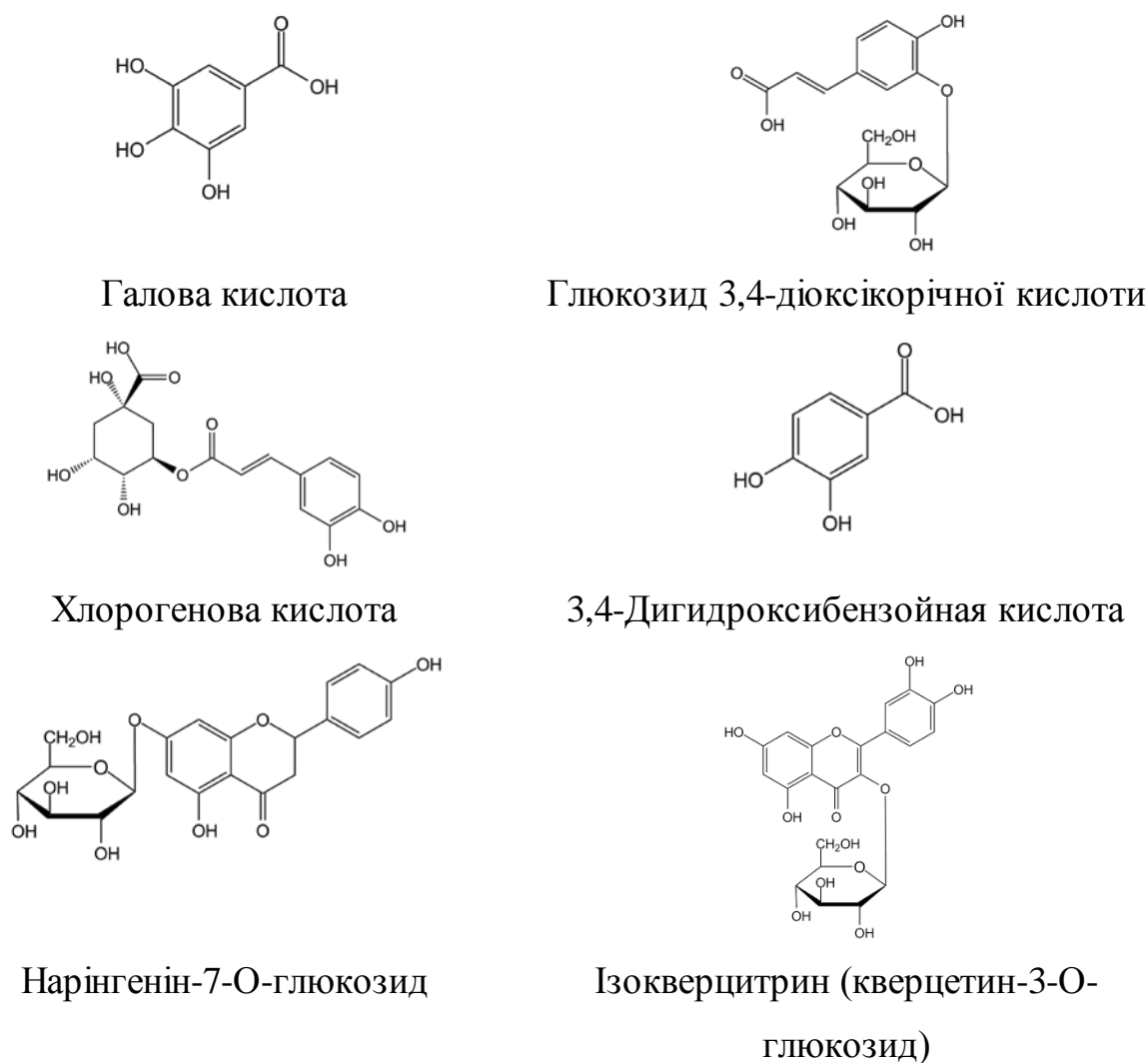
методів дослідження антиоксидантної активності. Їх класифікують за різними ознаками (за типом джерела окиснення, типом сполук, що окиснюються, за способом визначення окисненої сполуки). Серед методів визначення антирадикальних властивостей антиоксидантів (АО) у модельних системах значне місце посідають реакції зі стабільними радикалами – 1,1-дифеніл-2-пікрілгідразилом (DPPH) та катіон-радикалом 2,2'-азинобіс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти) (ABTS<sup>•+</sup>). За способом реєстрації антиоксидантної активності методи можна поділити на волюмометричні (ґрунтуються на вимірювання об'єму поглинутого кисню), фотометричні, хемілюмінесцентні, флуоресцентні, електрохімічні [9].

Низькомолекулярні сполуки рослинних екстрактів (катехін, кверцетин та інші) все частіше використовують як антиоксиданти. Антиоксиданти взаємодіючи з радикальними частинками, проявляють свою активність переважно в реакціях переносу електрона і/або протона, а подібні взаємодії мають електрохімічну природу [10]. У зв'язку з цим застосування електрохімічних методів дослідження при вивченні антиоксидантної активності обумовлено не тільки визначенням концентрацій окиснених і відновлених форм в розчині, а й можливістю дослідити взаємодії антиоксидантів на рівні дослідження механізму реакцій. Це дозволяє не тільки визначати активність досліджуваної сполуки в реакціях переносу електрона, але і класифікувати антиоксиданти за способом впливу на активні форми кисню або стійкі радикали. Таким чином, можливо дослідити механізм дії антиоксидантів і передбачати їх активність на основі аналізу електрохімічної характеристик окиснення сполуки. Ще більш актуальним цей метод для рослинних екстрактів, що є сумішшю органічних сполук.

Попереднє дослідження компонентного складу водних екстрактів жмихів винограду, смородини та абрикосу показало, що основними класами сполук, що в них домінують є поліфенольні сполуки, а саме флавоноїди та органічні кислоти: галова, хлорогенова, кавова, кумаринова, ферулова. У екстрактах



жмиха винограду та смородини, також в значній кількості присутні антоціанові сполуки (рис. 1).



**Рис. 1.** Основні ідентифіковані компоненти рослинних екстрактів

Методом циклічної вольтамперометрії встановлено окисно-відновлювальні характеристики рослинних екстрактів, та показано, що всі розглянуті екстракти мають високу відновлювальну здатність та можуть бути використані для синтезу наночастинок [11]. В процесі синтезу нанодисперсій срібла не вся кількість рослинного екстракту може бути затрачена на відновлення іонів срібла, а отже антиоксидантний ефект нанодисперсій срібла буде представляти сумарною дією як синтезованих НЧ, так і залишковою кількістю «зелених» органічних сполук.

Метод DPPH• (з використанням вільного радикалу), є одним із розповсюджених непрямих методів оцінки загальної антиоксидантної активності. DPPH• не реагує з флавоноїдами, які не містять гідроксильних груп у В-кільці, а також з ароматичними кислотами, що містять тільки одну гідроксильну групу. Метод базується на властивості стабільного радикалу 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl – DPPH•) реагувати з донорами протонів, включно з фенолами. Враховуючи компонентний склад екстрактів, що використані для зеленого синтезу, вище зазначений метод є актуальним. У випадку дослідження антиоксидантних властивостей нанодисперсій срібла, синтезованих з використанням рослинних екстрактів, використання сукупності електрохімічного і спектрального методів є також доцільним.

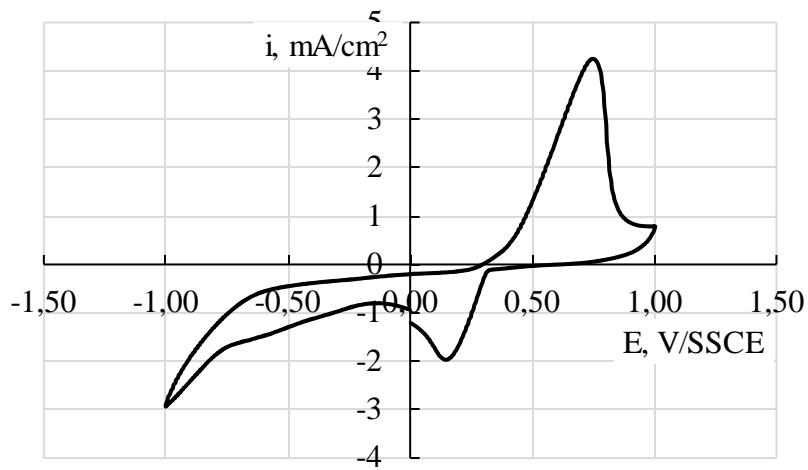
Метою роботи було проведення «зеленого»/фітохімічного синтезу наночастинок срібла (AgNPs) при використанні водних екстрактів жмихів винограду (*Vitis vinifera.*) (ЕЖВ), абрикосу (*Prunus armeniaca*) (ЕЖА), чорної смородини (*Ribes nigrum L.*) (ЕЖС) та дослідження антиоксидантних/антирадикальних властивостей нанодисперсій срібла електрохімічними та спектроскопічними методами.

### **Результати та їх обговорення**

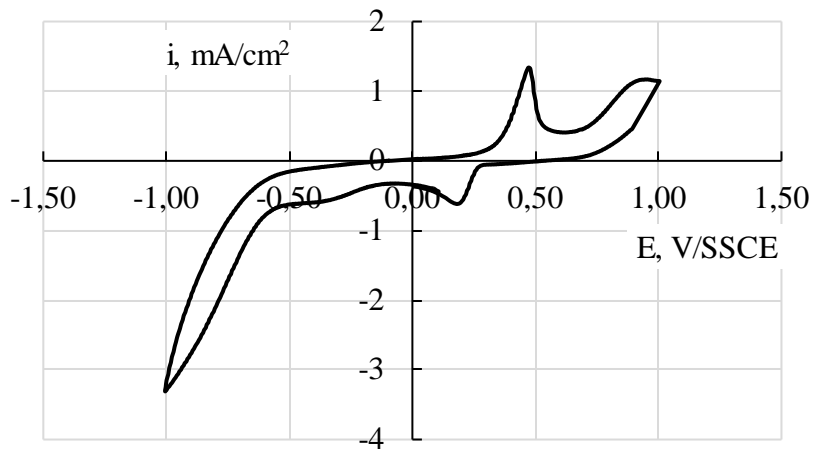
Антиоксидантну активність нанодисперсій срібла оцінювали електрохімічним методом циклічної вольтамперометрії, антирадикальну активність визначали спектрофотометричним методом відносно модельної системи радикалів 1,1-дифеніл-2-пікрілгідразилу (DPPH).

### ***Дослідження окисно-відновлювальної характеристики (антиоксидантної активності) нанодисперсій срібла методом зняття циклічних вольтамперних кривих***

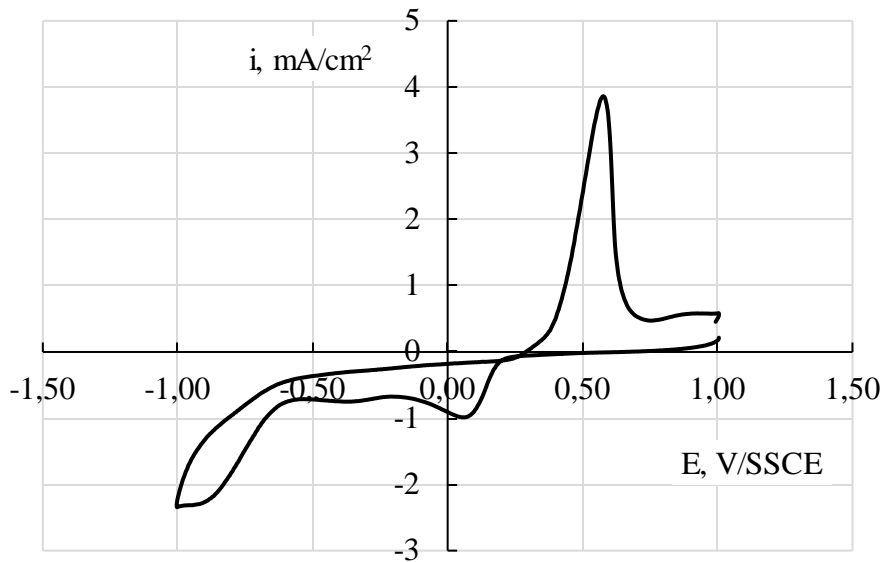
При знятті циклічних вольтамперних кривих в системі нанодисперсії срібла ЕЖА-AgNPs (рисунок 2 а) на кривій помітно два чітких піки, один з яких відповідає окисненню утворених наночастинок срібла, а інший — відновленню іонів срібла.



**а**



**б**



**в**

**Рис. 2.** Циклічні вольтамперограми нанодисперсій срібла ЕЖА-AgNP (а), ЕЖВ-AgNP (б), ЕЖС-AgNP (в) (швидкість сканування 100 мВ/с; ацетатний буфер 0,1 М (рН 4) та NaClO<sub>4</sub> (70:28:2))

Окислення протікає необоротно. При зміні напрямку розгортки на катодній частині кривої з'являється пік при потенціалі  $-0,18$  В, що відповідає відновленню продукту хімічної реакції попередньо сформованих продуктів окислення рослинного екстракту. Циклічна вольтамперограма зразка AgNP, що синтезована з використанням екстракту вичавки чорної смородини як відновника, демонструє два піки окислення при  $0,38$  і  $0,42$  В (рис. 2 в). Загально визнано, що різні розміри нанодисперсій срібла AgNP мають різні вольтамперометричні профілі [12]. Анодний пік при  $0,21$  В обумовлений окисленням наночастинок металів у розмірі квантових точок на вуглецевому електроді [13]. Окислення  $Ag^{(0)}$  в  $Ag^{+}$  підтверджується наявністю піку в діапазоні від  $0,05$  до  $0,45$  В [14].

З отриманих циклічних кривих помітно, що в кожному з розчинів рослинних екстрактів відбувається відновлення та окиснення іонів срібла та наночастинок срібла, відповідно. Отримані два піки з'являються у всіх розчинах при потенціалах  $0,1-0,2$  та  $0,45$  В (відносно хлорид срібного електроду порівняння), але з різними густинами струму. Це пов'язано з тим, що в кожному розчині знаходиться різна кількість наночастинок срібла і сила струму буде більшою в тому розчині, де більша концентрація наночастинок. Найбільша сила струму зафіксована в розчині екстракту винограду та розчині абрикосу після синтезу наночастинок.

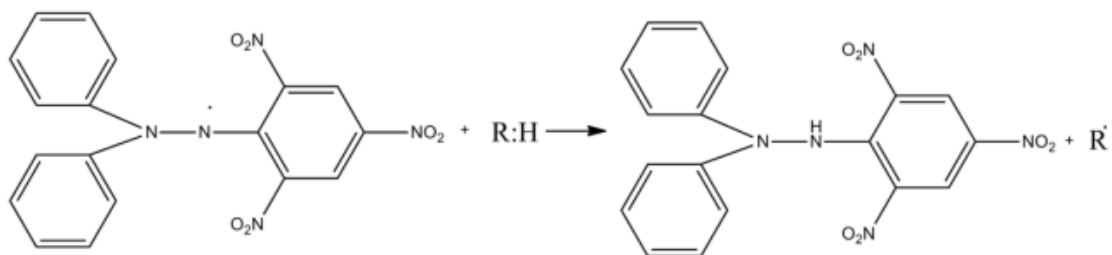
Отже антиоксиданті властивості нанодисперсій срібла синтезованих з екстрактом абрикоса та винограду вищі. Ці результати частково узгоджуються зі ступенем перетворення для іонів срібла. Він максимальний для екстракту винограду ( $93,91\%$ ) та приблизно рівний для абрикосу та смородини ( $65,65$  та  $65,86\%$  відповідно).

***Дослідження антирадикальних властивостей відносно модельної системи радикалів 1,1-дифеніл-2-пікрілгідразилу (DPPH) та з катіон-радикалом АБТС.***

ДФПГ існує у вигляді стабільного вільного радикала внаслідок делокалізації неспареного електрона по всій молекулі. Делокалізація сприяє виникненню фіолетового забарвлення, що характеризується смугою

поглинання приблизно при  $\lambda=520$  нм. При додаванні до розчину ДФПГ, сполуки що може виступати донором атома водню, фіолетовий колір поступово зникає, а розчин набуває блідо-жовтого забарвлення (обумовленого наявністю пікрильної групи) внаслідок утворення гідразину ДФПГ-Н.

На рис. 3 наведено схему відновлення ДФПГ до ДФПГ-Н.



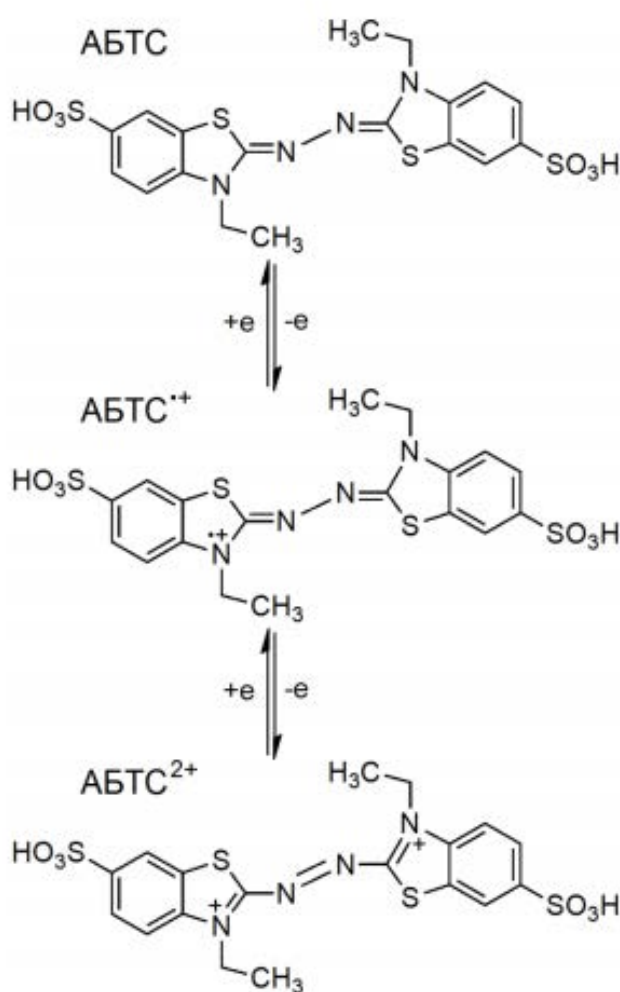
**Рис. 3.** Схема відновлення ДФПГ

Із табл. 1 видно, що система нанодисперсії ЕЖВ – AgNPs виявила найбільшу радикалпоглинальну активність. Активність системи знаходиться в межах 60,2 – 34,7%. В порівнянні з комерційним антиоксидантом бутильованим гідроксианізолом (ВНА) досліджувані нанодисперсії срібла проявляють відносно високу антирадикальну активність.

**Таблиця 1.** Результати визначення антирадикальної активності сполук

Концентрація, мг/мл	Радикал-поглинальна активність, % (%)			
	ЕЖА – AgNPs	ЕЖВ – AgNPs	ЕЖС – AgNPs	ВНГ
0.1	31.0±0.1	60.2±0.1	59.1±0.1	37.1±0.1
0.2	38.3±0.1	71.8±0.1	68.5±0.1	41.4±0.1
0.4	49.6±0.1	80.4±0.1	70.7±0.1	59.6±0.1
0.6	61.6±0.1	90.9±0.1	89.6±0.1	68.4±0.1
1.5	77.6±0.1	99.0±0.1	97.0±0.1	87.3±0.1

Ще одним з розповсюджених методів дослідження антирадикальних властивостей є метод, що передбачає використання катіон-радикала АБТС. Генерація катіон-радикала 2,2'-азино-біс-(3-етилбензтіазолін-6-сульфо кислоти) створює основу для спектроскопічного вимірювання антирадикальної дії розчинів чистих речовин, екстрактів та різних водних сумішей (рис. 4). Враховуючи те, що АБТС<sup>•+</sup> це катіон-радикал, можна припустити, що взаємодія зі сполуками-донорами електронів носитиме дещо інший характер ніж у випадку ДФПГ.



**Рис. 4.** Схема утворення катіон-радикала АБТС.

Якщо у випадку реакції нанодисперсій срібла синтезованих з використанням рослинних екстрактів з ДФПГ в етанолі найбільш імовірним є перебіг реакції за двома конкуруючими процесами: НАТ – hydrogen atom

transfer (механізм взаємодії поліфенольних сполук із радикалами, що полягає у прямому переносі атома водню від фенолу до радикала) і SPLET – sequential proton loss electron transfer (механізм взаємодії фенольних сполук із вільними радикалами, що полягає у послідовній дисоціації молекули фенолу з переносом електрона до радикала), то у випадку реакції із катіон-радикалом АБТС найбільш імовірним є реалізація механізму ET-PT – electron-transfer proton-loss (механізм взаємодії фенольних сполук із вільними радикалами, що полягає у переносі електрона з послідувачим переносом протона від молекули фенолу до радикала).



В табл. 2 наведено кількісні характеристики радикал-поглинальної активності нанодисперсій срібла з катіон-радикалом АБТС. Дані табл. 1 та 2 свідчать, що всі досліджувані сполуки виявляють більшу антирадикальну дію в реакції з ДФПГ ніж з катіон-радикалом АБТС. Реакції ДФПГ і катіон-радикала АБТС з нанодисперсіями срібла можна розділити на концентрації більш і менш ефективні порівняно з комерційним антиоксидантом.

**Таблиця 2.** Результати визначення антирадикальної активності сполук

Концентрація, мг/мл	Радикал-поглинальна активність, %			
	ЕЖА – AgNPs	ЕЖВ – AgNPs	ЕЖС – AgNPs	ВНТ
0.1	5.3±0.1	10.2±0.1	9.1±0.1	11.1±0.1
0.4	25.6±0.1	53.4±0.1	20.5±0.1	29.9±0.1
0.6	40.6±0.1	60.8±0.1	37.1±0.1	55.7±0.1
1.5	54.2±0.1	79.5±0.1	48.2±0.1	68.4±0.1

Для досліджуваних систем ефективними є концентрації більші 0,4 мг/мл. Отримані результати свідчать, що результати спектрофотометричних даних узгоджуються з результатами електрохімічних досліджень визначення антирадикальної/антиоксидантної здатності.

**Таблиця 3.** Деколонізація нанодисперсій срібла з катіон-радикалом АБТС

	ЕЖА – AgNPs
	ЕЖВ – AgNPs
	ЕЖС – AgNPs

### Висновки

Дослідження окисно-відновлювальної антиоксидантної характеристики нанодисперсій методом зняття циклічних вольтамперних кривих свідчить, що всі розглянуті системи нанодисперсій срібла мають високу антиоксидантну активність. Антиоксидантна активність розглянутих систем нанодисперсій зменшується у напрямку екстракт ЕЖВ-AgNP > ЕЖА-AgNP > ЕЖС-AgNP. Отримані результати свідчать, що результати спектрофотометричних даних узгоджуються з результатами електрохімічних досліджень визначення.

### Література

[1] Carocho M., Ferreira I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives //Food and chemical toxicology. – 2013. –Т. 51. – С. 15-25.

[2] Yen G. C., Duh P. D., Tsai H. L. Antioxidant and prooxidant properties of ascorbic acid and gallic acid //Food chemistry. – 2002. – Т. 79. – №. 3. – С. 307-313.

[3] Prieto P., Pineda M., Aguilar M. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E //Analytical biochemistry. – 1999. –Т. 269. – №. 2. – С. 337-341.



[4] Kiokias S., Proestos C., Varzakas T. A review of the structure, biosynthesis, absorption of carotenoids-analysis and properties of their common natural extracts//Current Research in Nutrition and Food Science Journal. – 2016. – T. 4. – №.Special Issue Carotenoids March 2016. – C. 25-37.

[5] Maqsood S. et al. Phenolic compounds and plant phenolic extracts as natural antioxidants in prevention of lipid oxidation in seafood: a detailed review//Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2014. – T. 13. – №.6. – C. 1125-1140.

[6] Barba F. J. et al. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: a review //Trends in Food Science & Technology. – 2016. – T. 49. – C. 96-109.

[7] Dudonné S. et al. Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays //Journal of agricultural and food chemistry. – 2009. – T. 57. – №. 5. – C. 1768-1774.

[8] Kamath S. D. et al. Determination of total phenolic content and total antioxidant activity in locally consumed food stuffs in Moodbidri, Karnataka, India //Advances in Applied Science Research. – 2015. – T. 6. – C. 99-102.

[9]. Zhang Y. et al. Assessment of the correlations between reducing power, scavenging DPPH activity and anti-lipid-oxidation capability of phenolic antioxidants //LWT-Food Science and Technology. – 2015. – T. 63. – №. 1. – C. 569-574.

[10] Hara K. et al. Antioxidant activities of traditional plants in Sri Lanka by DPPH free radical-scavenging assay //Data in brief. – 2018. – T. 17. – C. 870-875.

[11] Vasylyev G.S., Vorobyova V.I., Kuzmenko O.M., Skiba M.I. electrochemical evaluation of reducing Ability of plant extracts / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2019 :Monograph /: KNUTD, 2019,. – pp. 246-267. ISBN 978-617-7506-48-4

[12] Ndikau, M., Noah, N. M., Andala, D. M., & Masika, E. (2017). Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Citrullus lanatus Fruit Rind Extract. International Journal of Analytical Chemistry 1–9.

[13] Chekin F., & Ghasemi, S. (2014). Silver nanoparticles prepared in presence of ascorbic acid and gelatin, and their electrocatalytic application. Bulletin of Materials Science, 37(6):1433-1437

[14] Khan Z. U. H., Khan A., Shah A., Wan P., Chen Y., Khan G. M., Khan H. U. (2016). Enhanced photocatalytic and electrocatalytic applications of green synthesized silver nanoparticles. Journal of Molecular Liquids 220:248–257.

# INVESTIGATION OF THE FILLER CONTENT INFLUENCE ON THE POLYETHYLENE COMPOSITES ELECTRICAL PROPERTIES

Novak D., Zavalnytsky M., Nyzhnyk O.

*Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Nemyrovycha-Danchenka St, 2, 01011*

The work is devoted to the process of the development of electroconductive polymer composites based on polyethylene. Electroconductive polymer films based on PE with different content of aluminum and graphite fillers were obtained. Electrical and optical properties were investigated using standard methods on laboratory equipment. It was shown that the injection of electroconductive fillers in the amount of 20% vol. allows reduction of the specific volumetric electrical resistance to 100 Ohm · m for compositions filled by graphite and up to 230 Ohm · m for compositions filled by aluminum.

**Keywords:** polyethylene; aluminum; graphite; injection; compositions.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВМІСТУ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Новак Д.С., Завальницький М.В., Нижник О.М.

*Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011*

Розвиток техніки все гостріше висуває проблему створення матеріалів нового покоління, структура яких спрямовано організовується під дією експлуатаційних чинників. Велика увага звертається на вивчення властивостей та нових галузей застосування для струмопровідних полімерних композиційних матеріалів та електретів.

Струмопровідні полімерні композиційні матеріали зазвичай отримують шляхом введення у високомолекулярні діелектрики речовин з високою

струмопровідністю (метали, електропровідні сажі, графіт). На сьогодні в різних галузях техніки використовуються полімерні композиції, струмопровідність яких досягає  $10^4$  См/м. За своєю структурою ці матеріали є багатофазовими гетерогенними системами. Їх струмопровідність залежить як від властивостей окремих компонентів, так і від кількості та характеру розподілу в полімері-діелектрику струмопровідного наповнювача [1, 2].

Метою роботи є встановлення впливу вмісту графіту та алюмінію на електричні та оптичні властивості поліетиленових композицій.

### **1. Методика експерименту**

Для одержання струмопровідних композицій, в якості матриці було обрано поліетилен низької щільності марки 16803-070 (ПЕНЦ), а як наповнювачі: графіт марки RFL 99.5 та алюмінієву пудру марки ПАП-2. Алюміній, як металевий наповнювач, характеризується великою питомою струмопровідністю  $3,77 \cdot 10^7$  См/м, дещо нижчою струмопровідністю володіє графіт  $2,6 \cdot 10^6$  См/м [3, 4].

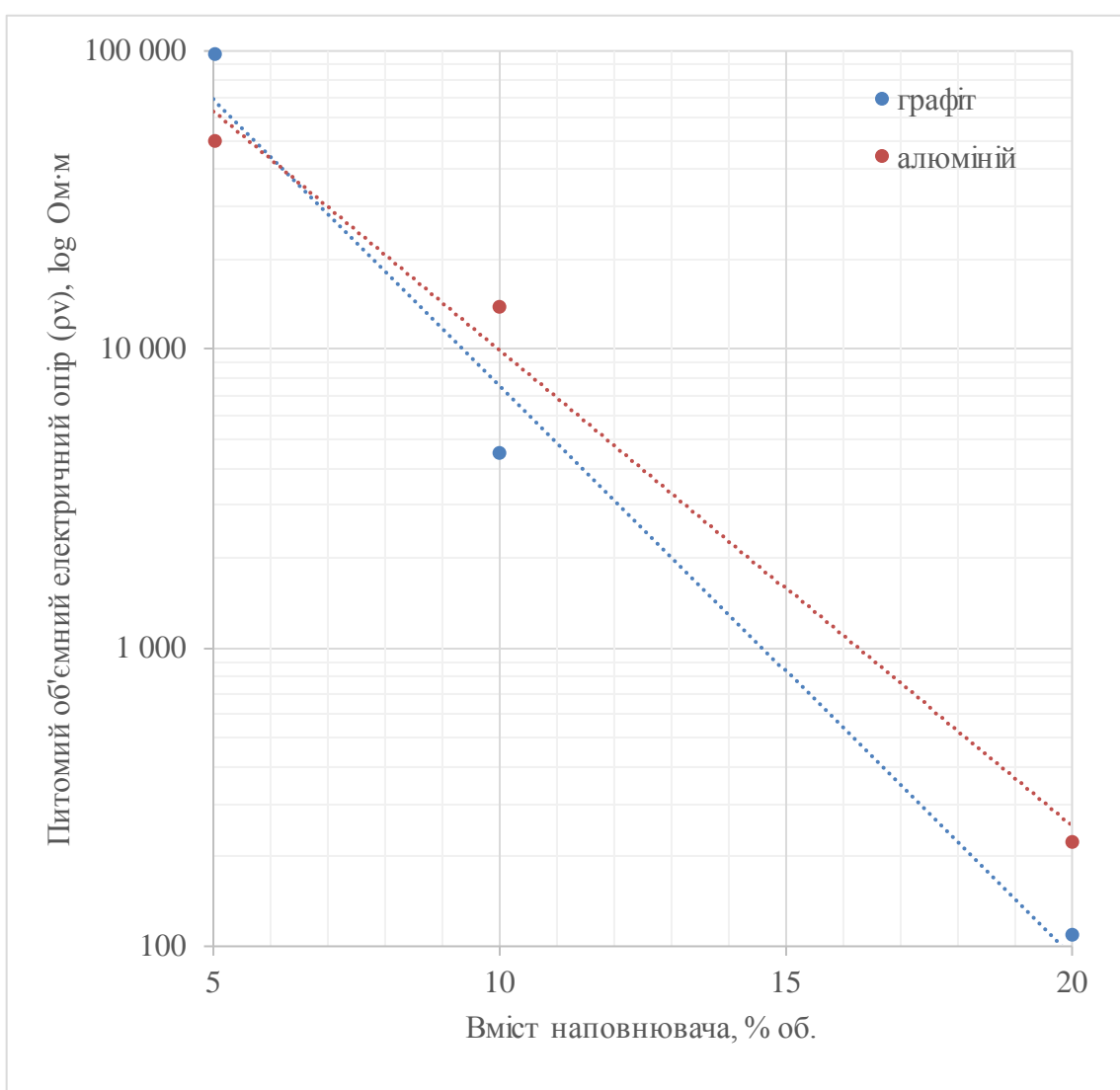
Струмопровідні наповнювачі вводили в полімерну матрицю з використанням лабораторного екструзійного обладнання у кількості - 5, 10 і 20 % об. З отриманих струмопровідних композицій на основі ПЕНЦ в лабораторних умовах було одержано плівки методом «гарячого пресування». Дослідження електричних та оптичних властивостей одержаних композицій проводили за стандартними методиками.

### **2. Результати експерименту та їх обговорення**

В результаті проведення вимірювань питомого об'ємного електричного опору досліджуваних зразків було отримано залежність, яка наведена на рис. 1.

З рисунку 1 випливає, що при вмісті наповнювача 5% об. питомий об'ємний електричний опір для композиції з графітом складає  $\sim 7 \cdot 10^4$  Ом·м, що трохи вище ніж у композиції з алюмінієм  $\sim 6 \cdot 10^4$  Ом·м. Питомий об'ємний електричний опір для поліетиленових композицій при вмісті наповнювача 7% об. складає  $\sim 3 \cdot 10^4$  Ом·м для композицій з графітом та алюмінієм.

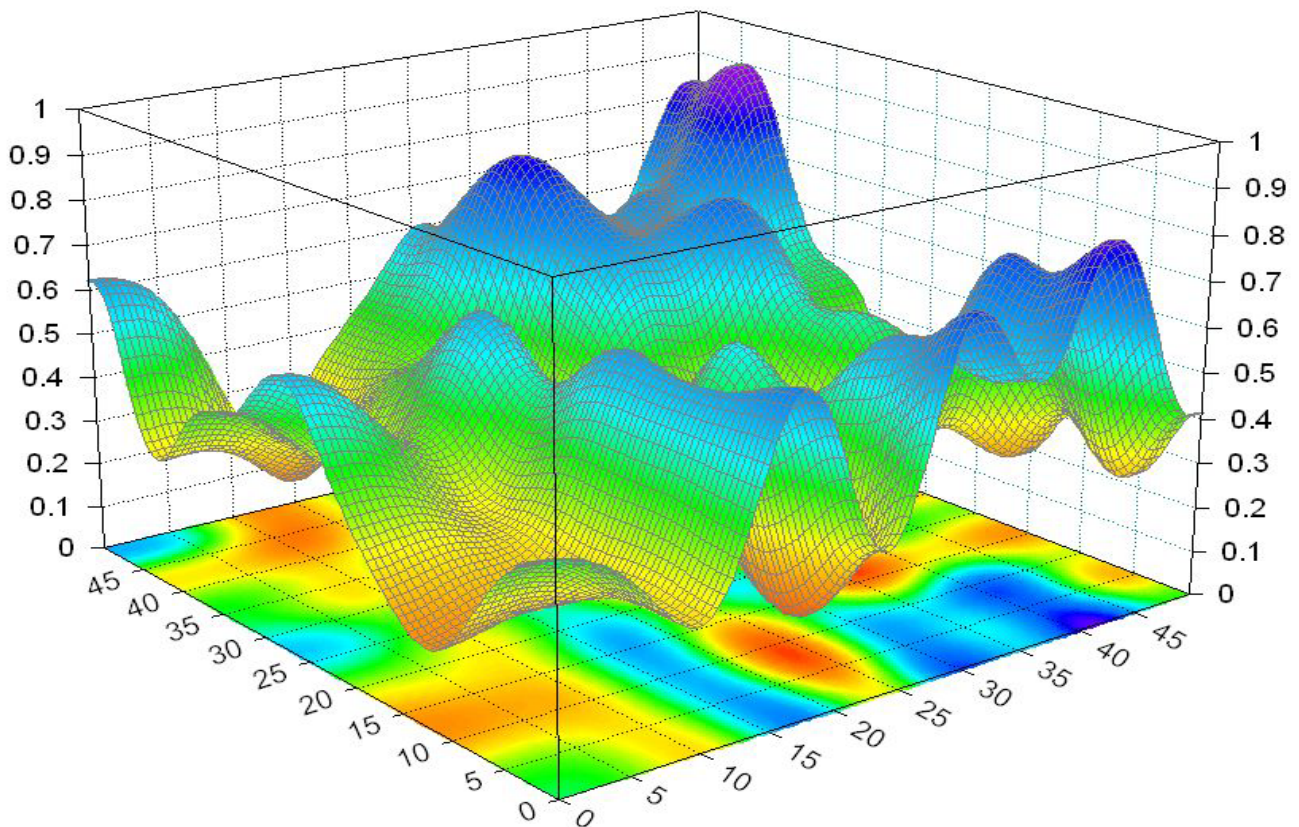
Струмопровідність графіту нижча, ніж струмопровідність алюмінію, однак при вмісті наповнювача в композиції від 10 до 20% об. значення питомого об'ємного електричного опору зменшується від  $\sim 6,5 \cdot 10^3$  Ом·м до  $\sim 100$  Ом·м для композицій наповнених графітом і від  $\sim 12 \cdot 10^3$  Ом·м до  $\sim 230$  Ом·м для композицій наповнених алюмінієм. Це можна пояснити витіснення алюмінієвого наповнювача на поверхню зразка, в результаті чого його фактичний вміст у об'ємі стає нижчим, ніж номінальний, що в свою чергу спричиняє вищий об'ємний опір, ніж прогнозований [5, 6].



**Рис. 1.** Залежність питомого об'ємного електричного опору від вмісту наповнювача

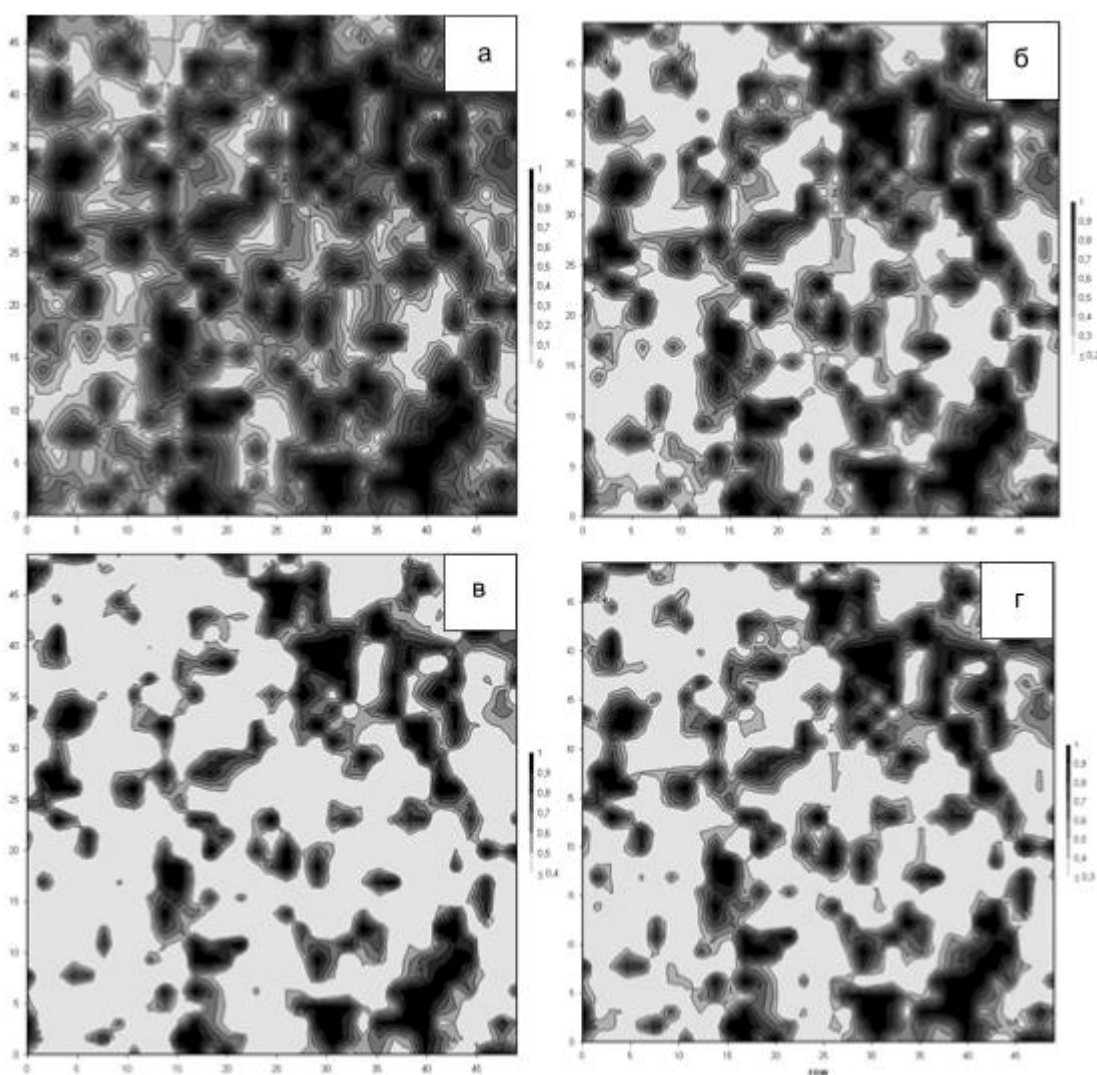
Для визначення впливу дисперсності наповнювача та механізму перенесення заряду проведено дослідження розподілу частинок наповнювача за допомогою методів мікрофотографії та комп'ютерного аналізу. Дослідження проводились на зразках композицій з 5% об. вмістом наповнювача. Найбільш значимі результати було одержано для композицій з алюмінієвим наповнювачем.

Було побудовано апроксимовану поверхню ймовірної об'ємної концентрації наповнювача, яка неведена на рисунку 2.



**Рис. 2.** Апроксимована поверхня ймовірної об'ємної концентрації алюмінію у композиційному матеріалі з фактичною концентрацією 5% об.

Перенесення тривимірної моделі (рис. 2) на площину дозволяє отримати карту ліній рівнів ймовірної концентрації наповнювача в композиційній плівці (рис. 3). Розрахована за картою ліній рівня ймовірної концентрації алюмінію у композиції з фактичними 5% об. складала 44%. При підвищенні нижніх порогових значень, було одержано ймовірні нижні порогові концентрації, які склали 0,2; 0,3 та 0,4 (рис. 3 (б, в, г)). При підвищенні нижнього порогу концентрації до 0,3 (рис. 3 (в)) у матеріалі зберігаються струмопровідні “містки” і ймовірна концентрація складає 13% що відповідає 3,5% об. від фактичного вмісту наповнювача.



**Рис. 3.** Карта ліній рівнів ймовірної концентрації наповнювача в композиційній плівці, що вміщує 5% струмопровідного наповнювача (алюміній) при різноманітних нижніх порогових значеннях: а) 0; б) 0,2; в) 0,3; г) 0,4.

### 3. Висновки

Встановлено, що введення графіту та алюмінію в поліетиленову композицію дозволяє регулювати її електричні властивості. Визначено, що збільшення вмісту струмопровідних наповнювачів до 20% об. призводить до монотонного зниження питомого об'ємного електричного опору від  $\sim 7 \cdot 10^4$  до 100 Ом·м при наповненні графітом і від  $\sim 6 \cdot 10^4$  до 230 Ом·м при наповненні алюмінієм.

### Література

[1] Krupa I., Novak I., Chodak I. Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties, Synth.Met. 145 (2–3) (2004) 245–252.

[2] Gulrez S.K.H., Ali Mohsin M.E., Shaikh H., Anis A., Pulose A.M., Yadav M.K., Qua, E.H.P., Al-Zahrani S.M.A. Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene. Polym. Compos. 2014, 35, 900–914.

[3] Мамуня Є.П. Електрична та термічна провідність полімерних композицій з дисперсними наповнювачами. Укр. хім. журн. 2000-№3,4 С.55-58.

[4] Сажин Б.И., Лобанов А.М., Эйдельмант М.П., Койков С.Н., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров. изд.2-е пер. Л.: Химия, 1977.-192с.

[5] Budash Y., Novak D., Plavan V.: Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers, Revista de Materiale Plastice 53(4), pp. 693-698, 2016

[6] Novak D., Budash Y., Bereznenko N.: Graphic modeling of conductive filler spatial distribution in polymer matrix, Vlakna a Textil 23(2), pp. 37-42, 2016

# CHEMICAL DISSOLUTION OF BERYLLIUM BRONZE AT PROPORTIONAL ETCHING IN VARIOUS ELECTROLYTES

Egorova L.<sup>1</sup>, Datcenko V.<sup>1</sup>, Larin V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Kharkiv National Automobile and Highway University*

*61002, Yaroslava Mudrogo st.25, Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup> *Research Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University*

*61077, Svobody sq.4, Kharkiv, Ukraine*

The process of chemical ionization of Cu98Be alloy in solutions of various composition based on FeCl<sub>3</sub> was investigated. On the base of our first investigations of determination of the ionization rate of Cu98Be alloy in various electrolytes, the solution of FeCl<sub>3</sub> was chosen as a basic component of etching solution. The series of five composition of etching solutions which provide high etching rate and uniform dissolution of beryllium bronze components was selected. With the aim of determination of beryllium bronze chemical dissolution selectivity, the etching process in ferric chloride solutions during the long period of time was studied. As the quantitative indexes of Cu98Be alloy etching evenness the coefficients of alloy components dissolution selectivity were determined. While the full etching solutions exhausting the low-soluble compounds were formed. The mineralogical composition of low-soluble compounds in exhausted etching solutions was determined by X-ray-phase analysis. The compounds of beryllium and copper (I) were absent in precipitate. The optimal compositions of etching solutions providing high-quality etching of beryllium bronze according to several criteria – high process speed, uniform dissolution of alloy components, high capacity for both components of beryllium bronze were proposed. The obtained results are of great importance in practical use because they allow selecting the composition of the etching solution, which in turn helps to optimize the technological etching process.

**Keywords:** beryllium bronze; etching; etching solution; dissolution selectivity; exhausting, mineralogical composition



## **ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ БЕРИЛІЄВОЇ БРОНЗИ ПРИ РОЗМІРНОМУ ТРАВЛЕННІ В РІЗНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Єгорова Л.<sup>1</sup>, Даценко В.<sup>1</sup>, Ларін В.<sup>2</sup>

*1–Харківський національний автомобільно-дорожній університет  
61002, м.Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25*

*2 – НДІ хімії при ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4*

Анодні процеси за участю металів і сплавів мають велике практичне значення для технологій обробки металів, гідрометалургії, радіоелектронної промисловості. Саме анодні процеси визначають корозійну стійкість металів і сплавів та істотно впливають на стабільність роботи пристроїв, що працюють за електрохімічним принципом. Друковані плати сьогодні – основа будь-якого електронного пристрою. Це і традиційно стандартні плати для вивідних компонентів, і сучасні високотехнологічні плати з великою щільністю малюнка: SMD (плати для поверхневого монтажу), РСМСІА (модемні плати для персональних комп'ютерів), Smart Cards (інтелектуальні картки з вбудованою логікою і мікропроцесором), мультичіпові модулі, гнучкі друковані плати, плати з оптичним інтерфейсом и т.п. [1-2]. Сучасне виробництво друкованих плат – це сукупність різних технологій, у тому числі і хімічних. У технологіях виробництва друкованих плат застосовується травлення міді та мідних сплавів. Наприклад, мідно-берилієві сплави, які мають високий опір втомі, міцність, пружність, електропровідність і корозійна стійкість. Завдяки вище приведеним властивостям, берилієві бронзи застосовуються для виготовлення пружних елементів відповідального призначення – плоских і кручених пружин, пружних елементів у вигляді гофрованих мембран, струмопровідних пружних деталей електроустаткування, пружних деталей електронних приладів і пристроїв, а також оптико-волоконном телекомунікаційному обладнанні, гніздових роз'ємах для з'єднання інтегральних схем з друкованою платою.

Найбільш застосовують високолеговані берилієві бронзи з вмістом берилію ~ 2%, такі як сплав марки БрБ2 або по зарубіжній специфікації 25 (С17200) [3]. Дуже важливо дотримуватися в цих технологіях мінімального пошкодження поверхневого шару берилієвої бронзи, тому для підготовки поверхні вибирають хімічний процес травлення [4-6].

Актуальним також залишається питання токсичності берилієвих технологій і тому, сьогодні ведуться експерименти по створенню мідних сплавів із середньою провідністю без вмісту Ве. Вони можуть бути виготовлені з широким спектром механічних властивостей, від високо-пластичних до надвисокої міцності, але недоліком є висока густина. Очевидно, що зниження густини в мідних сплавах за рахунок варіювання легуючих елементів дуже обмежені і навряд чи будуть вносити значний вклад в істотне збільшення питомої міцності.[7]. Отже берилієва бронза володіє унікальним набором фізико-механічних властивостей. Крім того, при механічній обробці БрБ2 необхідно добре контролювати виділення токсичного пилу, але і ця проблема успішно вирішується при розмірній обробці мідно-берилієвого сплаву операцією хімічного травлення. Встановлення закономірностей і стадійності процесів хімічного і електрохімічного розчинення металів і сплавів в розчинах, які традиційно застосовують, а також створення нових електролітних систем сприяють удосконаленню технологій, можливості управління технологічними процесами, визначенню режимів експлуатації виробів.

### ***Проблема, її зв'язок з науковими і практичними завданнями***

Аналіз літературних даних показав, що результати вивчення хімічного і анодного розчинення берилієвої бронзи в концентрованих водних середовищах практично відсутні. Питання селективного розчинення мідних сплавів, розглянуто у багатьох авторів [8-9]. Це обумовлено, перш за все, необхідністю захисту конструкційних матеріалів від селективної корозії, яка є причиною різкого і незворотного погіршення механічних властивостей металевих сплавів та призводить до їх повного руйнування. Поряд з негативними ефектами селективного розчинення сплавів активно вивчається можливість застосування

процесу вибіркового розчинення дво- і багатокomпонентних твердих розчинів для отримання високорозвинених, мікро- і нанопористих матеріалів [10]; найбільш відомим прикладом процесу є скелетний нікель, синтезований Рене на початку минулого століття. Застосування друкованих плат стало основою високовиробничого, економічного, повністю автоматизованого виробництва електронної апаратури. При виготовленні друкованих плат застосовують технологічну операцію травлення міді та мідних сплавів. [11].

При травленні мідних сплавів показниками якості є: проведення процесу з високою швидкістю, рівномірністю травлення в часі, рівномірністю по розчиненню компонентів сплаву, великою ємністю розчину по метало-іонам – компонентам сплаву. Крім того, розглядаючи процес травлення з хімічної точки зору, важливо враховувати залежність фактора підтравлювання від природи розчину травлення. Саме тому, основним експериментально-дослідницьким завданням стала розробка хімічних складів травильних розчинів, що поєднують в собі добрі показники мікро-травлення і забезпечують створення рівномірного мікрорельєфу з високою площею поверхні [12-13]. Залежно від цього необхідно підбирати склад травильного розчину.

**Мета:** вивчення хімічної іонізації сплаву БрБ2 в різних електролітах та оптимізація технологічного процесу травлення берилієвої бронзи за рахунок підбору складів травильних розчинів.

### **Методи дослідження**

Визначення швидкості хімічного травлення за допомогою гравіметричного методу ґрунтувалося на використанні дискового електроду, що обертається (ОДЕ), виготовленого із сплаву БрБ2, при  $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ . Елементний склад сплаву БрБ2 визначено гравіметричним методом по ДОСТ 15027.13-77. Масова частка берилію в сплаві БрБ2 становить 1,78%. Для з'ясування стану матеріалу (сплав БрБ2), а саме загартований або зістарений було проведено визначення твердості сплаву БрБ2 по Бринеллю НВ на твердомірі UIT-NBW-1S за допомогою програми «Визначення твердості матеріалів втисненням сферичного індентора».

Було визначено, що твердість по Бринеллю  $HV = 284,3$  - що відповідає зістареному стану берилієвої бронзи [14]. Вміст іонів  $Be^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії, використовуючи спектрометр атомної абсорбції МРА-915 МД. Мінералогічний склад осадів малорозчинних сполук, що утворюються у виснажених травильних розчинах, визначали за допомогою рентгенофазового аналізу. Порошкові дифрактограми отримані на дифрактометрі «Siemens D500» (випромінювання  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.54184\text{\AA}$ , графітовий монохроматор на вторинному пучку, геометрія Бреґґа-Брентано). Первинна ідентифікація фаз виконана по картотеці PDF-1, що входить в програмне забезпечення дифрактометра. Розрахунок рентгенограм зразків виконаний за методом Ритвельда, з використанням програми FullProf [15].

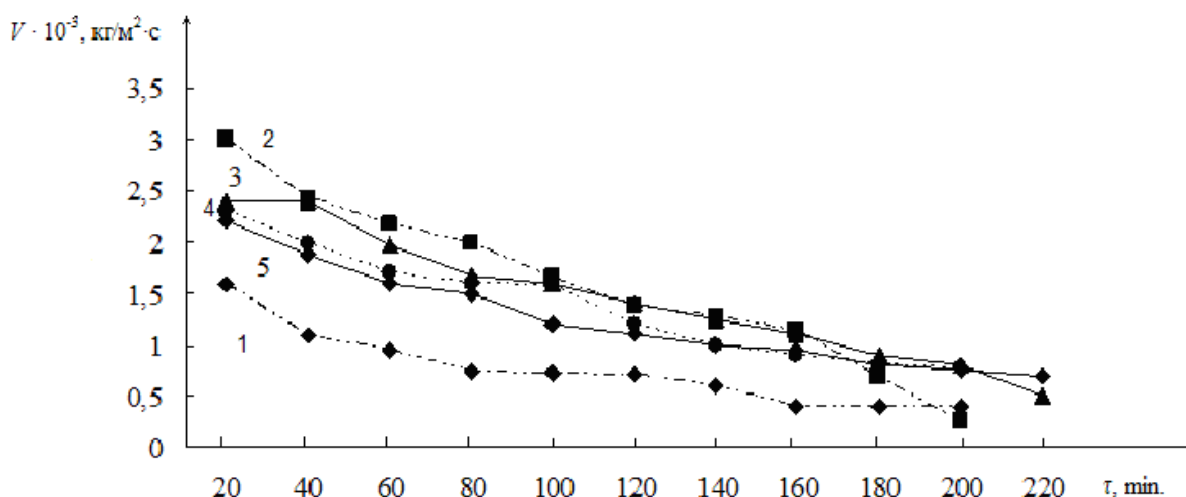
### ***Вивчення стабільності процесу хімічного травлення сплаву БрБ2 в часі***

За допомогою методу обертового дискового електрода (швидкість обертання 74 об / с) була проведена серія експериментів по вимірюванню швидкості розчинення берилієвої бронзи БрБ2 в розчинах різного складу та методом атомної абсорбції визначена селективність розчинення компонентів сплаву. На підставі отриманих даних були обрана серія з п'яти складів травильних розчинів, які забезпечують високу швидкість травлення і рівномірне розчинення компонентів берилієвої бронзи (табл.1):

**Таблиця 1.** Результати дослідження швидкості іонізації сплаву БрБ2 і селективності розчинення компонентів сплаву в досліджуваних розчинах (час травлення сплаву БрБ2 20 хв; 25°C)

	Склад розчину, моль/л	$V \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>2</sup> ·с	Вміст іонів, г/л		Коефіцієнти селективності компонентів сплаву	
			Be <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Z <sub>Be</sub>	Z <sub>Cu</sub>
1	0,5 М FeCl <sub>3</sub>	1,61	0,0964	5,04	0,95	1,1
2	1,0 М FeCl <sub>3</sub>	2,99	0,0915	5,57	0,8	1,24
3	0,5М FeCl <sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,2	0,0628	3,86	0,81	1,25
4	0,5М FeCl <sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 0,25М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,3	0,0459	2,27	1,0	1,0
5	0,5М FeCl <sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 0,5М HCl	2,4	0,0625	3,45	0,9	1,1

Однак дані результати стосуються швидкості травлення латуні тільки в початковий момент часу. По мірі розчинення компонентів сплаву БрБ2 змінюється склад травильного розчину і, відповідно, швидкість розчинення компонентів сплаву. У зв'язку з цим дуже важливою є перевірка стабільності процесу травлення берилієвої бронзи в часі. Для цього були зняті  $v - \tau$ – криві зміни швидкості розчинення сплаву БрБ2, представлені на рис. 1:



**Рис. 1.** Зміна швидкості травлення сплаву БрБ2 в часі.

У розчинах складу моль / л:

1–0,5М FeCl<sub>3</sub>; 2–1,0М FeCl<sub>3</sub>; 3–0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5М HCl; 4–0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,25М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5–0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Вид кривих  $v$ - $\tau$  (рис. 1) подібний до кривих при травленні чистої міді та мідних сплавів[16]. Ми розглядали нахил прямолінійної ділянки кривої  $v$ - $\tau$  в середині циклу травлення. Для травильних розчинів, що мають східчастий вид залежності  $v$ - $\tau$  виділення однієї прямолінійної ділянки неможливо. Це не означає, що чим менше швидкість травлення, тим процес більш тривалий і навпаки.

В деяких розчинах відбувається різке припинення травлення з випадінням осаду малорозчинної сполуки, при цьому нахил кривої  $v$ - $\tau$  малий. Дуже важливо підібрати такий склад розчинів для травлення, щоб швидкість розчинення сплаву протягом початкового періоду підвищувалася або зменшувалася не різко, а в середині циклу травлення була б стабільна на проміжному рівні – криві 1, 3 і 4 рис. 1. Згідно з експериментальними даними рис. 1 були обчислені показники травлення, а саме максимальна, мінімальна і середня в часі швидкість травлення сплаву, різниці між значеннями швидкості травлення берилієвої бронзи за цикл травлення, які і наведені в таблиці 2.

Кількісні характеристики травлення для складів розчинів, рекомендованих як високошвидкісні (криві 3 і 4, рис. 1), одночасно відрізняються найбільш високими значеннями різниці швидкостей травлення бронзи БрБ2 ( $v_{max} - v_{min}$ ), ( $v_{max} - v_{med}$ ) і ( $v_{med} - v_{min}$ ) (склади розчинів 3 і 4 відповідно в таблиці 2). Саме дані показники, а не первісне значення швидкості травлення, оптимально характеризують здатність розчину до тривалого високошвидкісного травлення сплаву.

**Таблиця 2.** Кількісні характеристики травлення сплаву БрБ2

№ п\п	Склад розчину, моль/л	*Швидкість травлення сплаву БрБ2, кг/м <sup>2</sup> ·с			Різниця між значеннями швидкості травлення сплаву БрБ2		
		$v_{max}$	$v_{min}$	$v_{med}$	$v_{max} - v_{min}$	$v_{max} - v_{med}$	$v_{med} - v_{min}$
1	0,5М FeCl <sub>3</sub>	1,61	0,39	1	1,22	0,61	0,61
2	0,5М FeCl <sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,0	0,7	1,35	1,3	0,65	0,65
3	0,5М FeCl <sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,25М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,2	0,77	1,5	1,43	0,7	0,73
4	0,5М FeCl <sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,5М HCl	2,5	0,8	1,65	1,7	0,85	0,85
5	1,0М FeCl <sub>3</sub>	2,7	0,3	1,5	2,4	1,2	1,2

\* $v_{max}$  – максимальне значення швидкості травлення сплаву БрБ2 за цикл травлення;  $v_{min}$  – мінімальне значення швидкості травлення сплаву БрБ2 за цикл травлення;  $v_{med}$  – середнє значення швидкості травлення сплаву БрБ2 за цикл травлення.

Висока швидкість травлення в розчині 1,0М FeCl<sub>3</sub> (крива 2, рис.1) в порівнянні іншими обумовлена, перш за все, найбільшою концентрацією іона - окислювача Fe<sup>3+</sup>.

Швидкість розчинення сплаву зростає як в залежності від концентрації іона Fe<sup>3+</sup>, так і від сумарної концентрації іонів хлору і рН розчину, що забезпечують добавки до розчину 0,5М FeCl<sub>3</sub> у вигляді Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Саме цим можна обґрунтувати високошвидкісне травлення сплаву БрБ2 в розчині 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5М HCl. Крім того, зростання швидкості розчинення берилієвої бронзи можна пояснити утворенням в розчині комплексів заліза (III), що активують розчинення мідної складової сплаву, в той час як зниження рН розчину забезпечує розчинення берилієвої компоненти сплаву БрБ2.

### *Дослідження рівномірності розчинення берилієвої бронзи*

Розчинення берилієвої бронзи проводили в одному і тому ж об'ємі розчину до появи завислої твердої фази. Концентрації метало-іонів в відпрацьованих розчинах, визначені атомно-абсорбційним методом, представлені в таблиці 3. Удосконалити технологічний процес травлення можна за рахунок збільшення його тривалості без скидання відпрацьованих розчинів в промисловий стік. У цьому випадку використовують розчини, що мають найбільш високу ємність по компонентам сплаву – це розчини складу 3 (22,1 г/л) і складу 4 (22,2г/л) таблиці 3. Сумарна концентрація іонів міді і берилію в даний момент часу відповідає «ємності» розчину по компонентам сплаву БрБ2, які розчиняються.

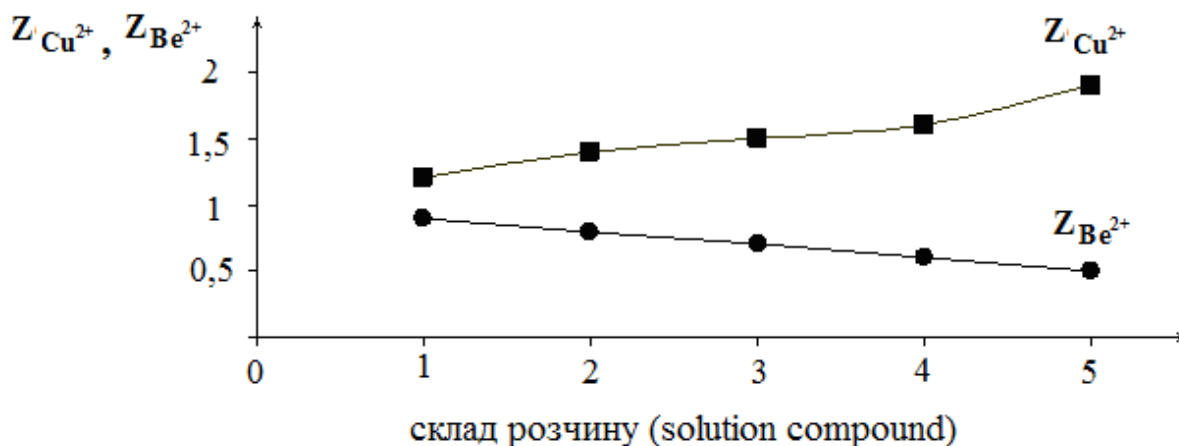
**Таблиця 3.** Результати атомно - абсорбційного аналізу виснажених травильних розчинів (час травлення сплаву БрБ2 200 хв.; 25°C)

№ п/п	Склад розчину, моль/л	Тривалість циклу травлення до початку випадіння осаду, хв	Концентрації іонів, г/л		Сумарна концентрація іонів міді і берилію, г / л
			Be <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
1	0,5M FeCl <sub>3</sub>	160	0,175	10,27	10,45
2	0,5M FeCl <sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	180	0,291	19,98	20,27
3	0,5M FeCl <sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	160	0,304	21,78	22,1
4	0,5M FeCl <sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,5M HCl	180	0,281	21,93	22,2
5	1,0M FeCl <sub>3</sub>	160	0,222	20,8	21,0

Дуже важливо для оптимізації технологічного процесу травлення, щоб склад травильного розчину забезпечував рівномірність розчинення компонентів берилієвої бронзи. Кількісними показниками, за допомогою яких можна судити



про рівномірність або вибіркковість розчинення сплавів, є коефіцієнти селективності розчинення компонентів сплаву  $Z$ . Коефіцієнти  $Z_{\text{Be}}$  і  $Z_{\text{Cu}}$  для берилієвої бронзи були розраховані на підставі результатів атомно-абсорбційного аналізу розчинів за концентраціями іонів міді і берилію, які перейшли в розчин, і за даними про точний склад сплаву БрБ2 (рис. 2):



**Рис. 2.** Коефіцієнти селективності розчинення компонентів сплаву БрБ2 після 200 хв травлення в розчинах різного складу: 1 – 0,5М FeCl<sub>3</sub>; 2 – 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 3 – 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,25М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4 – 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5М HCl; 5 – 1,0М FeCl<sub>3</sub>

Як видно з рис.2, коефіцієнти селективності після 200 хв. травлення найбільш близькі в розчині – 0,5М FeCl<sub>3</sub>, тобто саме цей склад травильного розчину забезпечує рівномірне травлення по обом компонентам сплаву БрБ2. Починаючи з розчину складу 2 і далі 3, 4, 5 (рис.2) можна говорити про збільшення вибіркового розчинення мідної компоненти сплаву як при травленні 20 хв. часу, так і при 200 хв. Це можна пояснити східчастою іонізацією мідної складової сплаву БрБ2, тобто спочатку до Cu(I), потім по другій сходинці відбувається окислення сполук Cu(I) розчиненим киснем [17]. Щодо іонів берилію, то вони з іонами хлору утворюють малостійкі комплекси. Більш того, якщо порівняти коефіцієнти селективності розчинення компонентів сплаву після 20 хв травлення (див. табл.1) і після тривалого травлення (200 хв), то з

усіх досліджуваних розчинів саме склад розчину 0,5М FeCl<sub>3</sub> забезпечує рівномірне травлення по обом компонентам сплаву і в початковий момент і після тривалого травлення (розчин 1 рис 2). Селективність розчинення міді більш виражена в розчинах складу 3,4, 5 для яких значення рН нижче. Однією з причин цього може бути підвищення стійкості мідно-хлоридних комплексів [18].

### ***Дослідження природи малорозчинних сполук, що утворюються при виснаженні травильних розчинів***

При повному виснаженні травильних розчинів в них утворюються малорозчинні сполуки. Мінералогічний склад цих сполук було визначено рентгенофазовим аналізом (табл.4).

Як видно з табл. 4 в кожному зразку присутня фаза FeOOH і фаза CuCl<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> в найбільшій кількості. Причому осад отриманий з розчину складу 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5М HCl більш збагачений CuCl<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (42,7%) в порівнянні з осадом з розчину складу 0,5М FeCl<sub>3</sub>, в якому вміст CuCl<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> становить 21,4%. Це доводить, що найбільшою ємністю по мідній компоненті сплаву БрБ2 має саме розчин складу 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5М HCl, що узгоджується і з результатами атомно-абсорбційного аналізу (см.табл. 3).

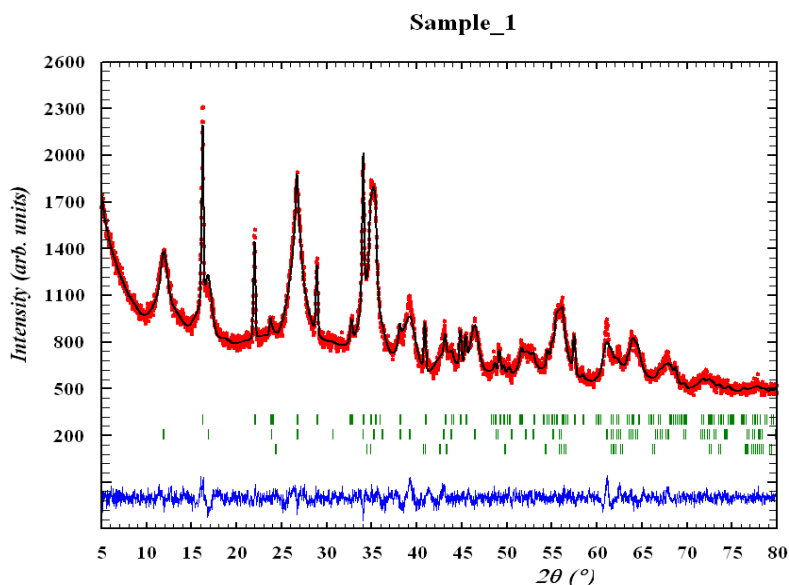
Як видно на рентгендифракційних спектрах (рис. 3) малорозчинних сполук, що отриманні з розчину складу 1 (табл № 4) спостерігаються вузькі та високі дифракційні піки з чого зрозуміло, що і фаза FeOOH і фаза CuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> є добре окристалізованими сполуками та відрізняються розмірами кристалітів.

Берилій не входить до складу сполук осаду і залишається в рідкій фазі у вигляді комплексів (див. табл.4). Раніше нами було доведено, що кислотність середовища сприяє утворенню комплексних частинок берилію, а саме не тільки хлоридних комплексів BeCl<sup>+</sup> та BeCl<sub>2</sub>, а навіть – Be(OH)<sub>2</sub> і BeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>. [18]. Як видно з результатів рентгенофазового аналізу отриманих малорозчинних сполук в досліджуваних відпрацьованих травильних розчинах не ідентифіковано сполуки одновалентної міді. Відсутність в осаді сполук Cu (I) доводить перебіг двохстадійного окислення міді і накопичення іонів Cu<sup>2+</sup> в

розчині. Це відмінна риса розчинів на основі  $\text{FeCl}_3$ . У хлоридвмістних розчинах, які не містять сильного окислювача, мідь накопичується у вигляді хлоридних комплексів  $\text{Cu(I)}$ , які досить швидко розпадаються з утворенням осаду з малорозчинних сполук. Таким чином, доцільність використання багатокомпонентних травильних розчинів, крім рівномірності травлення сплаву, підтверджується їх більшою ємністю по іонам компонентів сплаву.

**Таблиця 4.** Фазовий склад і характеристики фаз в зразках

№ з/п	Склад травильного розчину	Фаза	Мас. %	Параметри ґраток (Å, °)	Ср. розмір кристалітів, (нм)
1	0,5M $\text{FeCl}_3$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ _Eriochoalcite_Pmna	21.4(3)	a=8.0815(4); b=3.74118(3) c=7.4060(4)	51
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	77.8(3)	a=10.5448(3) c=3.03452 (5)	9
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ _Hematite_R-3c	0.89(11)	a=5.2106 c=12.5469	75
2	0,5M $\text{FeCl}_3$ + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ _Eriochoalcite_Pmna	16.2(2)	a=8.0692(5) b=3.7333(4) c=7.3974(6)	54
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	34.2(5)	a=10.5612(5) c=3.0274(3)	17
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ _Hydromolysite_C2/m	47.3(9)	a=12.212(2) b=6.756(3) c=6.254(6) c=105.32(3)	9
		$\text{Cu}(\text{OH})_2$ _Spertiniite_Cmc2 <sub>1</sub>	2.4(2)	a=2.9918(18) b=10.716(8) c=5.204(2)	23
3	0,5M $\text{FeCl}_3$ + 0,5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ + 0,5M HCl	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ _Eriochoalcite_Pmna	42.7(5)	a=8.08487(17) b=3.7434(2) c=7.41062(18)	126
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	57.3(8)	a=10.5755(16) c=3.0349(7)	5
4	1,0M $\text{FeCl}_3$	$\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ _Eriochoalcite_Pmna	19.6(4)	a=8.0763(4) b=3.7312(4) c=7.4024(4)	31
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	80.4(7)	a=10.5447(14) c=3.0337(6)	5



**Рис.3.** Рентгендифракційний спектр малорозчинних сполук, які отримані з розчину 0,5М FeCl<sub>3</sub>: а – реальний спектр, б – штрих-діаграма, в – модельний розподіл ліній спектру

### Висновки

- Досліджено процес хімічного розчинення берилієвої бронзи в розчинах різних електролітів та стабільність його в часі;
- Вивчено селективність розчинення компонентів сплаву БрБ2 при довготривалому травленні та визначено, що склад розчину 0,5М FeCl<sub>3</sub> забезпечує рівномірне травлення по обом компонентам сплаву БрБ2;
- Встановлена хімічна природа малорозчинних сполук, які утворюються при виснаженні травильних розчинів. Відсутність сполук одновалентної міді доводить перебіг двохстадійного окислення міді і накопичення іонів Cu<sup>2+</sup> в розчині.
- Запропоновані склади розчинів електролітів, які забезпечують високошвидкісне, довготривале хімічне травлення, з високою ємністю по компонентам сплаву БрБ2: 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5М HCl та 0,5М FeCl<sub>3</sub> + 0,5М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,25М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Література

- [1] Черкасов С. Печатный монтаж / С. Черкасов // Электроника: Наука, Технология, Бизнес – 2005. – № 6. – С. 67-69.

- [2] Шмаков М. Школа производства ГПИС. Фотолитография. Третий этап – передача рисунка на материал интегральной микросхемы / М Шмаков, В. Паршин // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 5. – С. 72-77.
- [3] Тебякин А., Фоканов А., Подуражная В. Многофункциональные медные сплавы / Труды ВИАМ. – 2016 - № 12(48) - С. 37-44.
- [4] Качагин А., Н. Кривохижина Н., Савицкий А., Короткова Н. Создание комплекса изготовления пружинных деталей / Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. - 2008 - № 5 - С. 41-46.
- [5] Медведев А. Материалы для гибких печатных плат / Технологии в электронной промышленности. – 2011 – № 3– С.12-19.
- [6] Walker P., Tarn W. H. Handbook of metal etchants. – Boston London NewYork Washington CRC Press LLC Boca Raton, D.C., 1991 – 1415 p.
- [7] Altenberger I., Kuhn H. A. and Müller H. R. Material properties of high-strength beryllium-free copper alloys / Int. J. Materials and Product Technology. – 2015– Vol. 50, No. 2, – P.124-145.
- [8] Corrosion behavior of different brass alloys for drinking water distribution systems J. Choucri, F. Zanotto, V. Grassi, A. Baibo, M. Touhami, I. Mansouri, C. Monticelli // Metals. - 2019 - № 9(649) - P. 1-19.
- [9] Козадеров О. А. Гетерогенное фазообразование и развитие поверхности при селективном растворении сплавов / Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016 –Том 18, № 4, С. 444—459.
- [10] Erlebacher J. Dealloying of Binary Alloys Evolution of Nanoporosity. – New-York (USA) In book: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology., CRC Press, SSSR, 1979 – vol. 15, pp. 62—131. 2004 – , pp. 893—902.
- [11] Медведев А. Конструкции и принципы изготовления печатных плат / Технологии в электронной промышленности. – 2011–№ 4– С. 12-18.
- [12] Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? / Технологии в электронной промышленности. 2011 – № 3 – с. 12-19.
- [13] Смертина Т. Высокоточное травление. От теории к практике / Технологии в электронной промышленности. 2008 – № 3 – с. 12-19.
- [14] Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір 48174 Україна. Визначення твердості матеріалів втискуванням сферичного індентора / Мощенок В.І. – авторські права належать Мощенок В.І., ХНАДУ, дата реєстрації 04.03.2013.
- [15] Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
- [16] Изучение процесса травления  $\alpha$  – латуни в концентрированных хлоридных рас творах. Л. М. Егорова, Э. Б. Хоботова, В. И. Ларин, О. И. Юрченко, М. А. Добриян, Н. П. Титова // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С.155–159.
- [17] Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида меди (II) / Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 10. – С. 107-112.
- [18] Ларин В.И, Егорова Л. Химическая ионизация сплава бериллиевой бронзы в хлоридных растворах/ Укр. хим. журнал. – 2018. – Т. 84, №3. – С. 20-27.

## SELECTION OF LINGOSULPHANATE FOR THE DISPERSION OF CARBON MATERIALS

Bugayova K., Butenko O., Chernysh O., Tverdokhlib V., Khomenko V., Barsukov V.

*Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, str., Nemirovicha-Danchenko, 2, 01011*

The paper considers the possibility of using lingsulphanates in the technology of manufacturing electrically conductive polymer composites based on carbon materials. They can be successfully used in the process of dispersing carbon black. The efficiency of dispersion depends substantially on the molecular weight of lingsulphanates and their concentration in solution.

**Keywords:** lingsulphanate, dispersion, carbon black, solution, polymer, composition.

## ВИКОРИСТАННЯ ЛІНГОСУЛЬФАНАТУ В ЯКОСТІ ДИСПЕРГУЮЧОГО АГЕНТУ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Бугайова К., Бутенко О., Черниш О., Твердохліб В., Хоменко В., Барсуков В.

*Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011*

Широке використання електроніки призводить до істотного збільшення електромагнітного випромінювання, яке негативно впливає на навколишнє середовище. Для захисту від цього випромінювання все частіше використовують електропровідні полімерні композити, які добре відбивають електромагнітні хвилі. Ефективність екранування в значній мірі залежить від електропровідності композитів. Композити на основі графітів обов'язково вимагають наявності електропровідної добавки у вигляді технічного вуглецю.

Зазвичай промислові марки технічного вуглецю знаходяться в гранульованому стані. Від дисперсності цього матеріалу залежить ефективність сформованої полімерної матриці електропровідної сітки. У даній роботі диспергування гранульованого технічного вуглецю марки «Вулкан» (США)

здійснювалося за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДМ-А1200Т у присутності лінгосульфана.

Лінгосульфани відносяться до дешевих нешкідливих побічних продуктів, отриманих з целюлози рослинної сировини [1]. Лінгосульфани мають ряд корисних властивостей [2]. Їх використовують в якості інгібіторів корозії металів. Вони здатні виконувати функцію комплексу з переносом заряду. Додавання лінгосульфана в розчини інших полімерів призводить до зниження в'язкості цих розчинів. Маючи ароматичну природу, лінгосульфани інтенсивно поглинають ультрафіолетове випромінювання. Завдяки специфіці будови макромолекул вони мають властивості аніонної поверхнево-активної речовини [3]. В процесі диспергування колоїдний лінгосульфат адсорбується на поверхні частинок, надаючи їм негативний заряд, що перешкоджає агрегації частинок. Як показав експеримент ефективність диспергування істотно залежить від концентрації лінгосульфана в розчині і рН середовища. Ймовірно, що ці фактори впливають на справжній або колоїдний стан розчину. Критична концентрація 287щело утворення у воді складає приблизно 1,5%. При значному підвищенні концентрації лінгосульфатів в композиті його електропровідність зменшується. Застосування дистильованої води сприяє набухання макромолекул і взаємному відштовхуванню частинок.

## Література

[1] Богомолів Б.Д., Сапотницький С.А., Соколов О.М. і др. Переробка сульфатного і сульфитного щелоков. М., 1989. 360 с.

[2] Афанасьєва Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н. Структура и физико-химические свойства лингосульфатов. Екатеринбург, 2005. 162 с.

[3] Д.П. Савицкий, К.В.Макарова, А.С. Макаров. Поверхностно-активные свойства водных растворов лингосульфата натрия. Химия растительного сырья, 2012. №2. С.41-45.

Розглянуті перспективні процеси та матеріали в таких пріоритетних напрямках прикладної електрохімії, як електрохімічні джерела струму, гальванотехніка, захист від корозії, електрохімічні сенсори, сучасні електрохімічні та споріднені технології. Стан досліджень в цих пріоритетних напрямках електрохімії в значній мірі визначає прогрес у загальному розвитку науки і техніки XXI століття та сприяє створенню принципово нових видів продукції та технологій. Монографія рекомендована для науковців, викладачів, аспірантів, студентів профільних закладів вищої освіти, інженерно-технічних працівників електрохімічних та споріднених виробництв.

*Наукове видання*

*Барсуков В'ячеслав Зіновійович  
Борисенко Юлія Володимирівна  
Хоменко Володимир Григорович  
Лінючева Ольга Володимирівна*

## **ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ТА ПРОЦЕСИ В ПРИКЛАДНІЙ ЕЛЕКТРОХІМІЇ - 2020**

Монографія

Науковий редактор *В. З. Барсуков*  
Відповідальний за поліграфічне видання *А. В. Пугач*

Підп. до друку 25.11.2020 р. Формат 60x84 1/16.  
Ум. друк. арк. 16,73. Облік. вид. арк. 13,10,00. Наклад 300 пр. Зам. 1527.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет технологій та дизайну.  
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ-11, 01011.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,  
виготовників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 993 від 24.07.2002.