



INTERNATIONAL SOCIETY
OF ELECTROCHEMISTRY



KYIV NATIONAL UNIVERSITY
OF TECHNOLOGIES AND DESIGN



IGOR SIKORSKY KYIV
POLYTECHNIC INSTITUTE

PROMISING MATERIALS AND PROCESSES IN APPLIED ELECTROCHEMISTRY

MONOGRAPH

2019

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 - 2019**

Monograph

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

Kyiv 2019

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:

Ye. V. Kuzminskiy - Prof.Dr., head of department for Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute;

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.

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 2 of 27 November 2019)

P 27 Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2019 : Monograph / V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva; editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv.: KNUTD, 2019 – 285 pages. ISBN 978-617-7506-48-4

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 – 2019

Монографія

Рекомендовано Вченою радою Київського національного
університету технологій та дизайну

Київ 2019

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:

Є. В. Кузьмінський – д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

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

*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 № 2 від 27 листопада 2019)*

П 27 Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії -
2019 : монографія / В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, В. Г. Хоменко,
О. В. Лінючева; за заг. ред. В. З. Барсукова. – Київ: КНУТД, 2019. –
285 с.

ISBN 978-617-7506-48-4

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 978-617-7506-48-4

© В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко,
В. Г. Хоменко, О. В. Лінючева, 2019
© КНУТД, 2019

CONTENT

INTRODUCTION	13
COLLECTIVE MONOGRAPH AUTHORS	15

0.1 ORGANIZATION OF THE ANNUAL STUDENT SCIENTIFIC INTERNATIONAL SYMPOSIUM AT THE DEPARTMENT OF ELECTROCHEMICAL POWER ENGINEERING AND CHEMISTRY OF KNUTD	17
Borysenko Yu.V.	

Part 1. ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

1.1 EFFECT OF CARBON MATERIALS ON THE ELECTROTECHNICAL CHARACTERISTICS OF STARTER LEAD ACID ACCUMULATORS	32
Nefedov V.G., Vashnevsky I.V., Posadna N.I., Polishchuk Yu.V.	
1.2 TOWARD TiO₂ — MnO₂ NANOCOMPOSITE PHOTOELECTRODES FOR ORGANIC DYE DEGRADATION	48
Sokolsky G.V., Gayuk N.V., Zahornyi M.N., Boldyrev E.I., Zudina L.V., Kamenskaya T.A., Melnik A.I.	

Part 2. ELECTRODEPOSITION

2.1 ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Co-Mo-W AND Co-Mo-Zr COATINGS FROM COMPLEX ELECTROLYTES	60
Nenastina T.A., Ved' M.V., Proskurina V.O., Zyubanova S.I.	
2.2 ELECTRODEPOSITION OF THREE-DIMENSIONAL STRUCTURED CADMIUM DOPED TIN COATINGS	67
Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V., Redko R.M., Doronkina L.A.	
2.3 JUSTIFICATION OF ELECTROLYT SELECTION AND CALCULATION OF MATTED ZINCING MODE FOR THE DETAILS OF NOT COMPLICATED PROFILE	76
Babyuk N.V., Barsukov V.Z.	
2.4 IMPROVED METHOD OF CALCULATION OF CONTACT EXCHANGE KINETICS PARAMETERS	87
Maizelis A.O.	

Part 3. CORROSION PROTECTION

- 3.1 ELECTROCHEMICAL FORMATION OF MOLYBDENUM-CONTAINING ANODE OXIDE COATINGS ON AISi₃O₄ STEEL 97**
Shtefan V.V., Kanunnikova N.A.
- 3.2 APPLICATION OF POLARIZATION RESISTANCE METHOD FOR THE CORROSION MONITORING OF ALUMINUM ALLOYS 111**
Buket O.I, Bilousova N.A., Chornobryva N.O., Kushmyruk A. I.
- 3.3 THE USE OF ACID SOLUTIONS OF THIOUREA IN THE PROCESSES OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SURFACE TREATMENT OF SILVER AND ITS ALLOY 925° 121**
Smirnova O., Pilipenko A., Osypa B., Morchenko Ye.
- 3.4 RESEARCH INFLUENCE OF THE SOLUTION ON THE ANTI-CORROSION EFFICIENCY OF ABRICOS TOMATO EXTRACT 129**
Vorobyova V.I., Chygyrynets' O.E.
- 3.5 EFFECT OF HEAT TREATMENT AND COMPOSITION OF ARTIFICIAL SEA WATER ON THE LOCAL CORROSION OF 316L AUSTENITIC STAINLESS STEEL 141**
Bykhinyk O., Pilipenko A.

Part 4. ELECTROCHEMICAL SENSORS

- 4.1 COPPER AS A REPLACEMENT OF LEAD AS AN ANODIC MATERIAL OF GALVANIC OXYGEN SENSOR 152**
Buket O.I., Vashchenko O.M.

Part 5. MODERN ELECTROCHEMICAL AND RELATED TECHNOLOGIES

- 5.1 DEVELOPMENT OF RESISTIVE PVC COMPOSITIONS FILLED WITH COLLOIDAL GRAPHITE 162**
Novak D., Plavan V., Khristonko S., Mostova I.

5.2	ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF PSEUDO ALLOYS OF TUNGSTEN CARBIDE TYPE IN ACID ELECTROLYTES Osmanova M., Lyashok L., Leshchenko S., Ismahilova E., Kolupaev I.	168
5.3	FEATURES OF FORMATION OF POROUS ALUMINUM OXIDE Liashok L.V., Shevchenko H.S., Leshchenko S.A., Brovin O.Yu.	174
5.4	ANODIC OXIDATION OF CUPPER-ZINC ALLOY Datsenko V., Khobotova E., Larin V.	180
5.5	COMBINED CATHODE PROCESSES IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE Rutkovska K.S., Tulsnyi G.G., Chahine I.H., Tulska A.G.	190
5.6	TERNARY Fe-Co-Mo ALLOYS AS CATALYTIC MATERIALS IN OXIDATIONS REACTIONS OF LOW MOLECULAR WEIGHT ALCOHOLS Sachanova Yu.I., Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Volobuyev M.N.	198
5.7	MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF CERAMIC-LIKE PEO-COATINGS ON Al ALLOYS Karakurkchi A.V., Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Gorokhivskiy A.S., Bohdanova K.B., Stepanova I.I.	210
5.8	STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POROUS NIOBIUM OXIDE Lyashok L.V., Vodolazhchenko S.A., Deribo S.G., Gomozov V.P.	226
5.9	RATIONALE FOR THE CHOICE OF LACTIC ACID WORKING CONCENTRATION FOR ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SULPHUROUS ACID Vodolazchenko S.O., Deribo S.G., Chahine I.H., Pavlov B.V.	231
5.10	HIGH-EFFICIENT ANODIC TREATMENT OF STAINLESS STEEL AISI 304 FOR MEDICAL PURPOSE IN DEEP EUTECTIC SOLVENT ETHALINE Kityk A.A., Bannik N.G., Kyn O.V.	239

- 5.11 ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF REDUCING ABILITY OF PLANT EXTRACTS 246**
 Vasyliev G.S., Vorobyova V.I., Kuzmenko O.M., Skiba M.I.
- 5.12 STRUCTURE, PHASE, CHEMICAL COMPOSITION AND SOME PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF BT6 ALLOY AFTER ALITATING AND ALUMOCHROMING 268**
 Loskutova T.V., Smokovych I.Y., Khyzhnyak V.G. Pogrebova I.S., Bobina M.M.

Part 6. THE SHORT ABSTRACTS OF SOME PRESENTED PAPERS

- 6.1 GOLD ELECTRODES MODIFIED WITH POLYELECTROLYTE FOR BIOELECTROCHEMICAL APPLICATIONS 274**
 Grudzień J., Jarosz M., Sulka G.
- 6.2 SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ANODIC TiO₂ IMPREGNATED WITH Co, Cu, Fe IONS FOR PHOTOELECTROCHEMICAL APPLICATIONS 276**
 Sołtys M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Sulka G.
- 6.3 ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE LAYERS 278**
 Mika K., Socha R., Nyga P., Sulka G., Zaraska L.
- 6.4 SYNTHESIS OF Ni NANOWIRES BY ELECTRODEPOSITION FROM DEEP EUTECTIC SOLVENT 280**
 Palowska R., Bogusz J., Zaraska L., Brzózka A., Sulka G.
- 6.5 PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ANODIC NANOSTRUCTURED Cu-WO₃ MATERIALS 282**
 Zych M., Syrek K., Sulka G.

ЗМІСТ

ВСТУП	13
АВТОРИ КОЛЕКТИВНОЇ МОНОГРАФІЇ	15

0.1	ОРГАНІЗАЦІЯ ЩОРІЧНОГО СТУДЕНТСЬКОГО НАУКОВОГО МІЖНАРОДНОГО СИМПОЗИУМУ НА КАФЕДРІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ХІМІЇ КНУТД	17
	Борисенко Ю.В.	

Розділ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

1.1	ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАРТЕРНЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	32
	Нефедов В.Г., Вашневский И.В., Посадная Н.И., Полищук Ю.В.	
1.2	ДО РОЗРОБКИ TiO_2 -MnO_2 НАНОКОМПОЗИТНОГО ФОТОЕЛЕКТРОДУ ДЛЯ ДЕГРАДАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ	48
	Сокольський Г.В., Гаюк Н. В., Загорний М.Н., Болдирев Є.І., Зудіна Л.В., Каменська Т.А., Мельник А.І.	

Розділ 2. ГАЛЬВАНОТЕХНІКА

2.1	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ Co-Mo-W И Co-Mo-Zr ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	60
	Ненастина Т.А., Ведь М.В., Проскурина В.О., Зюбанова С.И.	
2.2	ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТРИВИМІРНИХ СТРУКТУРОВАНІХ ОСАДІВ З ОЛОВА, ДОПОВАНОГО КАДМІЄМ	67
	Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Редько Р.М., Доронкіна Л.А.	
2.3	ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ЕЛЕКТРОЛІТУ І РОЗРАХУНОК РЕЖИМУ МАТОВОГО ЦИНКУВАННЯ ДЕТАЛЕЙ НЕСКЛАДНОГО ПРОФІЛЮ	76
	Бабюк Н.В., Барсуков В.З.	
2.4	ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД РОЗРАХУНКУ ПАРАМЕТРІВ КІНЕТИКИ КОНТАКТНОГО ОБМІНУ	87
	Майзеліс А.О.	

Розділ 3. ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

- 3.1 ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ МОЛІБДЕНВМІСНИХ АНОДНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ 08X18H10** 97
Штефан В.В., Кануннікова Н.О.
- 3.2 ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ** 111
Букет О.І., Білоусова Н.А., Чорнобрива Н.О., Кушмирук А.І.
- 3.3 ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛИХ РОЗЧИНІВ ТІОСЕЧОВИНИ В ПРОЦЕСАХ ХІМІЧНОЇ Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ СРІБЛА І ЙОГО СПЛАВУ 925°** 121
Смірнова О.Л., Пилипенко О.І., Осипа Б.В., Морченко Є.В.
- 3.4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЧИННИКА НА ПРОТИКОРОЗІЙНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ЕКСТРАКТУ ЖМИХА АБРИКОСУ** 129
Воробйова В.І., Чигиринец О.Е.
- 3.5 ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ І СКЛАДУ ШТУЧНОЇ МОРСЬКОЇ ВОДИ НА ЛОКАЛЬНУ КОРОЗІЮ ТРУБ ЗІ СТАЛІ 08X18H10T** 141
Бухінік О.О., Пилипенко О.І.

Розділ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СЕНСОРИ

- 4.1 МІДЬ ЯК ЗАМІНА СВИНЦЮ В РОЛІ АНОДНОГО МАТЕРІАЛУ ГАЛЬВАНІЧНОГО СЕНСОРА КИСНЮ** 152
Букет О.І., Ващенко О.М.

Розділ 5. СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА СПОРІДНЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ

- 5.1 РОЗРОБКА РЕЗИСТИВНИХ ПВХ КОМПОЗИЦІЙ, НАПОВНЕНИХ КОЛОЇДНИМ ГРАФІТОВИМ ПРЕПАРАТОМ** 162
Новак Д.С., Плаван В.П., Христонько С.А., Мостова І.С.
- 5.2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВІВ ТИПУ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ В КИСЛОТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ** 168
Османова М., Ляшок Л., Лещенко С., Ісмайлова Е., Колупаєв І.

5.3	ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ	174
	Ляшок Л.В., Шевченко Г.С., Лещенко С.А., Бровін О.Ю.	
5.4	АНОДНЕ ОКИСНЕННЯ МІДНО-ЦИНКОВОГО СПЛАВУ	180
	Даценко В., Хоботова Е., Ларін В.	
5.5	КОМБІНОВАНІ КАТОДНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ	190
	Рутковська К.С., Тульський Г.Г., Шахін І.Х., Тульська А.Г.	
5.6	ТЕРНАРНІ СПЛАВИ Fe-Co-Mo ЯК КАТАЛІТИЧНІ МАТЕРІАЛИ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПИРТІВ	198
	Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Волобуєв М.Н.	
5.7	МОРФОЛОГІЯ ТА СТРУКТУРА КЕРАМІКО-ПОДІБНИХ ПЕО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ Al	210
	Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Горохівський А.С., Богданова К.Б., Степанова І.І.	
5.8	ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРУВАТОГО ОКСИДУ НИОБІУ	226
	Ляшок Л.В., Водолажченко С.А., Дерібо С.Г., Гомозов В.П.	
5.9	ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ РОБОЧИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НАДМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ	231
	Водолажченко С.О., Дерібо С. Г., Шахін І.Х., Павлов Б.В.	
5.10	ВИСОКОЕФЕКТИВНА АНОДНА ОБРОБКА НЕРЖАВЮЧОЇ СТАЛІ AISi₃O₄ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ	239
	Кітик А.А., Банник Н.Г., Кун О.В.	
5.11	ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОЦІНКА ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ РОСЛИННИХ ЕКСТРАКТІВ	246
	Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Кузьменко О.М., Скиба М.І.	

- 5.12 СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СПЛАВУ ВТ6 ПІСЛЯ АЛІТУВАННЯ ТА АЛЮМОХРОМУВАННЯ** 268
Лоскутова Т.В., Смоковіч І.Я., Хижняк В.Г., Погребова І.С.,
Бобіна М.М.

Розділ 6. КОРОТКІ РЕФЕРАТИ ДЕЯКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИХ ДОПОВІДЕЙ

- 6.1 ЗОЛОТІ ЕЛЕКТРОДИ, МОДИФІКОВАНІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТОМ, ДЛЯ БІОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ** 274
Грудзень Я., Ярош М., Сулка Г.
- 6.2 СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО АНОДНОГО TiO_2 , ПРОСОЧЕНОГО ІОНАМИ Co , Cu , Fe , ДЛЯ ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ** 276
Солтис М., Сирек К., Капуста-Колодзей Д., Сулка Г.
- 6.3 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ШАРІВ ОКСИДУ ЦИНКУ** 278
Міка К., Соча Р., Нига П., Сулка Г., Зараска Л.
- 6.4 СИНТЕЗ НАНОДРОТІВ Ni ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯМ З ГЛИБОКО-ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА** 280
Паловська Р., Богуш Й., Зараска Л., Бржозка А., Сулка Г.
- 6.5 ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНОДНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ $Cu-WO_3$** 282
Зич М., Сирек К., Сулка Г.

INTRODUCTION

Globalization and integration processes pose new challenges for the national higher education institution. The implementation of scientific activities by taking part in scientific research and the creative activity of participants in the educational process, as well as the education of specialists of higher qualification are essential. Scientific conferences of higher education institutions are platforms for the publication and validation of the results of scientific research activities of students and graduate students especially for their discussions and the formation of new directions of scientific research. In May 2016, on the eve of Science Day in Ukraine, a remarkable tradition was established in the framework of cooperation with International Society of Electrochemistry (ISE). Under the auspices and sponsorship of this Society the ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine was organized. In May 2017, April 2018 and May 2019 this excellent tradition was further developed: 2nd, 3rd and 4th ISE Regional Student Meetings in Ukraine “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry” were organized. An important feature of the 3rd and 4th Regional Student Meetings in Ukraine “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry” is that some material science presentations are publishing in the Journal “Materials Today. Proceedings”. Paper of scientific and technological nature, are published in this collective monograph which have 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

Глобалізаційні, інтеграційні процеси висувають нові завдання перед національною вищою школою, зокрема, здійснення наукової діяльності шляхом проведення наукових досліджень і забезпечення творчої діяльності учасників освітнього процесу, підготовки наукових кадрів вищої кваліфікації і використання отриманих результатів в освітньому процесі. 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, напередодні Дня науки в Україні, в рамках співпраці з Міжнародним електрохімічним товариством (МЕТ) була заснована чудова традиція. Під егідою та спонсорством цього товариства 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". Матеріали фундаментального і технологічного характеру публікуються в даній колективній 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), а також короткі реферати деяких представлених доповідей (частина 6). 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

Surname	Прізвище	Paper No
Babyuk N.V.	Бабюк Н.В.	2.3
Bannik N.G.	Банник Н.Г.	5.10
Barsukov V.Z.	Барсуков В.З.	2.3; editor
Bilousova N.A.	Білоусова Н.А.	3.2
Bobina M.M.	Бобіна М.М.	5.12
Bogusz J.	Богуш Й.	6.4
Bohdanova K.B.	Богданова К.Б.	5.7
Boldyrev E.I.	Болдирев Є.І.	1.2
Borysenko Yu. V.	Борисенко Ю.В.	0.1; editor
Brovin O.Yu.	Бровін О.Ю.	5.3
Brzózka A.	Бржозка А.	6.4
Buket O.I.	Букет О.І.	3.2; 4.1
Bykhinyk O.	Бухіник О.О.	3.5
Chahine I.H.	Шахін І.Х.	5.5; 5.9
Chornobryva N.O.	Чорнобрива Н.О.	3.2
Chygyrynets' O.E.	Чигиринець О.Е.	3.4
Datsenko V.	Даценко В.	5.4
Deribo S.G.	Дерібо С. Г.	5.8; 5.9
Doronkina L.A.	Доронкіна Л.А.	2.2
Gayuk N.V.	Гаюк Н. В.	1.2
Gomozov V.P.	Гомозов В.П.	5.8
Gorokhivskiy A.S.	Горохівський А.С.	5.7
Grudzień J.	Грудзень Я.	6.1
Ismahilova E.	Ісмаїлова Е.	5.2
Jarosz M.	Ярош М.	6.1
Kamenskaya T.A.	Каменська Т.А.	1.2
Kanunnikova N.A.	Кануннікова Н.О.	3.1
Kapusta-Kołodziej J.	Капуста-Колодзей Д.	6.2
Karakurkchi A.V.	Каракуркчі Г.В.	5.7
Khobotova E.	Хоботова Е.	5.4
Khomenko V.G.	Хоменко В.Г.	editor
Khristonko S.	Христонько С.А.	5.1
Khyzhnyak_V.G.	Хижняк В.Г.	5.12
Kityk A.A.	Кітик А.А.	5.10
Kolupaev I.	Колупаєв І.	5.2
Kushmyruk A. I.	Кушмирук А.І.	3.2
Kuzmenko O.M.	Кузьменко О.М.	5.11
Kyn O.V.	Кун О.В.	5.10
Larin V.	Ларін В.	5.4
Leshchenko S.A.	Лещенко С. А.	5.2; 5.3
Linyucheva O.V.	Лінючева О.В.	2.2; editor
Loskutova T.V.	Лоскутова Т.В.	5.12
Lyashok L.V.	Ляшок Л.В.	5.2; 5.3; 5.8
Maizelis A.O.	Майзеліс А.О.	2.4
Melnik A.I.	Мельник А.І.	1.2
Mika K.	Міка К.	6.3

Morchenko Ye.	Морченко Є. В.	3.3
Surname	Прізвище	Paper No
Mostova I.	Мостова І.С.	5.1
Nefedov V.G.	Нефедов В.Г.	1.1
Nenastina T.A.	Ненастина Т. А.	2.1
Novak D.	Новак Д.С.	5.1
Nyga P.	Нига П.	6.3
Osmanova M.	Османова М.	5.2
Osyra B.	Осипа Б. В.	3.3
Palowska R.	Паловська Р.	6.4
Pavlov B.V.	Павлов Б.В.	5.9
Pilipenko A.	Пилипенко О. І.	3.3; 3.5
Plavan V.	Плаван В.П.	5.1
Pogrebova I.S.	Погребова І.С.	5.12
Polishchuk Yu.V.	Полищук Ю.В.	1.1
Posadna N.I.	Посадная Н.И.	1.1
Proskurina V.O.	Проскурина В. О.	2.1
Redko R.M.	Редько Р.М.	2.2
Rutkovska K.S.	Рутковська К.С.	5.5
Sachanova Yu.I.	Сачанова Ю.І.	5.6
Sakhnenko M.D.	Сахненко М.Д.	5.6; 5.7
Shevchenko H.S.	Шевченко Г. С.	5.3
Shtefan V.V.	Штефан В.В.	3.1
Skiba M.I.	Скиба М.І.	5.11
Smirnova O.	Смірнова О. Л.	3.3
Smokovych I.Y.	Смоковіч І.Я.	5.12
Socha R.	Соча Р.	6.3
Sokolsky G.V.	Сокольський Г.В.	1.2
Sołtys M.	Солтис М.	6.2
Stepanova I.I.	Степанова І.І.	5.7
Sulka G.	Сулка Г.	6.1; 6.2; 6.3; 6.4; 6.5
Syrek K.	Сирек К.	6.2; 6.5
Tulska A.G.	Тульська А.Г.	5.5
Tulskyi G.G.	Тульський Г.Г.	5.5
Uschapovskiy D.Yu.	Ущাপовський Д.Ю.	2.2
Vashchenko O.M.	Ващенко О.М.	4.1
Vashnevsky I.V.	Вашневский И.В.	1.1
Vasyliiev G.S.	Васильев Г.С.	5.11
Ved' M.V.	Ведь М. В.	2.1; 5.6; 5.7
Vodolazchenko S.O.	Водолажченко С.О.	5.8; 5.9
Volobuyev M.N.	Волобуев М.Н.	5.6
Vorobyova V.I.	Воробйова В.І.	3.4; 5.11
Yermolenko I.Yu.	Єрмоленко І.Ю.	5.6
Zahornyi M.N.	Загорний М.Н.	1.2
Zaraska L.	Зараска Л.	6.3; 6.4
Zudina L.V.	Зудіна Л.В.	1.2
Zych M.	Зич М.	6.5
Zyubanova S.I.	Зюбанова С. И.	2.1

**ORGANIZATION OF THE ANNUAL STUDENT
SCIENTIFIC INTERNATIONAL SYMPOSIUM AT THE
DEPARTMENT OF ELECTROCHEMICAL POWER
ENGINEERING AND CHEMISTRY OF KNUTD**

Borysenko Yu.V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Research and generalization of the experience of organizing the annual student scientific international symposium on applied electrochemistry at the Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry of KNUTD. The historical-genetic method is applied, which allows considering the possibility of organizing and holding annual student scientific symposium within the framework of educational and scientific functioning of the department in the process of its historical development in accordance with the requests of time.

It is shown that due to the high scientific researches of the department and successful preparation of students in the priority directions of world development, as well as with the active support of the related departments of leading universities in Ukraine and the International Electrochemical Society ISE, holding an international scientific symposium has become not only possible but also annual, and it acquires every year significance and prestige. Thereby, the organization and annual fruitful work of the international scientific student symposium is an organic part of the functioning of the department of the modern national university.

Keywords: international scientific symposium, higher education, educational and scientific activity.

**ОРГАНІЗАЦІЯ ЩОРІЧНОГО СТУДЕНТСЬКОГО
НАУКОВОГО МІЖНАРОДНОГО СИМПОЗІУМУ НА
КАФЕДРІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ХІМІЇ
КНУТД**

Борисенко Ю.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

В роботі досліджено та узагальнено досвід організації щорічного студентського наукового міжнародного симпозіуму з прикладної

електрохімії на кафедрі електрохімічної енергетики та хімії КНУТД. Застосовано історико-генетичний метод, який дозволяє розглянути можливість організації та щорічного проведення студентського наукового симпозіуму в рамках навчального і наукового функціонування кафедри в процесі її історичного розвитку у відповідності до запитів часу.

Показано, що завдяки високим науковим досягненням кафедри та успішній підготовці студентів за пріоритетними напрямками світового розвитку, а також за активної підтримки споріднених кафедр провідних університетів України та Міжнародного електрохімічного товариства ISE, проведення міжнародного наукового симпозіуму стало не тільки можливим, але й необхідним та щорічним, і набуває з кожним роком все більшої значущості і престижності. Таким чином, щорічна плідна робота міжнародного наукового студентського симпозіуму є органічною частиною функціонування кафедри сучасного національного університету.

Ключові слова: міжнародний науковий симпозіум, вища освіта, освітня та наукова діяльність.

Глобалізаційні, інтеграційні процеси висувають нові завдання перед національною вищою школою. Україна чітко визначила курс на входження в європейський освітній простір, у зв'язку з чим наполегливо і послідовно здійснюється модернізація освітньої діяльності в контексті європейських вимог. Науково-дослідницька діяльність студентів є одним із найважливіших засобів підвищення якості підготовки і виховання спеціалістів з вищою освітою, здатних творчо застосовувати в практичній діяльності найновіші досягнення науково-технічного прогресу [1]. Закон України про вищу освіту [2] вимагає від вищих навчальних закладів здійснення наукової діяльності шляхом проведення наукових досліджень і забезпечення творчої діяльності учасників освітнього процесу, підготовки наукових кадрів вищої кваліфікації і використання отриманих результатів в освітньому процесі. Наукові та науково-практичні симпозіуми, конференції, читання, семінари у вищих навчальних закладах проводяться з метою оприлюднення та апробації результатів наукових досліджень студентів та аспірантів, надання майданчиків для забезпечення безпосереднього спілкування молодих вчених, наукових дискусій,

висвітлення нових ідей і підходів до вирішення важливих наукових проблем, формування нових напрямків наукових досліджень [3]. Таким чином, організація на кафедрі університету міжнародного наукового симпозіуму є вкрай актуальною.

Постановка завдання

Вивчення та узагальнення чотирирічного досвіду організації міжнародного студентського наукового симпозіуму з прикладної електрохімії на кафедрі електрохімічної енергетики та хімії КНУТД за допомогою історико-генетичного методу [4].

Результати дослідження

Плідна наукова та навчальна праця викладачів і студентів кафедри протягом майже дев'яносторічної історії, детально висвітленої в роботі [5], створила міцний фундамент для її сучасного розвитку, який відповідає запитам молоді та потребам держави; завдяки роботі команди кафедри в області міжнародної наукової інтеграції та активному залученню студентів до наукової роботи, відкрито широкі можливості для організації міжнародного студентського симпозіуму. Запорукою успіху колективу є гідний керівник: людина високо професійна та творчо активна, з багатьма науковими та професійними зв'язками, завідувач кафедри, доктор хімічних наук професор, заслужений діяч науки і техніки України Барсуков В'ячеслав Зіновійович (рис. 1).

Наукова школа професора Барсукова В.З. широко відома за кордоном. Він є членом двох Міжнародних електрохімічних товариств: ISE – *Internacional Society of Electrochemistry*, ECS – *The Electrochemical Society*, а також академіком-секретарем відділення моделювання енергетичних систем Міжнародної академії комп'ютерних наук та систем (МАКНС), членом Міжнародної асоціації водневої енергетики, дійсним членом Української екологічної академії (УЕА), входить до редакційних колегій наукових журналів та Організаційних комітетів конференцій вітчизняного

та міжнародного рівня, до двох спеціалізованих рад по захисту докторських та кандидатських дисертацій.



Рис. 1. Вітальне слово проф. Барсукова В.З. на IV Сателітному студентському регіональному симпозиумі з електрохімії Міжнародного електрохімічного товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії»

Проф. Барсуков В.З. є керівником команди по виконанню більш, ніж 20 національних та міжнародних проектів, в тому числі 12 проектів програм ІНТАС, НАТО (Наука в ім'я миру), CRDF, Міністерства енергетики США, 6-ї та 7-ої Рамкових програм ЄС. Має понад 500 наукових праць, підготував 10 кандидатів наук. Кафедра щорічно плідно співпрацює в галузі прикладної електрохімії в рамках 3-5 міжнародних грантів та двосторонніх договорів з зарубіжними партнерами – провідними університетами та установами, зокрема, таких країн: Іспанії, Бельгії, Румунії, Люксембургу, Франції, Німеччини, Данії, Ізраїлю, Італії, Швеції, США, Канади, Китаю. В рамках щорічного виконання декілька держбюджетних та госпдоговірних тем співпрацює з науковими установами НАН та університетами України. В роботі [6] висвітлено

основні досягнення та вражаючі показники наукової діяльності кафедри ЕЕХ, в тому числі, і з міжнародними партнерами.

З 2014 по 2016 роки кафедра була удостоєна честі проводити на своїй базі II етап Всеукраїнської олімпіади зі спеціальності «Технічна електрохімія» за наказом Міністерства освіти та науки України. З 2015 року, завдяки творчим зв'язкам викладачів кафедри, в Олімпіаді стала приймати участь команда електрохіміків Білоруського державного технологічного університету, і в 2015-16 роках II етап Всеукраїнської олімпіади зі спеціальності «Технічна електрохімія» відбувався з **міжнародною участю.**

Тому у травні 2016 року, напередодні Дня науки в Україні, зважаючи на широкі творчі міжнародні зв'язки і присутність на олімпіаді кращих студентів-електрохіміків України і Білорусі, при активній підтримці і всебічному сприянні ректорату університету (ректора проф. І.М. Грищенка, проректора проф. В.В. Чабана) та декана факультету хімічних та біофармацевтичних технологій О.П. Баули, а також за активної підтримки споріднених кафедр провідних університетів України та Міжнародного електрохімічного товариства ISE, колектив кафедри, на чолі з проф. В.З. Барсуковим, запросив закордонних студентів та молодих вчених з їх науковими керівниками на Міжнародний симпозіум молодих вчених та студентів з прикладної електрохімії, який було вирішено провести на наступний день після Олімпіади. Симпозіум проводився під егідою та спонсорством Міжнародного електрохімічного товариства ISE, і одержав назву «Регіональний Сателітний Студентський Симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (MET) з Електрохімії – Перший Регіональний Студентський Симпозіум MET в Україні» ("ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine") (рис. 2). Наступні симпозіуми мали назви «II (III, IV) Сателітний студентський регіональний симпозіум з електрохімії

Міжнародного електрохімічного товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії» (2nd (3rd, 4th) ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry»). В травні 2020 року відбудеться V Симпозіум.



Рис. 2. Колективне фото на пам'ять учасників Регіонального Сателітного Студентського Симпозіуму Міжнародного Електрохімічного Товариства (МЕТ) з Електрохімії – Першого Регіонального Студентського Симпозіуму МЕТ в Україні і II етапу Всеукраїнської олімпіади з міжнародною участю з Технічної електрохімії (2016, зал Вченої Ради КНУТД)

Послідовне проведення Олімпіади і Симпозіуму дозволило досягти максимально повної присутності учасників Симпозіуму, а також учасникам Олімпіади з України та Білорусі суттєво зекономити кошти на дорогу і проживання, а також зберегти свій робочий час, оформивши замість двох, одне відрядження. Крім того, традиційно ці заходи проводяться в кінці квітня - травні, коли столиця України прекрасна у своєму весняному цвітінні, що сприяє проведенню культурної програми для міжнародних та українських гостей, в тому числі, цікавих оглядових екскурсій по Києву.

В 2017-2019 роках Олімпіада проводилась на базі дружньої кафедри технології електрохімічних виробництв НТУУ «КПІ» (завідувач кафедри проф. О.В. Лінючева), і на наступний день учасники Олімпіади та гості, які не приймали участі в Олімпіаді, збиралися на Симпозіум в КНУТД, де

традиційно закриття Олімпіади та Симпозіуму з нагородженням переможців і учасників проходило єдиним заходом в залі Вченої ради КНУТД (рис. 3, 4). НТУУ «КПІ» - наш надійний партнер в проведенні Симпозіуму.



Рис. 3. Усні доповіді на Симпозіумі (Лукаш Колановський, Польща)



Рис. 4. Нагородження учасників III Сателітного студентського регіонального симпозіума з прикладної електрохімії Міжнародного електрохімічного товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії» (праворуч - проректор КНУТД В.В. Чабан, ліворуч – зав. кафедри ЕЕХ В.З. Барсуков)

В Науковий комітет Симпозіума, під головуванням ректора КНУТД проф. І.М. Гришенка, увійшли відомі вчені, професори українських та закордонних університетів (див. рис. 5, 6).



Рис. 5. Члени наукового комітету та учасники (зліва направо):
Інна Погребова – к.х.н., професор кафедри технології електрохімічних виробництв, заслужений викладач НТУУ «Київський Політехнічний Інститут» – почесний гість; **Марина Вєдь** — д.т.н., професор кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «Харківський Політехнічний Інститут» - член наукового комітету; **Володимир Нефедов** — д.т.н., професор, завідувач кафедри технології електрохімічних виробництв і електротехніки Українського державного хіміко-технологічного університету (м. Дніпро) - член наукового комітету; **Ольга Ліночева** – д.т.н., професор, завідувач кафедри технології електрохімічних виробництв НТУУ «Київський Політехнічний Інститут» – заступник голови наукового комітету; **Микола Сахненко** — д.т.н., професор, завідувач кафедри фізичної хімії, НТУ «Харківський Політехнічний Інститут» (м. Харків) – член наукового комітету.

Було створено офіційний сайт Симпозіуму, який містить англійською та українською мовами склад наукового та організаційного комітетів, програму симпозіуму, загальну інформацію, реєстраційну анкету, рекомендації до публікації та підготовці доповіді, інформацію про можливе розміщення учасників, перелік партнерів, контакти з адресою, номерами телефонів та офіційною електронною поштою Симпозіуму в

домене КНУТД, а також архів з фото, програмами, колективними монографіями і звітами всіх попередніх Симпозіумів [7].



Рис. 6. Члени наукового комітету IV Міжнародного симпозіума (зліва на право): професор Еммануель. Коудоумас, професор Еммануель Дракакіс – Еллінський Середньоземноморський університет (м. Геракліон, о. Крит, Греція); професор Марьян Яскула – Ягеллонський університет (м. Краків, Польща)

В таблицях 1-2 показано деякі показники роботи чотирьох Симпозіумів 2016-2019 років. З табл. 1 видно, що кількість учасників – авторів доповідей (доповіді видаються **виключно** у вигляді статей), неухильно зростає, робоча мова поступово переходить до виключно англійської, і якщо матеріали перших двох Симпозіумів публікувалися тільки у колективних монографіях [8, 9], то в 2018 році III Симпозіум вийшов **на новий якісний рівень**: 38 кращих доповідей відповідали вимогам до статей Elsevier Journal «Materials Today: Proceedings», який входить до наукометричних баз Scopus, Web of Sciences, і були опубліковані в спеціальному випуску цього журналу [10].

Таблиця 1. Деякі показники роботи I-IV Сателітних студентських регіональних симпозіумів з електрохімії Міжнародного електрохімічного товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії»

Показник	I Міжнародний симпозіум	II Міжнародний симпозіум	III Міжнародний симпозіум	IV Міжнародний симпозіум
Термін проведення	19 травня 2016	18-19 травня 2017	18 квітня 2018	15 травня 2019
Робочі мови симпозіуму	українська, англійська	англійська, українська	англійська	англійська
Кількість організацій	17	20	28	21
Країни учасників-авторів публікацій	Україна, Республіка Білорусь, Польща	Україна, Нідерланди Республіка Білорусь, Литовська Республіка, Греція	Україна, Польща, Республіка Білорусь, США, Сполучене Королівство Британії, Ізраїль, Ліван	Україна, Польща, США, Греція, Словаччина, Республіка Білорусь
Кількість учасників – авторів публікацій	130	111	174	172
Зареєстровано учасників	78	52	76	71
Зареєстровано іногородніх учасників	26	15	40	34
Зроблено доповідей (усних і постерних)	36	31	60	51
Опубліковано статей: - в колективній монографії - в спеціальному випуску Elsevier Journal «Materials Today: Proceedings»	52 -	39 -	27 38	30 (подано до друку) 30 (подано до друку)
за участю студентів та аспірантів університету	9	7	6	7
за участю співробітників університету	7	6	6	15

27 статей фундаментального і технологічного характеру були опубліковані в колективній монографії – 2018 [11]. Матеріали IV

Симпозіуму будуть опубліковані у виданнях, аналогічних III Симпозіуму (див. табл. 1). Це свідчить про високий науковий рівень Симпозіумів і зростаючу творчу активність молодих українських та зарубіжних електрохіміків, які успішно розв'язують сучасні проблеми прикладної електрохімії за ключовими напрямками: електрохімічні джерела струму, гальванотехніка, захист металів від корозії, електрохімічні сенсори, сучасні електрохімічні та споріднені технології. Матеріали симпозіумів є корисними для широкого кола лекторів, науковців, аспірантів, магістрів та студентів університетів, інженерів та техніків різних електрохімічних виробництв.

В таблиці 2 наведено установи, студенти та науковці яких брали участь у Симпозіумах різних років.

Таблиця 2. Перелік навчальних закладів та установ, студенти та науковці яких публікувались у виданнях симпозіумів різних років

№	Назва навчального закладу або установи
<i>Заклади вищої освіти України</i>	
1	Київський національний університет технологій та дизайну, Україна
2	Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
3	Хмельницький національний університет, Хмельницький, Україна
4	Український державний хіміко-технологічний університет (УДХТУ), Дніпро, Україна
5	Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна
6	Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ
7	Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна
8	Дніпровський національний університет ім. Олесь Гончара, Дніпро, Україна
9	Національний авіаційний університет, Київ, Україна
10	Національний університет харчових технологій, Київ, Україна
11	Черкаський державний технологічний університет, Україна
12	Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна
13	Білоцерківський аграрний університет, Україна
14	Український державний університет залізничного транспорту, Харків, Україна

<i>Закордонні вищі навчальні заклади</i>	
1	Білоруський державний університет інформатики та радіоелектроніки, м. Мінськ, Білорусь
	Білоруський державний технологічний університет, Мінськ, Білорусь
2	Познанський технологічний університет, інститут хімії та технічної електрохімії, Познань, Польща
3	Ягеллонський університет, факультет хімії, Краків, Польща
4	Університет ім. Павла Йозефа Сафарика, Словаччина
5	Бірмінгемський університет, Бірмінгем, Сполучене Королівство
6	Кафедра хімії полімерів та технологій Каунаського технологічного університету, м. Каунас, Литва
7	Міністерство освіти та фінансів, Баабда, Ліван
8	Кафедра електротехніки та обчислювальної техніки Еллінського середземноморського університету, м. Геракліон, Греція
9	Центр технологій матеріалів і фотоніки Критського Навчально-технологічного Інституту, Греція
10	Кафедра електротехніки, Інженерна школа, Навчально-Технологічний інститут Криту, Іракліон, Греція
11	NCSR «Demokritos», Інститут нанонаук і нанотехнологій ім. Святої Параскеви, Афіни, Греція
<i>Науково-дослідні установи України</i>	
1	Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики систем НАН України, Київ, Україна
2	Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
3	NanoMedTech ТОВ, (лабораторія молекулярної нанобіотехнології) Київ, Україна
4	Інститут біоколоїдної хімії НАН України, Київ, Україна
5	Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
6	Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Укр.
7	Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна
8	Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ, Україна
9	Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна
10	Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна
<i>Закордонні науково-дослідні установи та підприємства</i>	
1	Компанія АМЕТЕК Наукові інструменти, Тільбург, Нідерланди
2	Enerize Corporation, Флорида, США
3	Nano Group, Inc. 151 Progress Drive, Манчестер, США
4	Інститут фізичної хімії та електрохімії ім. А.Н. Фрумкіна, Москва, Росія
5	Технічний відділ, РСВ «Арго», Беер-Шева, Ізраїль
6	Мінський тракторний завод, Мінськ, Білорусь
7	Інститут фізико-органічної хімії НАН Республіки Білорусь

Це 14 вищих навчальних закладів України, 11 закордонних ВНЗ, 10 науково-дослідних установ України та 7 зарубіжних. Всього 42 установи! Це свідчить про високий авторитет КНУТД, кафедри електрохімічної енергетики та хімії серед міжнародної і вітчизняної наукової спільноти.

Висновки

Кафедра електрохімічної енергетики та хімії КНУТД повністю відповідає сучасним вимогам щодо євроінтеграції і проведення системних наукових досліджень з залученням студентів в такому актуальному для сьогодення напрямку, як прикладна електрохімія. Кафедра має потужну наукову школу, високий міжнародний авторитет і широкі творчі зв'язки. Це дозволило організувати на базі кафедри щорічний міжнародний науковий студентський симпозіум, популярність і науковий рівень якого зростає з року в рік. Переважна більшість доповідей симпозіумів 2018 та 2019 років, оформлених у вигляді статей, відповідають вимогам і публікуються в спеціальних випусках Elsevier Journal «Materials Today: Proceedings» – (referred in Scopus, Web of Sciences).

Література

[1] Цехмістрова Г.С. Основи наукових досліджень. - Київ: Видавничий Дім «Слово», 2013.- 240 с.

[2] Закон України «Про вищу освіту» від 01.07.2014 № 1556-VII (редакція станом на 20.06.2016) / Відомості Верховної Ради (ВВР). – 2014. - № 37-38. - стаття 26.

[3] Кузьмінський А.І. Педагогіка вищої школи. - К.: Знання, 2005.- 486 с.

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

[5] Борисенко Ю.В., Барсуков В.З. Кафедра електрохімічної енергетики та хімії КНУТД: історія розвитку та сьогодення // Вісник КНУТД, серія «Економічні науки». – 2015. - №3 (87). - С. 110-118.

[6] Борисенко Ю.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З. 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.

[7] <http://isestudents.knutd.edu.ua/>

[8] Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії: монографія / В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, О. А. Букет, В. Г. Хоменко; за заг. ред. В. З. Барсукова. – К.: КНУТД, 2016. – 284 с.

[9] Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry/ Ed's: V.Z. Barsukov, Yu.V. Borysenko, O.V. Linyucheva, I.V. Senyk, V.G. Khomenko; Kyiv, KNUTD, 2017 - 270 pages; ISBN 978-966-7972-79-0; <http://www.ise-online.org/books.php>

[10] Materials Today: Proceedings (special issue): 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine – Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry-2018, 18th April, 2018, Ukraine (special issue) / Edited by V. Barsukov, V. Khomenko, O. Linyucheva, Yu. Borysenko. – V. 6, Part 2, 2019, pp. 25-304

<https://www.sciencedirect.com/journal/materials-today-proceedings/vol/6/part/P2>

[11] Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2018 / V.Z. Barsukov, Yu.V. Borysenko, V.G. Khomenko, I.V. Linyucheva; Kyiv. KNUTD. - 2018. - 310 p.

Part 1

ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

Розділ 1

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

EFFECT OF CARBON MATERIALS ON THE ELECTROTECHNICAL CHARACTERISTICS OF STARTER LEAD ACID ACCUMULATORS

Nefedov V.G., Vashnevsky I.V., Posadna N.I., Polishchuk Yu.V.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro 49005, Ukraine

The effect of the addition of carbon nanomaterials and graphite introduced into the active masses of lead-acid battery electrodes on their charge-discharge and energy characteristics has been studied. The addition of carbon nanomaterials in the amount of 0.5mass% increases the capacity of the electrodes by 6-8%, and the addition of an equivalent amount of conventional electrode graphite reduces it by about 5%. The effect of the structure of the carbon material on the discharge characteristics of the lead-acid battery has been proved.

Keywords: lead-acid battery, carbon materials, active mass, capacity, energy, power.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАРТЕРНЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Нефедов В.Г., Вашневский И.В., Посадная Н.И., Полищук Ю.В.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, г. Днипро, 49005, Украина

Эксплуатация стартерных свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) показывает, что использование активной массы колеблется в пределах 50-65%. Это связано с затруднениями в проникновении тока и кислоты к внутренним слоям активной массы из-за относительно невысокой пористости электродов.

Еще одной особенностью работы аккумулятора является то, что активная масса положительного электрода в процессе эксплуатации осыпается с электрода. Это приводит не только к дальнейшему понижению емкости

аккумулятора, но и к короткому замыканию положительных и отрицательных электродов по кромкам пластин и через сепараторы. Оплывание активной массы также приводит к оголению решеток и последующей их коррозии. Разрушение и оплывание анодной массы положительного электрода заключается в отделении от пластин мелких кристаллов диоксида свинца. Прочность активной массы и величина коэффициента ее использования зависят от ряда факторов.

Структура частиц активной массы и характер их сцепления друг с другом. Структура исходного слоя сульфата свинца влияет на структуру образующегося при заряде PbO_2 . Так, наличие плотного слоя $PbSO_4$, образовавшегося при разряде аккумулятора, в начале заряда приводит к образованию дендритообразных кристаллов PbO_2 . В результате сцепление с токоотводом ухудшается. Дендриты PbO_2 в конце заряда могут легко отпадать от основы под влиянием механического воздействия пузырьков выделяющегося газа.

Еще одной причиной осыпания активной массы при чередующихся зарядах и разрядах являются изменения объема, что приводит к потере механических и электрических связей между частицами с последующим оплыванием активной массы. Уменьшение концентрации электролита, повышение температуры и снижение плотности тока при разряде снижают скорость разрушения активной массы. Так, уменьшение концентрации электролита от 10 до 2 н увеличивает срок службы активной массы в $8 \div 10$ раз и является наиболее сильно действующим фактором. Уменьшение плотности разрядного тока от 1,8 до 0,65 А/дм² увеличивает срок службы примерно на 50%. Повышение температуры электролита от 25 до 50°C увеличивает срок службы активной массы более чем в 22,5раза [1, 2].

Материал токоотвода. Характер оксидной пленки, образующейся на поверхности токоотводов, во многом определяет прочность сцепления активной массы с ними и, следовательно, срок службы электрода. Например, в

результате работы электрода могут образовываться осадки диоксида свинца в α - и β -модификации.

β -PbO₂ образуется преимущественно в виде игольчатых кристаллов небольшого размера. Такие осадки характеризуются плохим контактом между частицами. Осадки α -PbO₂ наоборот, имеют прочную ячеистую структуру, которая практически не изменяется при многократном циклировании. α -PbO₂ обладает большей механической прочностью по сравнению с β -PbO₂. Экспериментальным путем доказано, что на свинцово-сурьмяных сплавах скорость оплывания активной массы меньше, чем на свинцово-кальциевых.

Наличие и концентрация примесей. Ускоренному оплыванию активной массы положительного электрода способствуют примеси железа, хлора и сульфата бария, переносимого с отрицательного электрода. Напротив, введение в электролит добавок поверхностно-активных веществ, например, метаванадата аммония NH₄VO₃ и бихромата аммония (NH₄)₂Cr₂O₇ в количестве 0,03 моль/л примерно вдвое увеличивают срок службы активной массы.

Одной из возможностей активного воздействия снижение скорости разрушения положительных электродов является введение в активную массу различного рода упрочняющих добавок: полимерных волокон, порошков, суспензий. В качестве связующих веществ, совместно с порообразователями вводятся сополимеры винилиден-хлорида, акрилонитрила, поливинилового спирта, полиэтилен тетрафталата и т.д. Еще в 1970х годах Дасояном и Агуфом было показано [3], что введение порошкообразного фторопласта в пасты стартерных батарей увеличивает срок их службы на 50%; тепловозные батареи прослужили дольше с увеличением емкости на 30%. При этом примерно в 1,5 раза увеличивается количество циклов заряда-разряда. Большинство современных производителей вводит связующие компоненты в виде волокнистых материалов. Для качественного и равномерного распределения волокон по всему объему пасты волокна вводятся в свинцовый порошок перед введением всех остальных компонентов. Длина нарезанного волокна обычно составляет 4-5 мм.

Достаточно интересным предложением для уменьшения разрушения и оплывания положительного электрода является введение добавок, повышающих прочность самой массы за счет формирования скелетной структуры. Такой способ подразумевает введение в активную массу высокоупорядоченных кластеров углерода (ВУК) – фуллеренов или углеродных нанотрубок (УНТ) [4-6]. Основным элементом ВУК является графитовая поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода в вершинах. Предполагается, что адсорбируясь на поверхности растущих кристаллов, ВУК могут существенно влиять на перенапряжение кристаллизации отдельных граней в зависимости от адсорбирующей способности последних и влиять, в конечном итоге, на форму образующихся кристаллов.

В этих же работах отмечается, что введение в пасту электропроводных волокнистых материалов – углеродных нанотрубок, не только способствует большей глубине проработки активной массы, доступу электролита к ее внутренним слоям, но и позволяет сократить срок режима формирования и заряда аккумулятора. Целью данной работы было исследование влияния углеродных материалов разной природы на заряд-разрядные и энергетические характеристики свинцово-кислотных аккумуляторов.

1. Методика эксперимента

1.1. Изготовление электродов

При проведении данной работы были изготовлены положительные и отрицательные электроды трех типов: стандартные, соответствующие составу промышленно выпускаемых аккумуляторов; электроды с дополнительным введением углеродных материалов: графита и наноуглеродных трубок.

Процесс изготовления электродов полностью соответствовал этапам промышленной технологии производства аккумуляторных батарей: получение свинцового порошка, приготовление пасты, пастирование токоотводов, их созревание, сушка и формирование.

Фракционный состав порошка свинца, используемого при изготовлении электродов, приведен в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав порошка свинца, получаемого на мельнице Sovema

Размер частиц при степени окисленности 70%, мкм	Количество, %
Средний размер, менее 2,2	100
Из них, более 7,0	10
Из них, более 5,0	25
Из них, менее 2,0	50

Активная масса для стандартных положительных и отрицательных электродов готовилась отдельно, что обусловлено ее разным составом:

Положительный электрод: $Pb_{\text{порошок}} + H_2SO_4 + H_2O + \text{волокно}$

Отрицательный электрод: $Pb_{\text{порошок}} + H_2SO_4 + H_2O + BaSO_4 + \text{расширители} + \text{волокно}$.

Паста готовилась при ручном смешивании компонентов в следующей последовательности. В смеситель заливается некоторое количество серной кислоты плотностью 1,07-1,09 г/см³. Небольшими порциями при постоянном перемешивании в кислоту вводится свинцовый порошок. Далее в порошок добавляется серная кислота плотностью 1,4 г/см³. Общее время перемешивания 30-35 минут. После этого, в активную массу отрицательных электродов вводится сернокислый барий и дубитель БНФ. После приготовления пасты, ее часть отбиралась и к ней при перемешивании добавлялись углеродные материалы в количестве 0,5% массовых. Для проверки влияния природы углеродных материалов, к части пасты добавлялся электродный графит (ГСМ), а к другой - УНТ свыше количества, приведенного в таблице 2. Объем пасты соответствовал потребности для приготовления аккумулятора емкостью 45 А·час. Доля компонентов для изготовления пасты стандартных электродных пластин приведена в таблице 2.

Углеродные нанотрубки были получены во Владимирском техническом университете методом каталитического пиролиза пропан-бутана на катализаторе NiO/MgO при температурах 600-650°C. Полученный углеродный наноматериал представляет собой длинные полые волокна, сформированные графеновыми плоскостями, определенным образом ориентированных по отношению к продольной оси волокна. Средний диаметр нановолокон составляет 30-40 нм, а длина – единицы мкм. Следует отметить, что из-за избыточной поверхностной энергии, углеродные наночастицы склонны к агрегированию и, зачастую, представляют массив плотно переплетенных объектов – глобул, размером от 20 до 200 мкм [7]. Насыпная плотность УНМ составляет около 560 кг/м³, при этом количество структурированного углерода в материале не менее 95%.

Таблица 2. Расход компонентов для приготовления одного замеса активной массы стандартных положительного и отрицательного электрода

№ п/п	Наименование компонента	Доля компонента, %	
		В положительной массе	В отрицательной массе
1	Свинцовый порошок	80,2	86,2
2	Серная кислота в пересчете на плотность 1,25г/см ³	8,6	4,0
3	Вода обессоленная	11,1	6,7
4	Волокно полипропиленовое	0,1	0,1
5	Сульфат бария		0,4
6	Дубитель БНФ		2,6

Для проверки влияния природы углеродных материалов в часть готовой пасты вводили 0,5% масс. графита или УНТ, сверх указанных в таблице количеств компонентов.

Намазка пасты на токоотводы производилась вручную. Количество пасты, нанесенной на токоотводы, соответствовало емкости 45А·час при коэффициенте использования активной массы 65%.

Следующими этапами изготовления электродов являются выдержка и сушка.

Выдержка – процесс, при котором в активной массе происходят химические взаимодействия, в результате которых паста срастается с токоотводом. Выдержка осуществлялась в течение 36 часов при влажности воздуха 90-100% и температуре 30°C.

При сушке производится окончательное высушивание пластин перед формированием. Режим сушки приведен в таблице 3.

Таблица 3. Режим сушки пластин после вызревания

Наименование параметра	Значение параметра	
	Положительный электрод	Отрицательный электрод
Температура сушки, °С	75-80	120-125
Температура охлаждения, °С	70	110
Температура конца сушки, °С	50	50
Время цикла сушки, мин	75	60
Время цикла охлаждения, мин	3	3

Еще одним обязательным этапом изготовления СКА является формирование пластин – процесс, при котором происходит формирование свинцовой губки и РЬО из паст под действием электрического тока. Режим формирования электродов для аккумулятора емкостью 45 А·час в кислоте плотностью 1,16 г/см³ осуществляется ступенчато в несколько этапов. Параметры каждого из этапов формирования пластин приведены в таблице 4.

1.2. Методика испытаний

Свойства пасты (плотность и пенетрация) положительных и отрицательных электродов, приготовленной по стандартной технологии, а также с добавками УНТ и графита оценивались по стандартным методикам. Возможное влияние углеродных добавок на протекающие на электродах процессы исследовали путем оценки распределения потенциалов по поверхности положительных и

отрицательных электродов в заряженном, разряженном состоянии и в процессе разряда током C_5 . Электродные пластины устанавливались на расстоянии 2 см одна от другой. Потенциалы измерялись относительно хлор-серебряного электрода при перемещении капилляра Гебера-Луггина по 9 фиксированным точкам на поверхности каждого электрода.

Таблица 4. Режим формирования АКБ 6СТ-45, свинцово-кислотного аккумулятора, состоящего из 4 положительных и 4 отрицательных пластин.

Наименование параметра		Величина параметра
1	Ток, А	0,53
	Время, мин	5
2	Ток, А	2
	Время, мин	5
3	Ток, А	3,8
	Время, мин	5
4	Ток, А	5,3
	Время, мин	5
5	Ток, А	10
	Время, мин	3
6	Ток, А	6,7
	Время, мин	3
7	Ток, А	3,3
	Время, мин	1

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Свойства пасты

Величины плотности и пенетрации (вязкости) пасты положительных и отрицательных электродов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Свойства пасты активных масс положительных и отрицательных электродов

Тип электрода / Тип добавки		Плотность, (г/см ³)		Пенетрация, (ед)	
		Исходная паста	Паста с углеродным материалом	Исходная паста	Паста с углеродным материалом
Отрицательный электрод	УНТ	4,63	4,46	30	24
	ГСМ	4,63	4,63	30	29
Положительный электрод	УНТ	4,25	4,33	29	26

Можно отметить, что плотность и пенетрация пасты отрицательного электрода с добавкой УНТ меньше стандартной. Плотность пасты положительного электрода с добавкой УНТ несколько выше, а пенетрация – ниже стандартной. Уменьшение плотности возможно связано с тем, что несмотря на незначительное массовое содержание УНТ, их насыпной вес мал, а объем достаточно велик (УНТ скручены в глобулы).

2.2. Измерение потенциалов положительного электрода

Изменение потенциалов положительного электрода с добавкой УНТ в 5-часов разрядном режиме показано на рис.1. Из рисунка видно, что даже при режиме разряда C_5 величины потенциалов в разных точках пластины отличаются незначительно, в пределах погрешности измерений. Это может быть связано с большой электропроводностью активной массы электрода и незначительным омическим падением напряжения при прохождении тока от нижней части электрода к ушку-токоотводу. Изменение потенциалов электродов, с разным составом активных масс во времени в любой точке их поверхности представлено на рисунке 2. По данному рисунку можно сказать, что потенциалы электродов практически совпадают, что свидетельствует о равномерном распределении тока по поверхности электрода.

На втором этапе производились измерения напряжения и потенциалов электродов в процессе заряда и разряда режимами, от C_{20} до $C_{0,56}$. Емкость при заряде вели до конечного напряжения 2,4 В, что соответствует конечному напряжению на батарее 14,4 В.

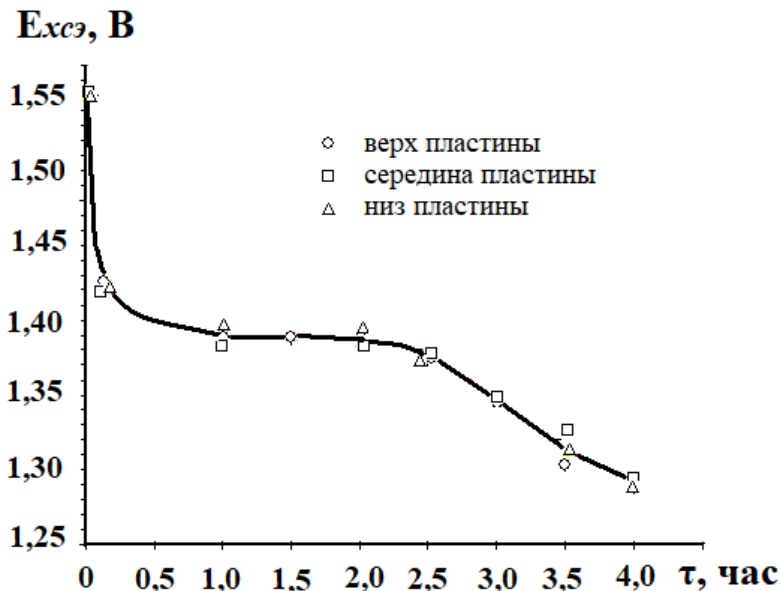


Рис.1. Разрядная кривая катода с добавлением УНТ при 5-часовом режиме разряда

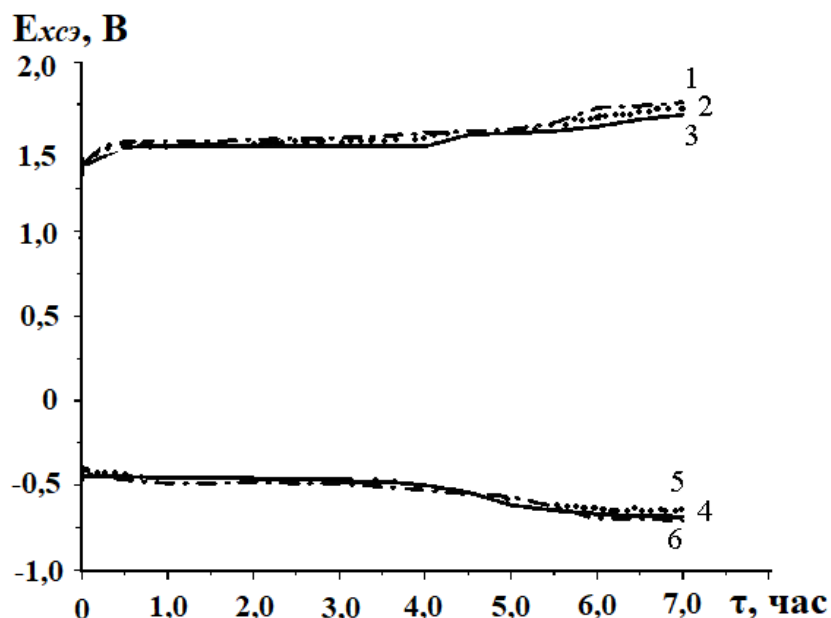


Рис. 2. Изменение потенциалов положительного (1-3) и отрицательного (4-6) электродов в процессе заряда током C_5 (1,125А): 1, 4 – электроды с добавкой УНТ, 2,5 - электроды, изготовленные по стандартной технологии; 3, 6 – электроды с добавкой ГСМ

2.3. Заряд-разрядные характеристики

Типичная зарядная кривая аккумулятора током C_5 в гальваностатическом режиме (рис.3) имеет классический вид: на начальном участке наблюдается рост напряжения, связанный с накоплением у поверхности электрода кислоты из-за диффузионных ограничений.

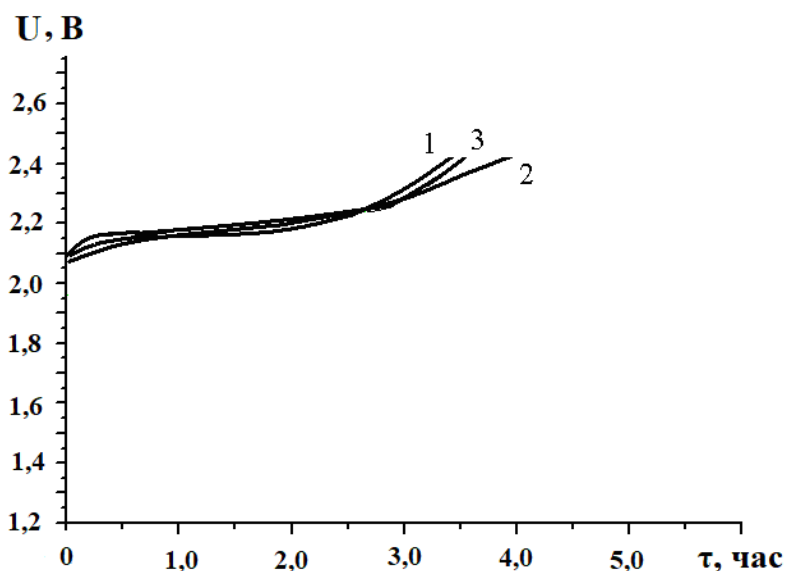


Рис. 3. Зарядные кривые сухозаряженных аккумуляторов со стандартным составом пасты (3) и добавкой УНТ 0,5% (1) и графита (2). Зарядный ток C_5

Плато на зарядной кривой при потенциале около 2,25 – 2,3 В отвечает за прохождение основной токообразующей реакции, причем не только на поверхности электрода, но и в глубине, в порах. Последующий скачек потенциала выше 2,3 В связан с началом электролиза воды. Разрядные кривые циклируемых аккумуляторов приведены на рисунках 4 – 7.

Из рисунка 4 видно, что время разряда аккумулятора и его электродов с добавкой УНТ током C_{20} примерно на 3 часа больше стандартных и на 5 часов больше, чем с добавками графита. Еще более наглядным является разряд аккумуляторов при токовой нагрузке $C_{0,75}$ и $C_{0,56}$, рис.6 и 7.

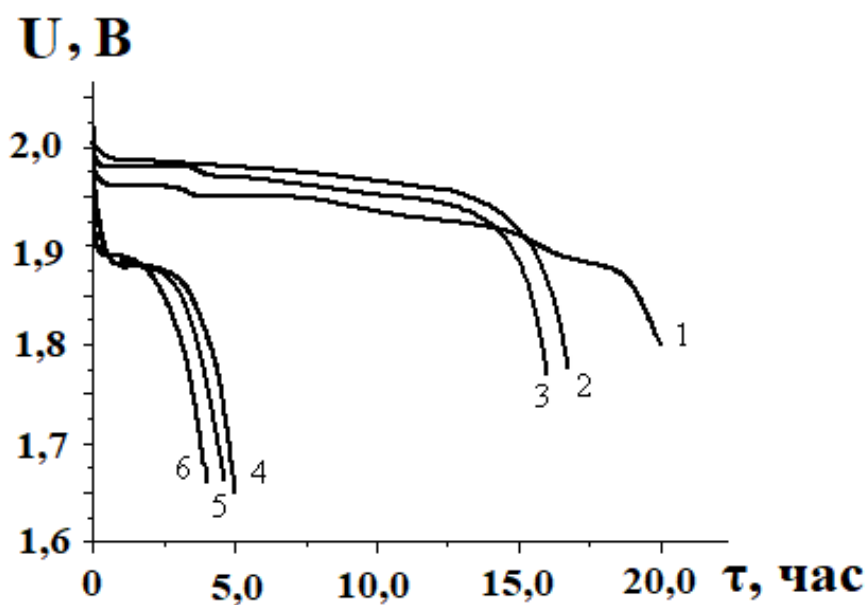


Рис.4. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1, 4), приготовленных по стандартной технологии (2, 5) и с добавкой электродного графита ГСМ (3, 6). Режим разряда соответствует: 1, 2, 3 – C₂₀; 4, 5, 6 – C₅

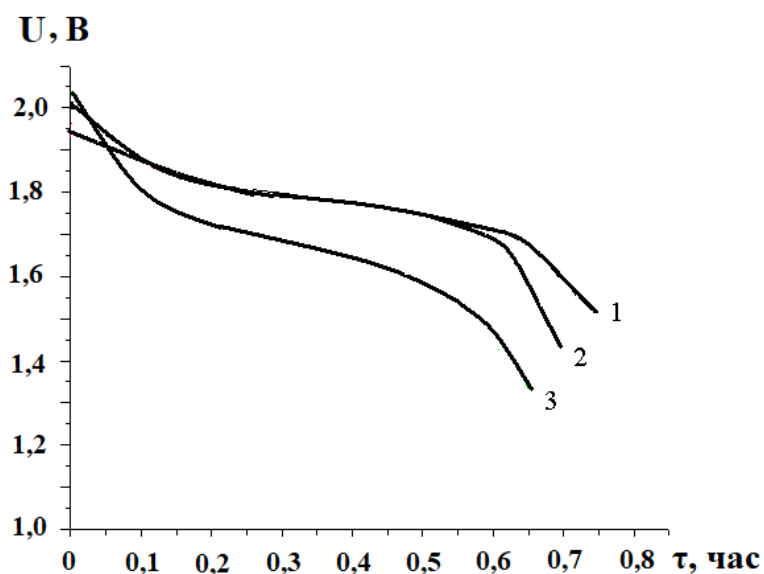


Рис. 5. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1) и электродного графита ГСМ (3) Электроды, изготовленные по стандартной технологии (2). Режим разряда соответствует C₁

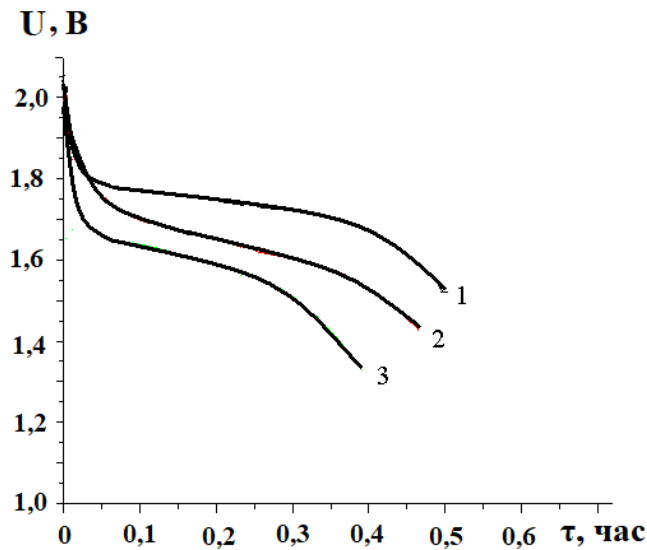


Рис. 6. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1) и электродного графита ГСМ (3) Электроды, изготовленные по стандартной технологии (2). Режим разряда соответствует $C_{0,75}$

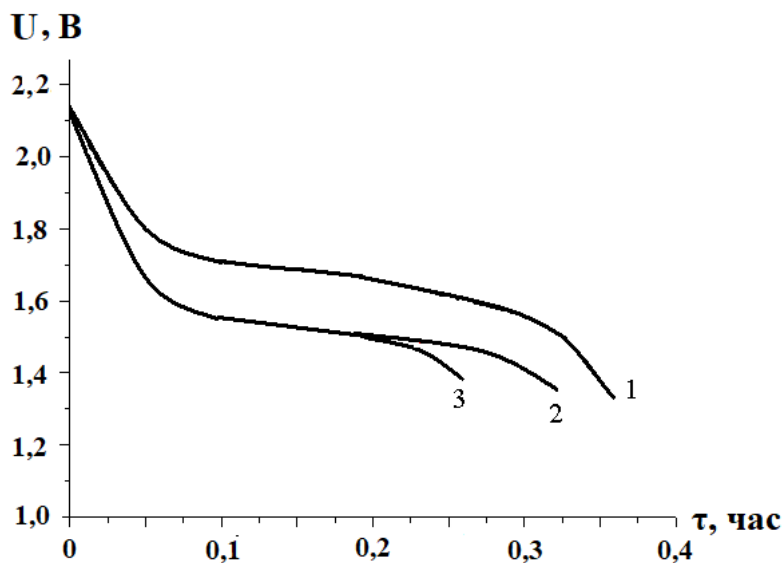


Рис.7. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1) и электродного графита ГСМ (3) Электроды, изготовленные по стандартной технологии (2). Режим разряда соответствует $C_{0,56}$

На основании полученных кривых были рассчитаны разрядная емкость Q_p , энергия W и средняя мощность N_c . Разрядная емкость определялась, как

$$Q_p = I\tau,$$

где Q_p – разрядная емкость, А·час, I – разрядный ток, А; τ – время разряда до напряжения 1,75В, час.

W , Вт·час – средняя энергия, значения которой рассчитывали по формуле:

$$W = Q_p U_c,$$

где U_c – среднее разрядное напряжение, В.

Для расчета среднего напряжения разрядная кривая условно разбивалась на 10 участков. На каждом из них определялась величина напряжения и среднее напряжение рассчитывалось по формуле:

$$U_c = \frac{U_1 + U_2 + \dots + U_N}{N}.$$

Средняя мощность, Вт, определялась, как

$$N_c = IU_c.$$

Зависимость емкости от разрядного тока аккумуляторов с добавками графита и УНТ в активную массу приведена на рис.8.

Из рисунка следует, что емкость аккумулятора с добавками УНТ в активную массу превышает емкость стандартного аккумулятора на 6-8%, аккумулятора с графитом в 1,2 раза при малых токах разряда и в 1,4 раза при больших.

Средняя разрядная энергия (рис.9) у аккумулятора с УНТ также превышает разрядную энергию стандартного аккумулятора в 1,1 раза при малых токах, а аккумулятора с графитом в 1,2 раза при малых токах и в 1,5 раза при разрядном токе $C_{0,56}$ (ток 10А).

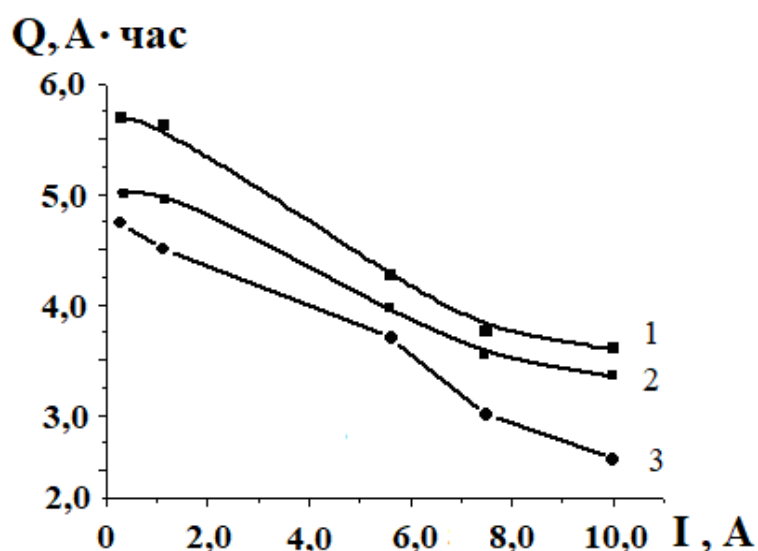


Рис.8. Зависимость емкости от разрядного тока аккумуляторов, изготовленных по стандартной технологии (2) а также с добавками нанотрубок (1) и углерода (3) в активную массу

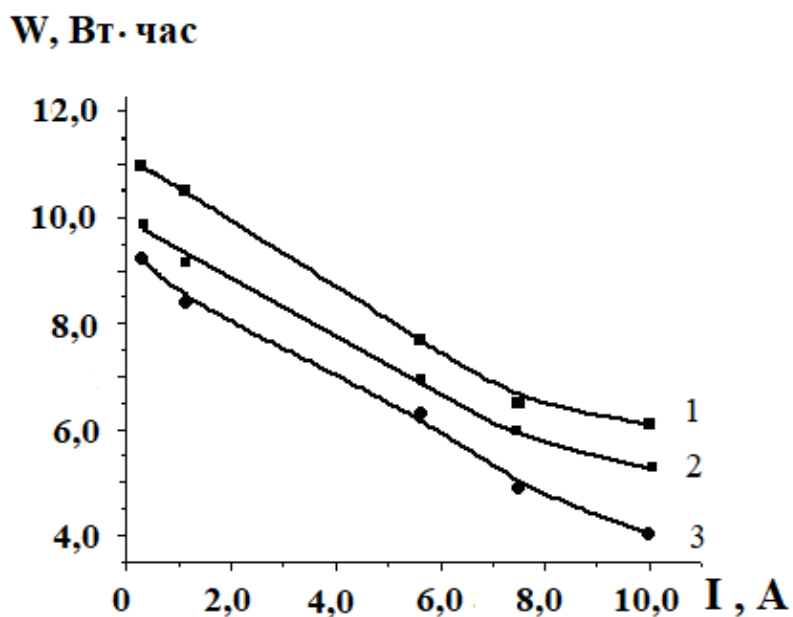


Рис. 9. Зависимость средней энергии от разрядного тока аккумуляторов с добавками нанотрубок (1) и углерода (2) в активную массу

Средняя разрядная мощность аккумуляторов с разными добавками отличается незначительно, рис.10.

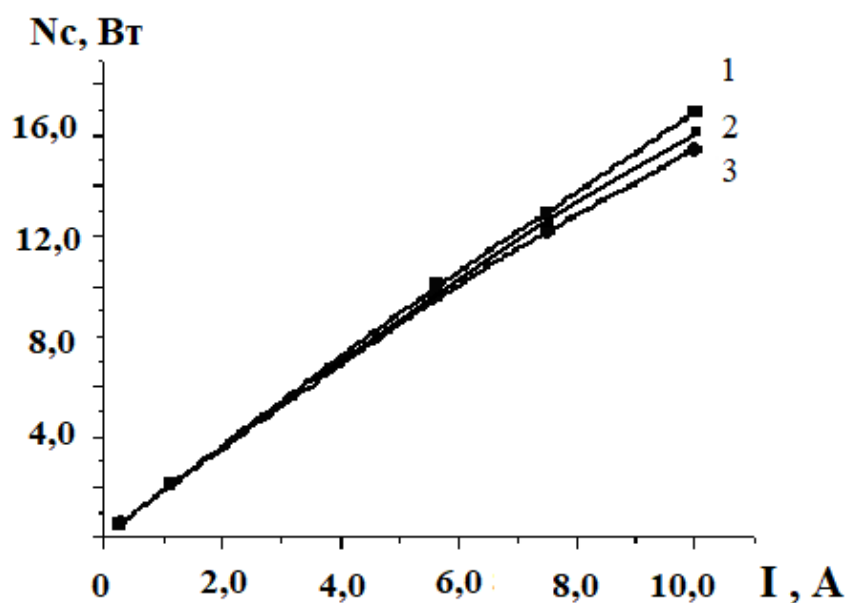


Рис.10. Зависимость средней мощности от разрядного тока аккумуляторов с электродами, изготовленными по стандартной технологии (2) с добавками нанотрубок (1) и углерода (3) в активную массу

3. Выводы

Уменьшение плотности и вязкости пасты положительных и отрицательных электродов при введении УНТ в количестве 0,5% масс. позволяет предположить увеличение пористости активных масс электродов.

Увеличение разрядной емкости и энергии аккумуляторов при введении в активную массу УНТ на 6-8% по сравнению со стандартной также свидетельствует об увеличении пористости электродов и проникновении тока и кислоты на большую глубину в электроды.

Добавление в активную массу графита в количестве 0,5% масс приводит к снижению эксплуатационных характеристик аккумуляторов. Это подтверждает, что на разрядные характеристики влияет не материал добавки, а именно структура этого материала.

Литература

- [1] Дасоян М.А. Химические источники тока. Справочное пособие. Л.:Энергия, 1969, 585 с.
- [2] Химические источники тока. Справочник / Под ред. Н.В.Коровина, А.М. Скундина. -М.:Издат. МЭИ, 2003, 740 с.
- [3] Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л.:Энергия, 1975, 312 с.
- [4] Sh. Ikeda, M. Yoshida, S. Iwata, Sakuragi S., Sh. Kita, R. Yamamoto, Liu Yu, H. On, Sh. Ono, A. Kozawa, J. of Asian Electric Vechicles, 3, No 2 (2005) 767-770.
- [5] Ю.Б. Каменев, Н.И. Чунц, А.В. Киселевич, В.Н. Леонов, Электрохимическая энергетика 7, № 4 (2007) 188-195.
- [6] Ю.Б. Каменев, Н.И. Чунц, Г.А. Штомпель, Ю.В. Скачков, Электрохимическая энергетика 11, № 3 (2011) 146-153.
- [7] В.Г. Нефедов, В.С. Гевод, В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров, Вопросы химии и химической технологии 5 (2010) 120-124.

TOWARD TiO₂ — MnO₂ NANOCOMPOSITE PHOTOELECTRODES FOR ORGANIC DYES DEGRADATION

Sokolsky G.V.¹, Gayuk N.V.², Zahornyi M.N.³, **Boldyrev E.I.⁴**,

Zudina L.V.², Kamenskaya T.A.¹, Melnik A.I.¹

¹ *National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Chemical Technology Faculty, Physical Chemistry Department, Peremogy Av. 37, Kyiv, 03056, Ukraine*

² *National aviation university, Ecological safety, engineering and technologies faculty, chemistry and chemical technologies department, Cosm. Komarov av. 1, Kyiv, 03058 Ukraine*

³ *Frantsevich Institute for problems of materials of sciences NASU 3, Krzhizhanovsky, Kyiv, 03142, Ukraine*

⁴ *Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Palladin ave. 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine*

As a green approach, photoelectrocatalytic (PEC) technologies are promising and effective to degrade various kinds of pollutants by utilizing abundant solar energy [1]. Historical retrospective of the issue dates back to the 19th century when A. Becquerel discovered the photovoltaic (PV) phenomena in electrochemical systems (photoelectric effect) [2]. A. Fujishima and K. Honda [3] reported the first indication of a photoelectrochemical (PEC) application in 1972. Electrocatalysis as a phenomenon suggests the electrode process efficiency improvement depending on the nature of indifferent electrode material. In turn, the further growth of activity takes place in PEC when quantum of light is absorbed by photoelectrocatalyst.

Unlike electrocatalysis, semiconductor electrodes based on transition metal (TM) oxides are the best photoelectrocatalysts. Their advantages are also low price and abundance in nature. Among disadvantages, their low conductivity and brittleness can be mentioned. There is another unique opportunity in TM oxides to involve the inner space for electrochemical transformations. Molecular sieves (MS) structures as microporous solids were involved since decades in industrial processes of purification, separation, and petroleum refining, among others⁴. Such materials were coined as octahedral MS (OMS) of manganese (IV) oxide family of tunneled

polymorphs formed by MnO_6 octahedrons. The crystals of tunnelled polymorphs consists of $n \times m$ edge-shared MnO_6 octahedral chains, which are corner-connected to form one-dimensional channels. Among these compounds, tunnel structures with regular lattice such as pyrolusite (1×1 , $\beta\text{-MnO}_2$), ramsdellite (1×2 ; $\gamma\text{-MnO}_2$), hollandite (2×2 , $\alpha\text{-MnO}_2$), 2×3 romanechite and 3×3 todorokite can be distinguished [5].

Titanium dioxide has many advantages that are the reason of strong research interest and the widest practical application. This compound is naturally abundant, commercially available, economically viable, chemically stable, non-toxic, and environmental eco-friendly [6]. That's why the titanium dioxide annual production is significant and made up more than 5 million tons in 2011 [7]. Its consumption includes production of pigments, textile, plastics, and even in cosmetics and food industry (food additive E171) [7, 8]. Nanoparticles of titanium dioxide assessed and allowed by European authorities as UV-filters in sunscreen product formulations and belong to the limited number of nanomaterials having cosmetical application [9].

Doping of the semiconductor is a very important instrument to tune its functional properties especially in the search for more photoactive materials using nanostructured semiconductors capable of being more active under visible light irradiation. The positive effect of so-called *self-doping* is also mentioned in the literature as Ti^{3+} into TiO_2 [10, 11], resulting in increased electrical conductivity and visible light absorption. The red shift of the absorption edge is linked to the formation of color centers, which include Ti^{3+} centers and oxygen vacancies [12].

Photoelectrocatalysis belongs to the advanced oxidation processes (AOPs) based on the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), which are highly active oxidizing species able to mineralize organics. The hole (h^+) in the valence band produces $\bullet\text{OH}$ radicals through the oxidation of H_2O molecules or OH^- ions adsorbed on the semiconductor surface and is also able to oxidize organic molecules directly. The band gap in TiO_2 (3.0 – 3.2 eV) is too large to be overcome with the visible light energy and it corresponds to more energetic UV-spectrum region. The *coupling* of

two semiconductors reduces e^-/h^+ pair recombination due to opportunity to use both regions UV/Vis of spectrum and also of carriers transfer from one semiconductor to the other [Ошибка! Закладка не определена.]. It can greatly promote the photo-carrier separation and enhance the photocatalytic quantum yields [13, 14]. Modified TiO₂ nanotube arrays with CuInS₂ presented a band gap of 1.5 eV, and the compound obtained showed enhanced UV and visible absorption with higher PEC oxidation rate of 2-chlorophenol. Similar effects are expected when coupling MnO₂ as a semiconductor with lower band gap (1.3 eV [15]) and TiO₂. Both have isostructural polymorphs of rutile type that opens opportunities for cationic doping also.

Anatase and rutile are the most thermodynamically stable and photocatalytically active TiO₂ polymorphs. The commercially available TiO₂ photocatalyst with P25 name has anatase: rutile 80:20 phase ratio. Synergetic effect of *coupling* between TiO₂ polymorphs exists here. Li and coworkers [10] demonstrated that the formation of exposed surface anatase–rutile phase coupling is critical to achieve enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles owing to the efficient synergic effects of the two phases.

As mentioned above, coupling with other narrower band gap semiconductors is also one of the most efficient strategies to develop highly-active TiO₂. Superfine manganese dioxide (MnO₂) particles can increase the utilization rate of visible light irradiation due to its narrow band gap, large surface area and negatively charged surface [16,[17]. Therefore, MnO₂ deposition to the surface of TiO₂ photoelectrode combines the advantages of wider visible-light absorption and higher efficiency of electron-hole separation. Therefore, MnO₂ with TiO₂ coupling is expected to be prospective from the point of view of electrocatalytic applications.

The strong dependence of the functional properties of non-stoichiometric oxides on the origin, dispersion, particle shape of the material stimulated our interest to the new preparation methods of active titanium dioxide PEC. The aim of this work was to study the activity of composite electrodes based on titanium dioxide in photoelectrocatalytic degradation of methyl orange (MO) under UV-irradiation and conditions of its further improvement by coupling effect with more conducting

manganese dioxides. The physicochemical properties of the corresponding materials were studied using chemical, X-ray diffraction phase analysis, electron microscopy, and UV spectroscopy.

1. Experimental

Titanium dioxide (sample No. 1) was obtained at Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine. $\text{TiO}(\text{OH})_2$ raw material is a product of intermediate stage of the titanium concentrates and slags processing at PJSC “Sumykhimprom”. Manganese(IV) oxide sample was electrodeposited galvanostatically ($i = 10 \text{ [A/dm}^2\text{]}$) at the platinum anode and platinum plate as an auxiliary electrode [18]. The pristine fluorine-containing electrolyte consisted of 0.1 M HF + 0.7 M MnSO_4 . Dopant additives were sulfates of the following concentration in the electrolyte: 1.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [5, 19]. The precipitates were filtered, rinsed with distilled water till the negative reaction on BaSO_4 , dried 3 hours at 120 °C. Samples were studied further by XRD, FTIR, AAS, TGA, SEM, TEM EPR and other methods.

Linear voltammetry method with a sweep potential scan (potentiodynamic method) was the main method for studying the photoelectrocatalytic anode oxidation of organic compounds. A potentiostat-galvanostat IPC-PRO (Russia), consisting of a measuring unit of a potentiostat, and a PC with the IPC2000 software. Electrode potential was measured versus standard silver chloride reference electrode. Polarization measurements were performed starting with the stationary potential. The potential scan rate was in the range of 0.001 — 0.5 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. The paste carbon electrode material fabrication for PEC degradation included several steps. The oxide sample or $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ mixture were individually ground in a mortar, then with gradually added graphite of spectral purity in the ratio of graphite : TiO_2 ($\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$) 50 : 50 or 70 : 30, respectively, to improve the electrical conductivity. PTFE fluoroplastic emulsion (Merck, 60% (wt.)) was added to plastify the obtained electrode material. The resulting electrode material was pressed with a constant push onto the copper current collector with diameter of $\varnothing = 0.3 \text{ cm}$. The weight of the electrode active mass was to within 10 mg. Luggin's capillary was situated as close as possible to the

working electrode edge in the three-electrode cell. A glassy carbon plate with 10 times larger area than of the working electrode served as an auxiliary electrode. The measurements were carried out in 10^{-4} M MO solution with 0.1 M KCl electrolyte at the dark conditions and with the UV radiation. Cell was placed in a closed container with a UV lamp (OSRAM, PURITEC HNS 6WT5 G5, 212 mm) at a distance of 5 cm.

2. Results and Discussions

Sample No. 1 obtained from hydrated titanium dioxide $\text{TiO}(\text{OH})_2$ suspension had pure anatase phase composition. The porous structure study results showed much more developed mesoporous surface for sample No. 1, as well as the specific surface area. Another important feature of the TiO_2 sample studied was the presence of Ti^{3+} . The intense paramagnetic Ti^{3+} ion signal in the solid oxide lattice was detected by EPR only in this sample in comparison with commercial samples. The defective Ti^{3+} positions influence on surface states since small size of this sample particles (about 10 nm). Multivalent states in the lattice of oxide catalysts are known to be active centers of catalysis. The stoichiometric TiO_2 differs significantly in photocatalytic properties, and the presence of surface Ti^{3+} defects reduces the band gap of titanium dioxide and contributes to the fact that the photocatalytic process can be initiated by photons closer to the edge of the visible range [20].

CVA method allows one to study the ability of chemical compounds to oxidative degradation, in particular, MO to anodic photoelectrocatalytic oxidation. The current-voltage dependences were recorded first in the dark mode and sequentially with the UV source turned on.

Despite the low-power UV irradiation source (6 W), the photoelectrocatalytic effect was manifested clearly at high potential scan rates (more than $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ at electrode potential range -1.0 — $+0.5 \text{ V}$) in comparison with dark conditions for sample No. 1 (Fig. 1). The oxidation current increase was by 100% and higher at the absence of significant changes at the same conditions for commercial TiO_2 samples studied at the same conditions after subtraction of background KCl current on the same electrode. The observed photoelectrocatalytic oxidation process is comparable

to $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate (since it manifests itself maximally at this potential scan rates) and it is relatively fast. The comparison of TiO_2 electrode activity in 0.1 M KOH versus 0.1M KCl demonstrated advantages of the latter (Fig. 2-3). There is also a significant anode oxidation effect at low electrode potentials in 0.1M KCl (Fig. 1). It was observed only for Ti^{3+} self-doped electrode unlike commercial anatase and rutile electrodes. We suggest that its appearance is attributed with the band gap decrease by Ti^{3+} surface states in the sample. The preliminary investigations of $\text{TiO}_2\text{:MnO}_2$ composite electrodes in different ratios were started in alkaline electrolyte and are consistent with results obtained previously on TiO_2 electrode.

The composite electrode material interface study is an important constituent part of its characterisation. We analysed electrode based on sample No.1 material containing TiO_2 , graphite conductive additive and PTFE binder (60%-emulsion) by SEM method with gold vacuum deposition to improve contrast of SEM images (Fig. 4-5). TiO_2 particles have a plate-like morphology with the dimension of crystallites less than 50-100 nm and except for coupling effect they need graphite as a conductive additive due to their low conductivity. PTFE binder makes electrode material more stable and durable against TiO_2 powder brittleness.

The lower ratio of graphite additive to TiO_2 decreases currents significantly. White colour on such images is typical for low conductive material that reflect electrons and vice versa for black colour material. Conductive additive predominates onto the interface and from this point of view TiO_2 application efficiency can be improved by increase of its conductivity. Grey colour brittle flakes in Fig. 4, 5 are consistent with graphite behaviour. Fig. 5 shows the white colour aggregate of nanoparticles with size that is close to evaluated previously for TiO_2 sample No.1 It lies on nanoflakes of graphite and such a position could be ideal one for PEC process.

Fig. 6 showed with 597000 times magnification the needle-like crystallites of obtained from F-containing electrolyte manganese dioxide simultaneously doped with ammonium ions. Fig. 7 demonstrates with 361000 times magnification the random distribution of small white TiO_2 particles in grey-black colour medium of conductive additive that is consistent with 70% by mass content of graphite powder.

Analysing view of TiO₂ 10 nm nanoparticles aggregates of approximately the same size (of about 1 μm in Fig. 5), it is interesting to discuss the issue of optimal for PEC size of these aggregates. On the one hand, their low conductivity contradicts to PEC application, on the other hand, the lower size of aggregates and more uniform distribution in conductive medium could be the direction of further improvement. The next issue here is how to control the size of TiO₂ aggregates. Generally, Ti³⁺-self-doping and other doping strategies could improve PEC characteristics significantly.

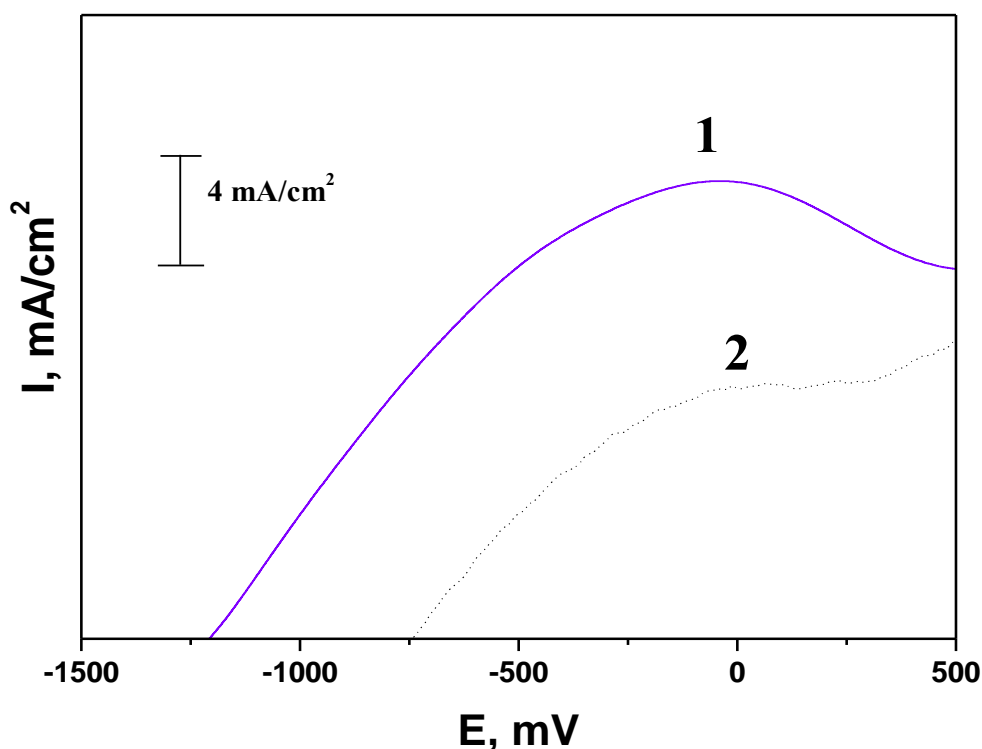


Fig. 1. Polarisation potentiodynamic curves 1-2 registered on working electrode containing TiO₂ sample in 30/70 ratio with graphite, under UV-irradiation at potential scan rates 0.1 V / s (----- — dash line designates polarization curve without UV) in 0.1M KCl with subtracted background current of 0.1 M KCl on the same electrode

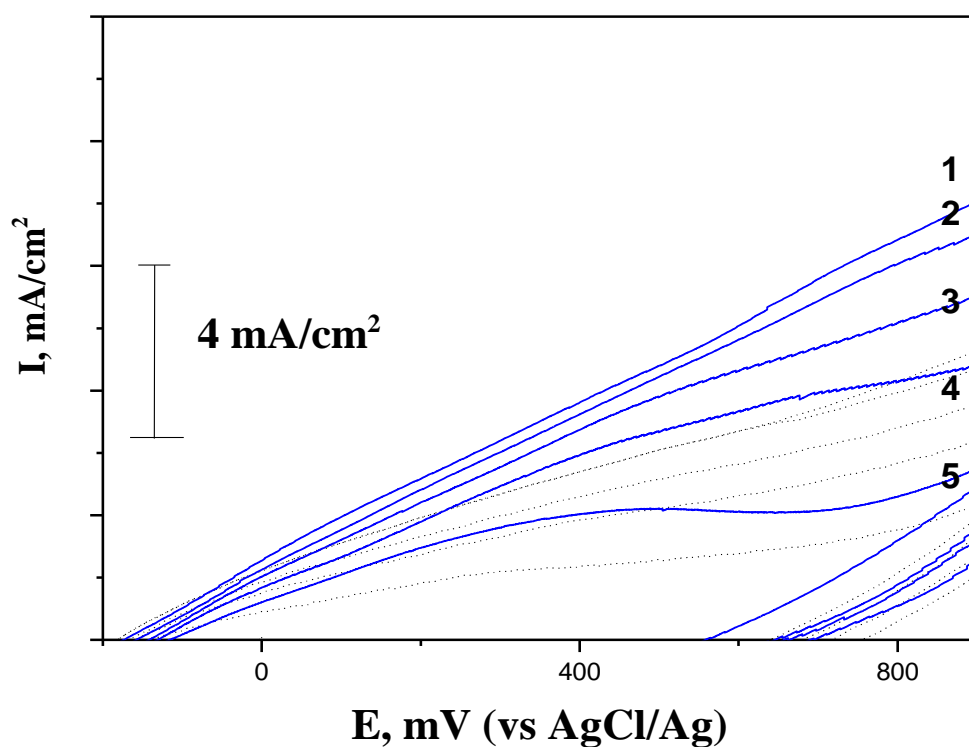


Fig. 2. CVA curves 1-5 registered on working electrode containing TiO_2 sample in 30/70 ratio with graphite, under UV-irradiation at potential scan rates 0.1(1,2), 0.5(3), 0,2(4) 0.1(5) V / s (----- — dash line designates polarization curve without UV) in 0.1M KOH

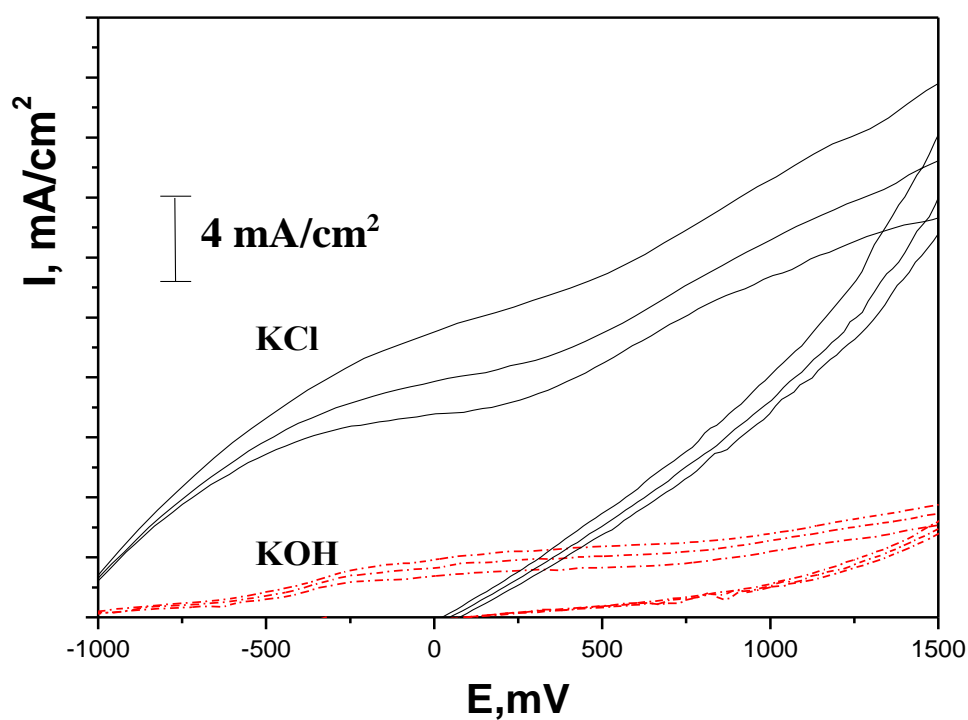


Fig. 3. CVA curves registered on working TiO_2 electrode sample in 30/70 ratio with graphite at potential scan rates 0.1, 0.5, 0,2 V / s in 0.1M KCl and 0.1M KOH

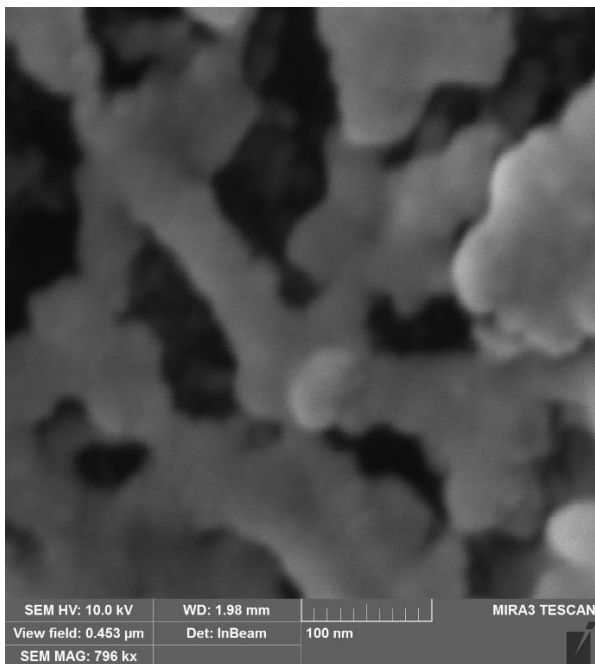


Fig. 4. SEM image of sample No. 1 based electrode material with titanium dioxide produced in IPMS NASU (magnification by 796,000 times)

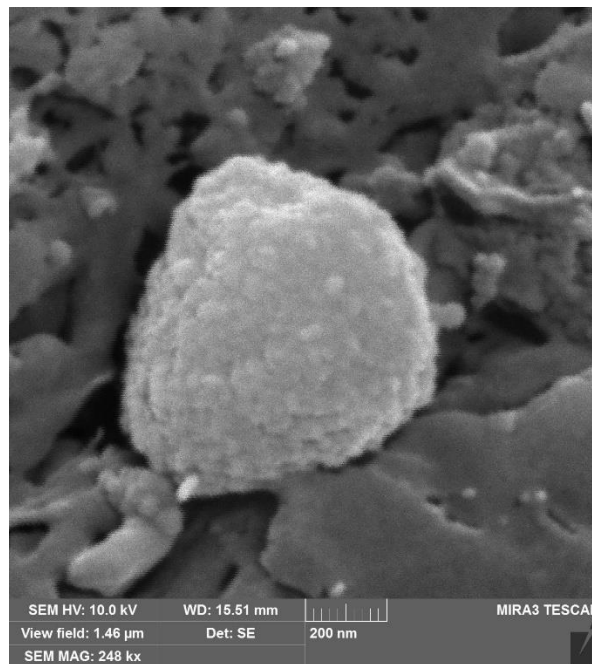


Fig. 5. SEM image of sample No. 1 based electrode material with titanium dioxide produced in IPMS NASU (magnification by 248,000 times)

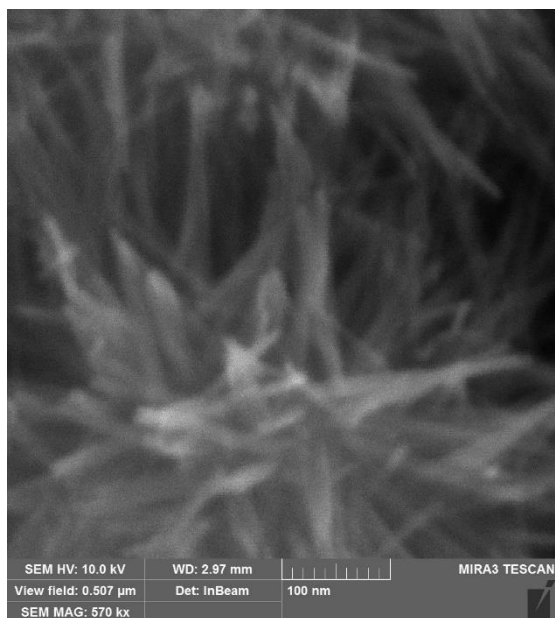


Fig. 6. SEM image of manganese dioxide nanoparticles obtained from IPMS NASU (magnification 570,000 times)

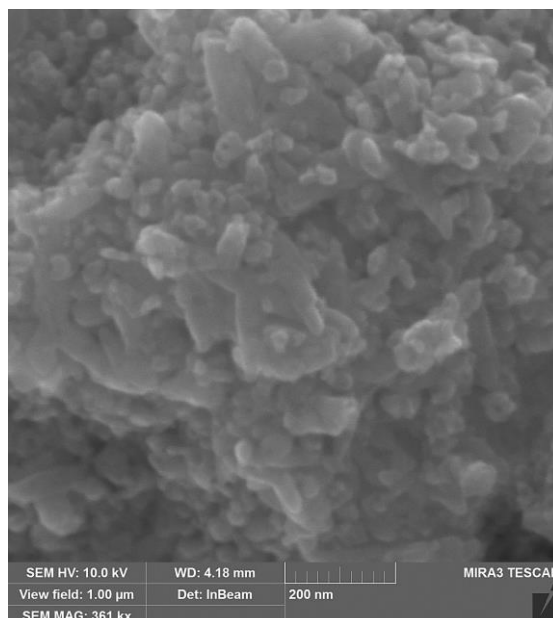


Fig. 7. SEM image of sample No. 1 based electrode material with titanium dioxide produced in IPMS NASU (magnification 361 kx)

by 361,000 times)

3. Conclusions

Although the electrode area was very small ($\varnothing = 3$ mm) comparing with the cell volume (about 50 ml) and low power of UV source, the solution acquired brown colour at the end of a short experiment as a confirmation of active degradation processes of MO amino dye in the electrolyte.

Thus, the process of photoelectrocatalytic aminoazodye methyl orange (MO) degradation was studied in a neutral salt and alkaline electrolyte under UV irradiation with the titanium dioxide photoelectrocatalyst of nanodispersed morphology and anatase structure synthesized by developed by authors technology from metatitanic acid $\text{TiO}(\text{OH})_2$ suspension. The presence of Ti^{3+} defects is shown by EPR that could be the reason of the semiconductor band gap decrease in the synthesized sample. The coupling with manganese dioxide nanoparticles obtained from F-containing electrolytes will be studied further and prospective taking into account results obtained. The photoelectrocatalytic activity of samples is defined by nanodispersity, crystallite morphology, pore size distribution, varies symbatically with the concentration of Ti^{3+} , surface hydroxide groups.

References

-
- [1] Malato S, Fernández-Ibanez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today* 2009, 147, 1–59.
- [2] Becquerel, E. On electron effect under the influence of solar radiation. *CR Acad. Sci. Paris* 9 (1839) 561.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972, 238, 37–38.
- [4] Haw JF, Song W, Marcus DM, Nicholas JB. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis. *Acc. Chem. Res.* 2003;36:317–326. doi: 10.1021/ar020006o
- [5] Sokol'skii, G. V., Ivanova, S. V., Ivanova, N. D., Boldyrev, E. I., Lobunets, T. F., & Tomila, T. V. (2012). Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 34(5), 227-233.
- [6] Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R), 8269.

-
- [7] Fries, René & Simko, Myrtil. (2012). (Nano-)Titanium dioxide (Part I): Basics, Production, Applications.
- [8] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS). (2016). Re-evaluation of titanium dioxide (E 171) as a food additive. *EFSA Journal*, 14(9), e04545
- [9] Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K. and von Goetz, N.(2012) Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products, *Environ Sci Technol* 46(4), 2242-50.
- [10] Li, K., Huang, Z., Zeng, X., Huang, B., Gao, S., & Lu, J. (2017). Synergetic effect of Ti^{3+} and oxygen doping on enhancing photoelectrochemical and photocatalytic properties of $TiO_2/g-C_3N_4$ heterojunctions. *ACS applied materials & interfaces*, 9(13), 11577-11586.
- [11] W. Liao, J. Yang, H. Zhou, M. Murugananthan, Y. Zhang, *Electrochim Acta* 136, 310 (2014)
- [12] N. Serpone, *J Phys Chem B* 110, 24287 (2006)
- [13] Wang H M, Tan X, Yu T. *Appl Surf Sci*, 2014, 321: 531
- [14] Dai J, Yang J, Wang X H, Zhang L, Li Y J. *Appl Surf Sci*, 2015, 349:343
- [15] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvag, and P. Norby, *J. Phys.Chem. C* 112 (2008) 13134.
- [16] M. Xue, L. Huang, J.Q. Wang, Y. Wang, L. Gao, J.H. Zhu, Z.G. Zou, The direct synthesis of mesoporous structured MnO_2/TiO_2 nanocomposite: a novel visible-light active photocatalyst with large pore size, *Nanotechnology* 19 (2008).
- [17] Ma Q, Wang H, Zhang H, Cheng X, Xie M, et. al. Fabrication of MnO_2/TiO_2 nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic performance and mechanism *Separation and Purification Technology* 2017 vol: 189 pp: 193-203
- [18] Ivanova, N. D., Boldyrev, E. I., Sokol'skii, G. V., & Makeeva, I. S. (2002). Composition, properties, and electrochemical behavior of nonstoichiometric manganese dioxide obtained in fluoride-containing electrolytes. *Russian journal of electrochemistry*, 38(9), 981-986.
- [19] Sokolsky, G., Ivanova, N., Ivanov, S., Tomila, T., & Boldyrev, Y. (2007). Phase Composition and Crystallinity Degree of Nanostructured Products of Anode Oxidation of Manganese (II) Ions Doped by Ions of Lithium and Cobalt (II). *Science of Sintering*, 39, 273-279.
- [20] L. Xiong, J Li, B. Yang and Y. Yu (2012). Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application *Journal of Nanomaterials.*, Article ID 831524, 13 pages.

Part 2
ELECTRODEPOSITION

Розділ 2
ГАЛЬВАНОТЕХНІКА

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Co-Mo-W AND Co-Mo-Zr COATINGS FROM COMPLEX ELECTROLYTES

¹Nenastina T.A., ²Ved' M.V., ²Proskurina V.O., ²Zyubanova S.I.

¹*Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv,*

Yaroslava Mudrogo Str. 25, 61002

²*National Technical University " Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,*

Kyrpichova Str. 2, 61002

The regularities of ternary Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys deposition from citrate-pyrophosphate electrolytes in galvanostatic and pulsed modes are established. It is proved that the composition and current efficiency of the alloys depend on the nature of the alloying metals and the electrolysis duration. Citrate-pyrophosphate electrolytes of Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys deposition have a high scattering ability, and for the Co-Mo-W electrolyte in the current density range 0,5–1,5 A/dm², the value of this parameter is more than 90%.

Keywords: ternary alloys, pulse electrolysis, citrate-pyrophosphate electrolytes; the surface morphology, scattering ability.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ Co-Mo-W И Co-Mo-Zr ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

¹Ненастина Т. А., ²Ведь М. В., ²Проскурина В. О., ²Зюбанова С. И.

¹*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,*

Харьков, ул. Ярослава Мудрого 25, 61002

²*Национальный технический университет «Харьковский политехнический*

институт», Харьков, ул. Кирпичова 2, 61002

Электроосаждение сплавов молибдена с металлами подгруппы железа позволяет получать покрытия с уникальным сочетанием физико-химических свойств, недостижимых при использовании других методов нанесения, однако закономерности процесса во многом остаются невыясненными.

Гипотезы, объясняющие кинетику и причину совместного электроосаждения тугоплавких металлов в сплав с металлами подгруппы железа, строятся на

основании экспериментальных данных, полученных с использованием той или иной методики подготовки и проведения эксперимента. Незначительные, на первый взгляд, различия в методике исследований, приведенных разными авторами в публикациях, являются причиной существенного разброса экспериментальных данных и их трактовки применительно к одному и тому же процессу. Для объяснения причин совместного осаждения предложено несколько теорий, которые рассмотрены в ряде работ [1-3], но они пока не в состоянии объяснить всю совокупность наблюдаемых явлений.

Электрохимическое осаждение циркония с кобальтом и молибденом в сплав затруднено большой разницей стандартных электродных потенциалов сплавообразующих компонентов [4]. Использование полилигандных электролитов позволяет сблизить электродные потенциалы и, соответственно, получить покрытие высокого качества, однако обоснование выбора лиганда для упомянутых комплексообразователей является весьма актуальным и сложным заданием. За последние годы накопился большой фактический материал, освещающий результаты исследования условий электроосаждения сплавов металлов подгруппы железа [5, 6]. Однако практическое применение имеют пока лишь некоторые из них. Одной из причин ограниченного использования электролитического способа нанесения покрытий такими сплавами является сложность контроля электролита и управления процессом. Таким образом, проведение исследований, направленных на определение зависимости скорости формирования покрытий и состава сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr от времени обработки поверхности, рассеивающей способности электролитов является актуальной и своевременной проблемой.

Цель работы: совершенствование электрохимической технологии покрытий кобальта с тугоплавкими металлами и цирконием из нетоксичных электролитов с сохранением высокого уровня функциональных свойств.

Методика эксперимента

Электрохимическое осаждение тройных сплавов на основе кобальта с тугоплавкими металлами и цирконием проводили из полилигандных цитратно-

дифосфатных электролитов [7, 8] в гальваностатическом и импульсном режимах при варьировании плотности тока $j = 1-10 \text{ А/дм}^2$. В качестве анодов использовали пластины из кобальта или нержавеющей стали. Электролиты для осаждения сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr готовили из аналитически чистых реактивов, которые растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в определенной последовательности, основываясь на результатах исследования ионных равновесий [8]. Покрытие сплавами наносили на подложки из меди (М0).

Химический состав полученных покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ». Анализ проводили минимум в 3 точках с последующим усреднением полученных значений. Элементный состав и морфологию поверхности покрытий анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали при помощи регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило исследовать топографию с высокой разрешающей способностью и контрастностью. Погрешность измерения содержания компонентов составляла ± 1 масс. %.

Выход по току сплава определяли гравиметрическим методом с учетом общего количества электричества, пропущен через электрохимическую ячейку.

Измерения рассеивающей способности (РС) проводили согласно ГОСТу 9.309-86 с использованием ячейка Хула, позволяющей более точно моделировать поверхность сложного профиля.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния режимов электролиза на состав, структуру и морфологию поверхности электролитических покрытий Co-Mo-W и Co-Mo-Zr, а также установление их взаимосвязи с физико-механическими и физико-химическими свойствами синтезированных сплавов является основой для рекомендаций по применению материалов.

Отметим, что важной составляющей синтеза качественных покрытий сплавами заданного состава является стабильность рН электролита, поскольку при подкислении среды происходит полимеризация оксоанионов, а в щелочной области возможно формирование гидроксидов и / или гидроксосоединений кобальта.

Влияние времени осаждения тернарных сплавов Co-Mo-W(Zr) на их состав представлено в табл. 1. Полученные результаты можно объяснить следующим образом, в начальные секунды электролиза происходит электрохимическое осаждение сплошного тонкого (монослоя) кобальта на поверхности образца. В сплав Co-Mo-W тугоплавкие металлы соосажаются конкурентно вследствие изменения скорости парциальных реакций восстановления отдельных составляющих с изменением поляризации, что приводит к постепенному обогащению покрытий молибденом за счет уменьшения содержания вольфрама при увеличении продолжительности электролиза.

Таблица 1. Состав сплавов Co-Mo-W(Zr), масс.%, в зависимости от времени осаждения

Время осаждения покрытий, мин	1	5	10	15	20	25
Co-Mo-W						
Mo	8,2	11,6	13,0	14,5	14,8	16,0
W	30,0	9,5	8,7	7,7	6,52	6,1
Co-Mo-Zr						
Mo	16,4	17,0	18,0	17,4	17,5	19,2
Zr	0	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6

По истечении одной минуты электролиза в составе покрытия Co-Mo-Zr отсутствует цирконий, что, предположительно, связано с каталитическим действием подслоя кобальта на разряд оксоанионов тугоплавких металлов. Дальнейшее включение циркония происходит уже в сплав Co_{83,6}-Mo_{16,4}. С повышением времени нанесения покрытия наблюдается рост содержания циркония в сплаве до 0,6 масс. % с одновременным обогащением молибденом до 16–19 масс. %.

Для определения эффективности процесса установлено влияние времени осаждения на выход по току (рис.1).

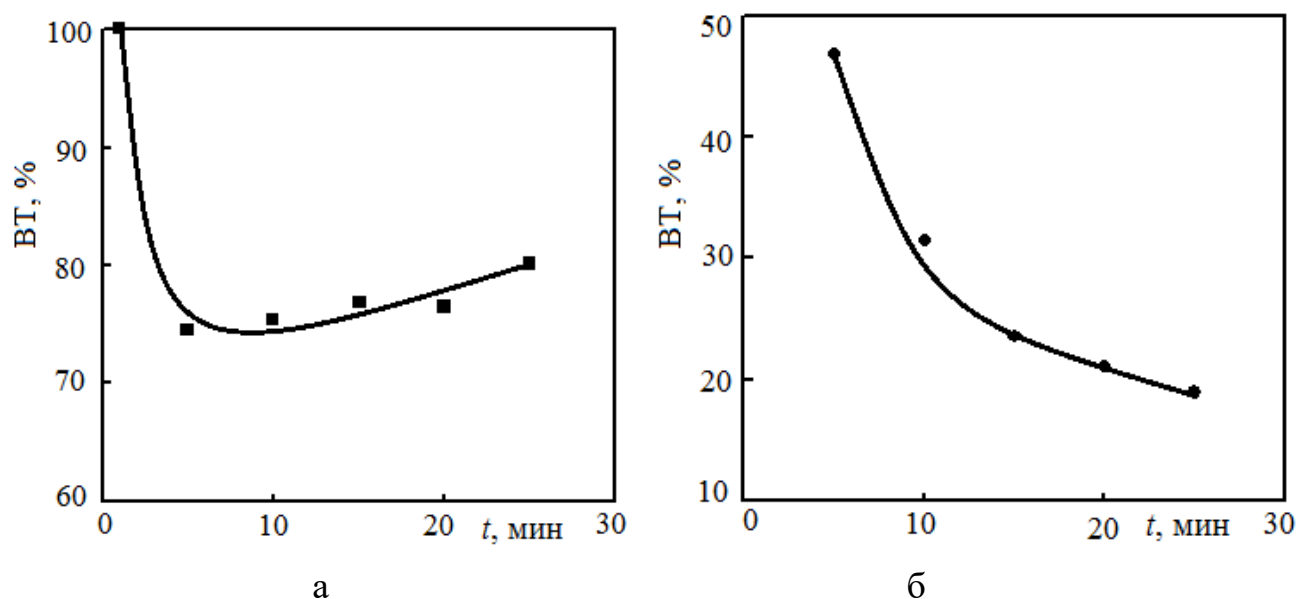


Рис.1. Влияние времени осаждения покрытий Co-Mo-W (а) и Co-Mo-Zr (б) на выход по току в гальваностатическом режиме

Так выход по току для сплава Co-Mo-W практически не зависит от времени электролиза и находится на достаточно высоком уровне в пределах 75–80%, в то время как для сплава Co-Mo-Zr этот показатель уменьшается со временем осаждения покрытия. Повышение содержания молибдена с цирконием в сплаве Co-Mo-Zr негативно влияет на выход по току, поскольку эти металлы имеют меньшее значение перенапряжения водорода, и как следствие, высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода.

Важным технологическим параметром электрохимического осаждения покрытий является распределение локальных скоростей, которое в свою очередь определяется распределением тока по обрабатываемой поверхности. Применительно к этому процессу таким показателем является рассеивающая способность (РС), под которой понимают способность электролита изменять первичное распределение тока, обусловленное только геометрическими параметрами. Результаты проведенных измерений РС свидетельствуют, что с ростом плотности тока РС электролита для осаждения сплава Co-Mo-W снижается, в то время как для Co-Mo-Zr незначительно растет (рис.2), что

может быть связано с аморфизацией покрытий сплавами Co-Mo-W. Однако для электролита Co-Mo-W в интервале плотностей тока 0,5–1,5 А/дм² значение этого параметра составляет более 90%.

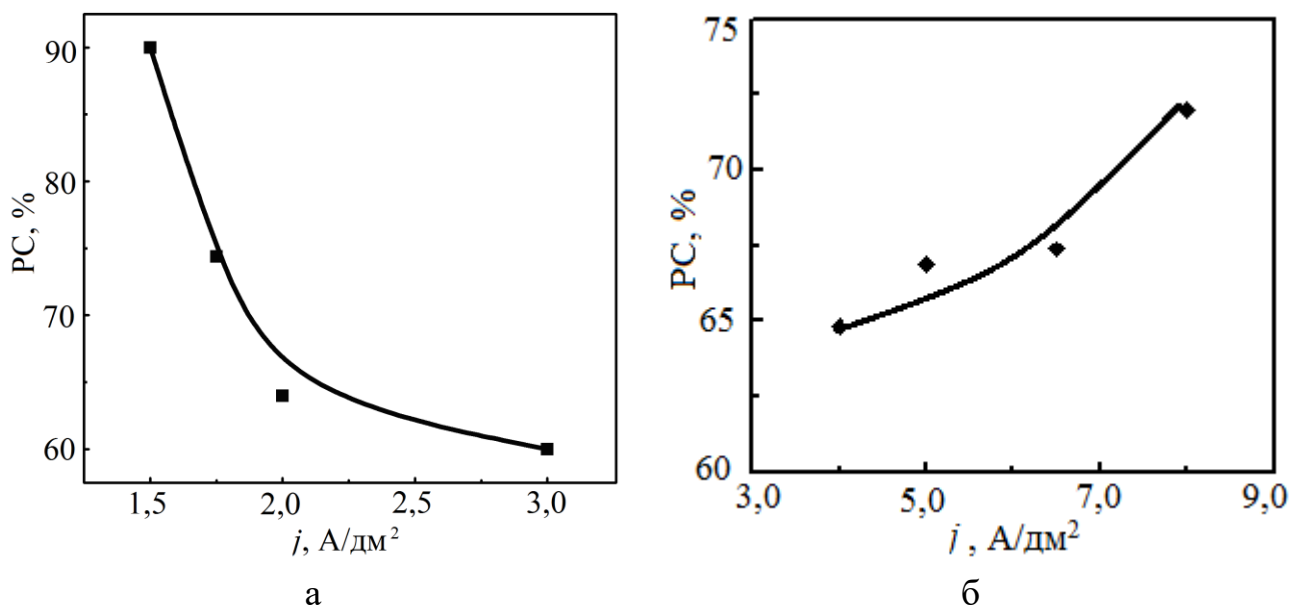


Рис.2. Влияние плотности тока на рассеивающую способность электролитов для осаждения Co-Mo-W (а) и Co-Mo-Zr (б)

Установлено, что в стационарных условиях из комплексных электролитов мелкокристаллические, гладкие и полублестящие покрытия сплавами Co-Mo-W и Co-Mo-Zr (рис. 3) получаются в широком интервале плотностей тока, что может также свидетельствовать о достаточно высокой РС.

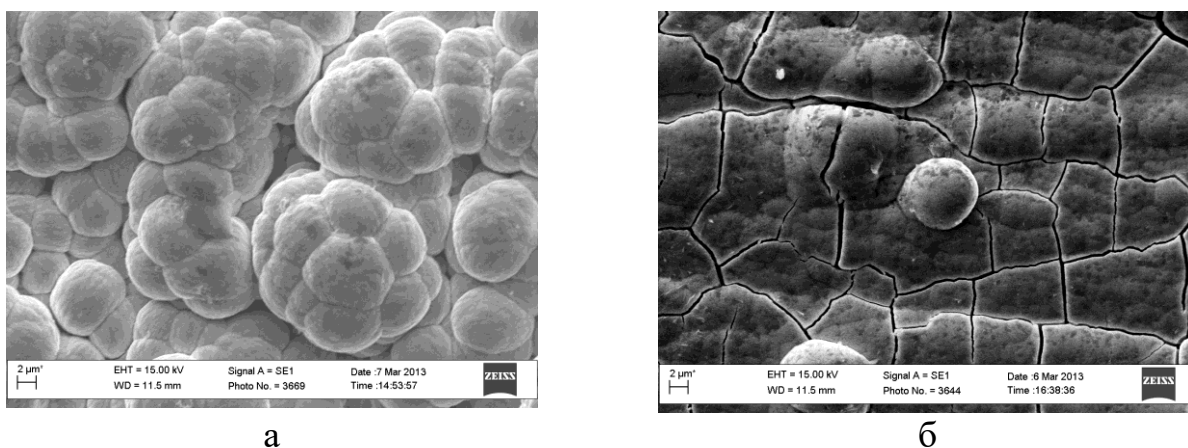


Рис 3. Микрофотографии поверхности сплава Co-Mo-W (а) и Co-Mo-Zr (б), осажденных из цитратно-пирофосфатных электролитов полученных в импульсном режиме при $\tau_{и}/\tau_{п} = 2/10$ мс при плотности тока 4 А/дм²

Результаты сканирующей электронной микроскопии для сплавов Co-Mo-W(Zr) полученных при одинаковых условия свидетельствуют от отсутствии значительных трещин поверхностного слоя сплава Co-Mo-W (рис. 3а).

При повышении плотности тока происходит уменьшение размера зерна поверхностного слоя, что подтверждает предположение о аморфизации покрытия сплавом Co-Mo-W. В подобных условиях на поверхности подложки формируется более мелкокристаллическое покрытие сплавом Co-Mo-Zr с наличием сетки трещин.

Выводы

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что из цитратно-пирофосфатных электролитов формируются электролитические покрытия сплавами Co-Mo-W и Co-Mo-Zr с высоким процентом тугоплавких компонентов и содержанием циркония до 1%.

Доказано, что состав и выход по току сплавов зависит от природы сплавообразующих металлов и времени электролиза. Пирофосфатно-цитратные электролиты осаждения сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr обладают высокой рассеивающей способностью, что позволяет их рекомендовать для нанесения на детали сложной конфигурации.

Литература

- [1] A.T. Vas'ko, *Elektrokhimiya molibdena i vol'frama*, Kyiv: Naukova dumka, 1977, 172.
- [2] N. Tsynsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E. Podlaha-Murphy, *Surface Eng. and Appl. Electrochem.* 48 (2012) 491 – 520.
- [3] N. Eliaz, E. Gileadi, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008) 191 – 301.
- [4] G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.
- [5] A.V. Karakurkchi, M.V. Ved', I.Yu. Ermolenko, N.D. Sakhnenko, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52 (2016) 43–49.
- [6] V.V. Kuznetsov, T.V. Pshenichkina, *Elektrokhimiya [Electrochemistry]* 46 (2010) 423–432.
- [7] N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, Yu. K. Hapon, T.A. Nenastina, *Russian Journal of Applied Chemistry* 88 (2015) 1941 – 1945.
- [8] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.

ELECTRODEPOSITION OF THREE-DIMENSIONAL STRUCTURED CADMIUM DOPED TIN COATINGS

Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V., Redko R.M., Doronkina L.A.

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

Cadmium-doped tin coatings (0.45 wt.% of Cd) with a highly developed surface structure, a promising material for the electro-reduction of carbon dioxide to formates have been electrodeposited. For electrodeposition, a low-toxic sulfate electrolyte has been proposed, which allows to obtain microstructured deposits with a high uniformity and reproducibility of structure. It is shown that the electrodeposition of cadmium doped tin from the selected electrolyte occurs with diffusion limitations caused by the presence of the organic additive OP-10, which also explains the formation of deposits with an appropriate structure.

Keywords: electrodeposition; cadmium doped tin; structured deposits; diffusion limitations; electrocatalyst.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТРИВИМІРНИХ СТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ З ОЛОВА, ДОПОВАНОГО КАДМІЄМ

Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Редько Р.М., Доронкіна Л.А.

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

Фізико-хімічні властивості мікро та наноструктур визначаються геометрією і станом поверхні. Залежно від встановлених вимог до властивостей матеріалів їх форма і морфологія поверхні можуть, як варіюватись в широкому діапазоні, так і бути чітко заданими. З постановкою все більш складних і комплексних задач перед наноматеріалами зростають вимоги до синтезованих наноструктур, при цьому досить часто виникає потреба в розробці нових методів їх синтезу.

Зокрема каталітичні електродні матеріали на основі олова із високорозвинутою структурою поверхні є перспективним матеріалом для рекуперації викидів діоксину вуглецю та переробки їх на рідкі продукти (форміати). Синергізм каталітичних властивостей відповідних матеріалів, при

цьому, може бути досягнутий шляхом допування олова свинцем, кадмієм, вісмутом.

Для отримання каталітичних наноструктурованих матеріалів з олова та сплавів на його основі використовують ряд фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів[1-4]. Проте при їх використанні мікро та наноструктури утворюються неідентичні з різними формами і розмірами частинок. Це пов'язано зі складністю контролю відповідних процесів та реакцій. Однак вище вказані проблеми не виникають при використанні електрохімічних методів. Є ряд робіт в яких описуються електрохімічні методи отримання наноструктурованих матеріалів з використанням шаблонів, комплексних електролітів, імпульсного та реверсного режимів електролізу, а також їх комбінації [5-7]. Однак вище перераховані методи також мають ряд недоліків, що не дають можливості їх використання в промислових масштабах: низька продуктивність, складність процесів, висока вартість компонентів комплексних електролітів тощо.

Більш перспективним напрямком досліджень є отримання структурованих матеріалів з некомплексних електролітів. Осади олова та сплавів на його основі отримані із сульфатних електролітів мають більш дрібнокристалічну структуру і рівномірне розподілення осаду по поверхні катода [8-9], крім цього сульфатні електроліти є нетоксичними. Отже розробка сульфатного електроліту для осадження покриттів олов'яних покриттів із наноструктурованою високо розвинутою поверхнею є актуальною задачею.

1. Методика експерименту

Електроосадження покриттів із структурованою поверхнею з олова допованого кадмієм проводили в прямокутному поліпропіленовому електролізері об'ємом 0,2 л із розчинними олов'яними анодами. В якості електроліту використовували розчин, що містив (г/дм³): SnSO₄ – 40; CdSO₄·8/3H₂O – 60; H₂SO₄ – 70; добавка ОП-10 – 1. Катодна густина струму становила 0,5 А/дм². Електроосадження проводили протягом 1, 2 та 4 год. В якості катодів використовували поліровану мідну фольгу марки М0 з робочою

площею 4,5 см². Попередня обробка катодів здійснювалась наступним чином: спочатку зразки знежирювали в органічному розчиннику «Бензин Калоша» протягом 60 с, після чого віденським вапном. Після промивання дистильованою водою проводили активацію їх робочої поверхні протягом 0,5 хвилини в розчині 1 М Н₂SO₄.

Морфологію катодних осадів досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И. Склад катодних осадів визначали за допомогою безеталонного експресного рентгенофлюоресцентного аналізатора EXPERT 3L, фазовий склад осадів визначали з використанням рентгенівського дифрактометра Ultima-IV центру електронної мікроскопії КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Дослідження кінетичних закономірностей осадження покриттів проводили за допомогою потенціодинамічних поляризаційних вимірювань на потенціостаті ПИ-51.1 у стандартній триелектродній комірці. Катодом (робочим електродом) слугував олов'яний стрижень запресований в тефлон. Його робоча площа поверхні (торець) становила 0,45 см². Перед зняттям вольт-амперних кривих поверхню катода механічно зачищали фільтрувальним папером, знежирювали віденським вапном та промивали дистильованою водою. У якості допоміжного електрода (анода) використовували олов'яний електрод. Як електрод порівняння використовували насичений хлор-срібний електрод, значення потенціалів перераховували у шкалу водневого електрода (НВЕ). Фіксація значень вольт амперних кривих здійснювалась на двокоординатному самописці ПДА-1.

2.Результати експерименту та їх обговорення

У даній роботі первинно було запропоновано здійснювати електроосадження покриттів на основі сплаву олова з кадмієм, з сульфатного електроліту із додаванням поверхнево-активної добавки ОП-10.3 літературних даних відомо, що за відсутності ОП-10 на катоді утворюються губчасті осадки, а при концентрації ОП-10 понад 1 г/л на катоді осаджуються крупнокристалічні, темні покриття з дендритами по краях зразку [10]. Тому саме таку

концентрацію добавки було використано для електроосадження структурованих осадів на основі олова.

У результаті електроосадження тривимірних структурованих олов'яно-кадмієвих осадів з сульфатного електроліту, наведеного в методиці, були отримані сірі бархатисті осадки, які мали досить компактную структуру. При розміщенні зразку під кутом 90° до спостерігача осад набував світлішого забарвлення і віддзеркалюючих властивостей порівняно з паралельним його розміщенням. Такі результати вказують на можливе отримання осаду з певними об'ємно-структурними характеристиками.

Фотозображення структури катодних осадів отриманих в режимі фіксації зображення у вторинних електронах приведені на рис. 1.

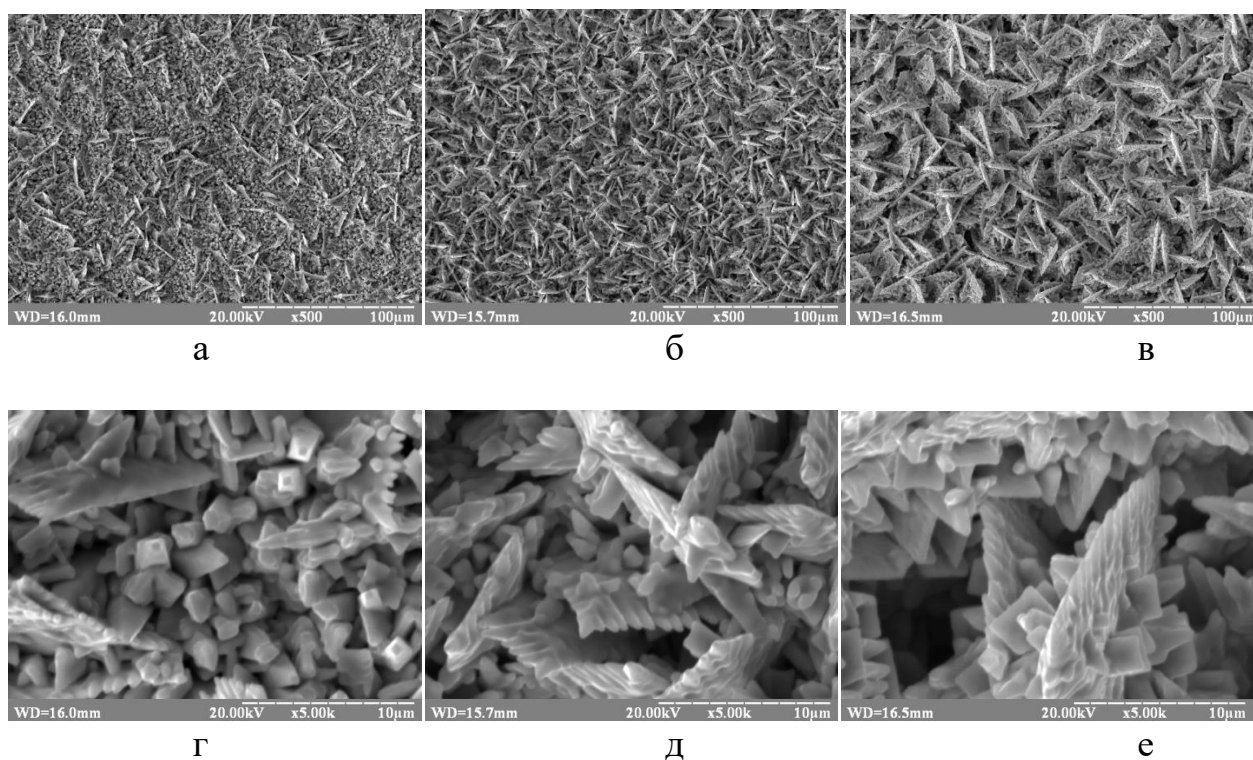


Рис. 1. Морфології катодних осадів тривимірних темплатних структур з олова допованого кадмієм отриманих при електроосадженні протягом (год): а, г, – 1; б, д – 2; в, е – 4. Кратність збільшення зображення: а – в х 500; г – е 5000. Фото отримано в режимі фіксації зображення у вторинних електронах.

Виходячи з результатів, приведених на рис. 1, можна зробити висновки, що відбувається електроформування полікристалічної структури осаду, яка має два

типи кристалітів – це голкоподібні пірамідальні кристали з прямокутною основою (I) та складні розгалужені пласкі кристали трикутної форми (II). Така комбінація кристалів найбільш характерна для осадів, отриманих при тривалості електроосадження протягом 1 год (рис.1 а, г, є). Подовження електроосадження до 2 год призводить до збільшення кількості кристалів II-го типу, а кристали I-го типу спостерігаються лише в глибині структури осаду (рис.1. б, д, ж). При збільшенні тривалості електроосадження до 4 год відбувається розростання кристалів II-го типу, а кристали I-го типу не спостерігаються, розгалуженість структури осаду в значній мірі зростає (рис.1. в, е, з).

Результати визначення складу тривимірних структур з олова допованого кадмієм в залежності від тривалості електроосадження покриття рентгенофлюоресцентним методом, приведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Склад осадів тривимірних структур з олова допованого кадмієм

Тривалість електроосадження, год	Рельєфні зразки		Поліровані зразки	
	Sn, мас%	Cd, мас%	Sn, мас%	Cd, мас%
1	99,716	0,284	99,807	0,193
2	99,644	0,356	99,765	0,235
4	99,577	0,423	99,723	0,277

З таблиці 1 видно, що збільшення тривалості електроосадження від 1 до 4 год практично не впливає на відсотковий вміст компонентів. Вміст кадмію в отриманих сплавах не перевищує значення 0,45 мас%. Зменшення масового відсотка кадмію після полірування зразків може свідчити про те, що електроосадження кадмію відбувається на кінцях попередньо утворених олов'яних кристалітів. Про це також свідчать фотозображення катодних осадів отримані в режимі фіксації зображення у вторинних електронах (рис. 2).

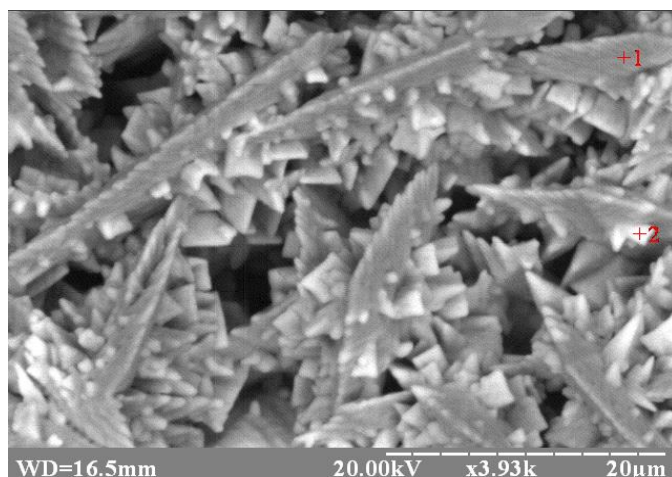


Рис. 2. Морфології катодних осадів тривимірних темплатних структур з олова допованого кадмієм отриманих при електроосадженні протягом 4 год

З рис. 2 видно, що кінці кристалів мають більш світле забарвлення. Це підтверджує припущення про відмінність кількісного складу осаду у відповідних місцях структури осаду. Результати визначення поверхневого складу осаду EDX методом у відповідних точках, що вказані на рис. 2, приведено у табл. 2.

Таблиця 1. Компонентний склад поверхні тривимірних структур з олова допованого кадмієм

Тривалість електроосадження, год	Склад покриття, мас%			
	Точка +1		Точка +2	
	Sn	Cd	Sn	Cd
4	94,6	5,4	96,0	4,0

В цілому з таблиці 2 видно, що вміст кадмію на поверхні є набагато більшим ніж усереднений склад осаду визначений рентгенофлюоресцентним методом. Також у точках (+1) вміст кадмію є трохи вищим ніж у точках (+2), що також підтверджує припущення про переважен співосадження кадмію з оловом на виступаючих верхівках кристалітів.

Також рентгеноструктурним методом досліджено фазовий склад осадів, який приведено на рис. 3.

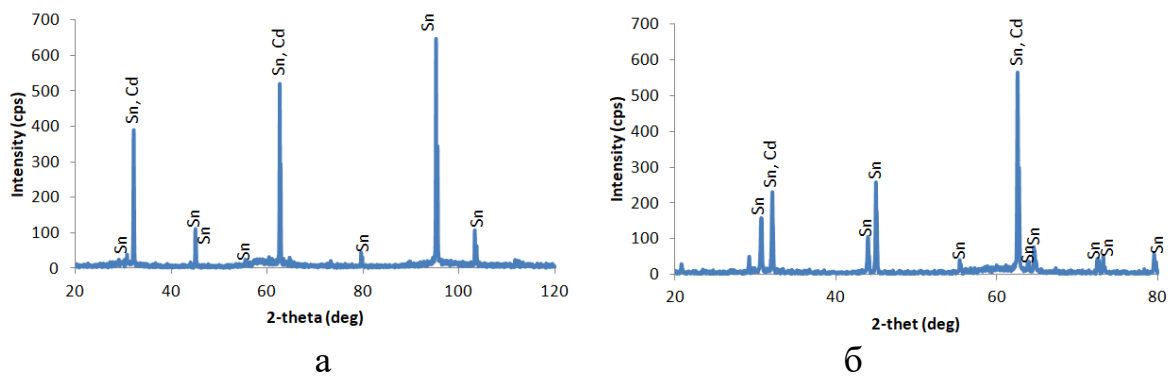


Рис. 3. Результати рентгенофазного аналізу осадів, отрисаних при електроосадженні протягом 4 год: а – неполірованого; б – полірованого зразку.

З рис. 3 можна зробити висновок, про те що, як при поліруванні зразків, так і без нього отримані осадки олова із незначним вмістом кадмію, як окремої фази. Отримані осадки являють собою механічну суміш кристалів. Це узгоджується з даними діаграми стану сплаву Sn-Cd [11].

З метою виявлення лімітуючої стадії процесу електроосадження олова допованого кадмем були зняті потенціодинамічні поляризаційні криві при різній швидкості розгортки потенціалу (рис. 4).

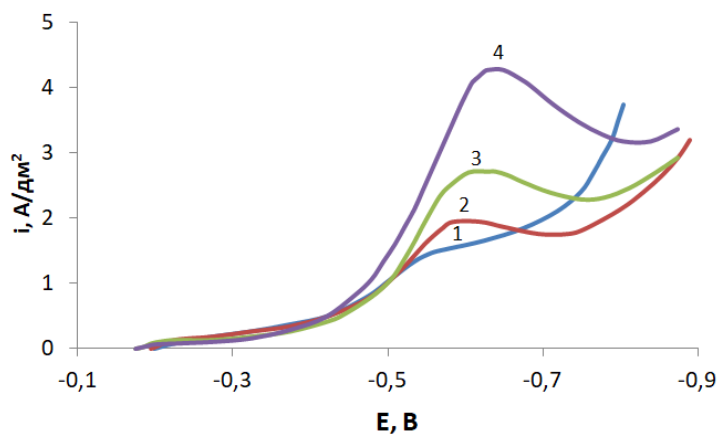


Рис. 4. Потенціодинамічні поляризаційні криві осадження сплаву олово-кадмій в залежності від швидкості розгортки потенціалу (мВ/с): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50.

Як видно з рис.4, зі збільшення швидкості розгортки потенціалу від 5 до 50 мВ/с максимальне значення густини струму (i_{max}) зростає від 1,6 до 4,3 А/дм². Залежність максимальної густини струму від кореня квадратного зі швидкості розгортки потенціалу приведено на рис. 5.

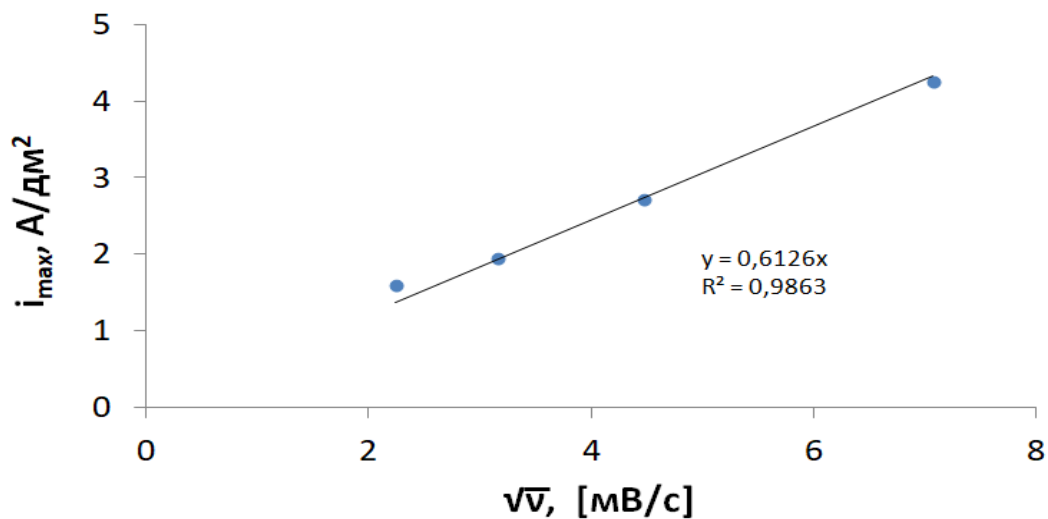


Рис. 5. Залежність $i_{max} - \sqrt{v}$ для процесу електроосадження олова допованого кадмієм із сульфатного електроліту

Оскільки для процесу електроосадження олова допованого кадмієм залежність $i_{max} - \sqrt{v}$ носить лінійний характер і проходить через початок координат, то відповідно цей процес відбувається із дифузійними обмеженнями, згідно з [12]. Наявність дифузійних обмежень якраз і пояснює формування розгалуженої голкоподібної капілярно-пористої структури осадів [13, 14].

3.Висновки

Дослідженні кінетичні закономірності електроосадження тривимірних мікроструктурованих осадів олова допованого кадмієм із сульфатного електроліту з використанням в якості поверхнево-активної речовини ОП-10. На основі потенціодинамічних поляризаційних вимірювань встановлено, що процес електроосадження олова допованого кадмієм відбувається із дифузійними обмеженнями. Це пояснює формування відповідної розгалуженої структури осаду.

Методом скануючого електронного мікроскопа було визначено морфологію катодних осадів. Виявлено два типи кристалітів: голкоподібні пірамідальні кристали з прямокутною основою та складні розгалужені плоскі кристали трикутної форми. Також встановлено, що співосадження кадмію відбувається на кінцях попередньо утворених олов'яних кристалітів.

Література

- [1] Zou, C. D., [et al], Melting temperature depression of Sn-0.4 Co-0.7 Cu lead-free solder nanoparticles, *Soldering & Surface Mount Technology*. 21(2009), 9-3 pp.
- [2] Blessi, S., [et al], Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal method, *ChemTech Research*. 6 (2014), 2153-2155 pp.
- [3] Farrukh, M.A., Heng, B.T., Adnan, R., Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods, *Turkish Journal of Chemistry*. 34 (2012), 537-550 pp.
- [4] Chee, S.S., Lee, J.H., Reduction Synthesis of Tin Nanoparticles Using Various Precursors and Melting Behavior, *Electronic Materials Letters*. 8(2012), 587-593 pp.
- [5] Chen, C., [et al], Fabrication of single-crystal tin nanowires by hydraulic pressure injection, *Nanotechnol.* 17(2006), 367–374 pp.
- [6] Mackay, D. T., [et al], Template-free electrochemical synthesis of tin nanostructures, *Mater Sci.* 49(2014), 1476–1483 pp.
- [7] Tokur, M., [et al], Electrolytic coating of Sn nano-rods on nickel foam support for high performance lithium ion battery anodes, *Surface and Coatings Technology*. 288(2016), 62–68 pp.
- [8] Кудрявцев Н. Т., [и др.], Способ электролитического осаждения сплава кадмий-олово, *Техник*, 5 (1976), 321-323 С.
- [9] Qndira K. S., Udupa H. V. K. Cadmium-tin alloy plating, *Prod. Finish.* 5(1972), 21-20 pp.
- [10] Л. А. Новиков, В. А. Дьяков. Органические добавки для электрохимического нанесения олова и его сплавов. М: ЦНИИ «ЭЛЕКТРОНИКА», 1980, 39 с.
- [11] Вол А.Е., Коган И.К. Структура и свойства двойных систем. Справочник. М: Наука, 4(1979), 576 с.
- [12] Аналитическая химия. проблемы и подходы. Том 1. Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. М: "Издательство АСТ". 1(2004), 425 – 427 С.
- [13] Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И. Особенности катодного осаждения капиллярно-пористых покрытий из сернокислого электролита меднения с добавкой ПАВ, *Хим. и нефтяное машиностроение*. 12(1990), 31 – 32 С.
- [14] Александровский А.Н., [и др.], Электроосаждение капиллярно-пористых покрытий, *Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология*. 1(1992), 77 – 79 С.

JUSTIFICATION OF ELECTROLYT SELECTION AND CALCULATION OF MATTED ZINCING MODE FOR THE DETAILS OF NOT COMPLICATED PROFILE

Babyuk N.V., Barsukov V.Z.

Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, Vulitsa Nemirovich-Danchenko, 2, 01011

The general evaluation of the problem is described, the urgency of the work is substantiated, its scientific novelty and practical value are characterized, the purpose and tasks of the work are formulated.

Comparison of advantages and disadvantages for different types of galvanizing electrolytes, analysis and evaluation of which was performed on the basis of literature data and by consulting with 10 experts in the field of electroplating (method of collective expert evaluation). Studied and generalized researches of practitioners, which can be applied for the reasonable choice of electrolyte of matte galvanizing of details.

The calculation formulas are given, the basic modes of electrolysis and the calculations of the processing time of the part are performed for a specific detail not very complex profile, operating in operating conditions between light and medium, in a dry atmosphere of temperate climate, with a given coating thickness.

Keywords: galvanizing electrolytes, corrosion protection, electrolysis mode, matte finish.

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ЕЛЕКТРОЛІТУ І РОЗРАХУНОК РЕЖИМУ МАТОВОГО ЦИНКУВАННЯ ДЕТАЛЕЙ НЕСКЛАДНОГО ПРОФІЛЮ

Бабюк Н.В., Барсуков В.З.

Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011

Руйнування металів внаслідок фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем призводить до значних економічних проблем. Корозія завдає значних матеріальних втрат через руйнування металевих частин машин та конструкцій, корпусів кораблів, іншої військової та народногосподарської техніки. Щорічні глобальні світові втрати від корозії металів становлять близько 20% від їх видобутку.

Цинкове покриття сьогодні дуже розповсюджено в сучасній техніці. Висока ступінь чистоти електрохімічно нанесеного цинку, хімічна стійкість, низька витрата цинку та хороші механічні властивості (еластичність, сильна адгезія до металевої основи) роблять покриття практично незамінними. Важливою перевагою цинкових покриттів є низька вартість металу порівняно з більшістю інших.

Постановка завдання

Для нанесення цинку використовують як прості, так і складні електроліти. Прості електроліти бувають сульфатними, хлоридними, бор фторидними. Комплексні електроліти складаються з монолітних (ціанідні, амінокомплексні, пірофосфатні) та полілігандних (на основі пірофосфатно-аміачних комплексів). Завдання полягає в обґрунтованому виборі складу електроліту і розрахунку режиму матового цинкування деталей не дуже складного профілю для середніх умов експлуатації.

Результати досліджень

Для кращого відбору електролітів були вивчені і узагальнені дослідження вчених, проведені аналітичні дослідження процесу цинкування.

Сульфатний електроліт цинкування містить головний компонент $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, для підвищення електропровідності сульфат натрію, як буферну добавку – $Al_2(SO_4)_3$, а в якості поверхново-активної речовини (ПАР) – декстрин..

Виділення цинку та водню проходить на катоді. Підлогування розчину усувається сульфатною кислотою, що утворюються при гідролізі сульфату алюмінію. Замість $Al_2(SO_4)_3$ можна використовувати алюмокалієві квасці. При утворенні великої кількості гідроксиду алюмінію розчин починає мутніти, що говорить про потребу додавання сульфатної кислоти.

Процес розчинення анодів з цинку зазвичай проходить без перешкод.

Для деталей простого профілю звичайно використовують сульфатний електроліт, підігрівання якого зменшує розсіювальну здатність та послаблює структуру осадів.

Фільтрувати і перемішувати електроліт потрібно тоді, коли густина струму становить більше ніж 2 А/дм².

Метали – домішки, що електропозитивніші за нітриту та цинк, при відновленні в межі граничної густини струму стимулюють утворення порошкових чи губчастих покриттів.

Склад сульфатного електроліту (г/л) [1]:

ZnSO₄·7H₂O - 200...300,

Al₂(SO₄)₃·18H₂O - 30,

Na₂SO₄·10H₂O - 50...100.

Процес ведеться при 18...25 °С і при рН 3,5...4,5. Густина струму у ваннах, що перемішуються складає 2...10 А/дм² і вище.

Якщо порівняти *хлоридний електроліт* з сульфатним, то перший володіє кращою розсіювальною здатністю, проте є агресивним до складових устаткування через високий вміст йонів хлору [1].

Розроблена і вже успішно випробувана у виробництві з добрими відгуками нова двухкомпонентна блискоутворююча добавка для слабокислих електролітів цинкування «ЭКОЛ-цинк-БСК-А» і «ЭКОЛ-цинк-БСК-Б», що володіє гарними декоративними властивостями [2].

Основна добавка – «ЭКОЛ-цинк-БСК-А». При додаванні в електроліт цієї добавки (30-50 мл/л) утворюється світле напівблискуче покриття. Добавка А дозволяє розширити зону високої густини струму на покритті, уникнути дефектів та отримати пластичне цинкове покриття, а також стабілізувати електроліт для подальшого введення добавки Б.

В разі необхідності отримання блискучого покриття вводиться добавка «ЭКОЛ-цинк-БСК-Б». При її введенні в електроліт (0,5 - 2 мл/л) отримуємо дзеркально – блискуче покриття. Добавка Б дозволяє також розширити зону отримання якісного покриття в низькій області струму.

Склад слабокислого електроліту з добавками А і Б (г/л) [2]:

ZnCl ₂	40-50,
KCl	150-200,
H ₃ BO ₃	25-30,
ЭКОЛ-цинк-БСК-А	30-50,
ЭКОЛ-цинк-БСК-Б	0,5 – 2,0.

Нанесення цинку з *ціанідного електроліту* (головна складова – комплексна сіль Na₂[Zn(CN)₄]), потребує великої енергії активації, що призводить до високої поляризації. Проте осадження проходить рівномірно, а отримані осадки – дрібнозернисті.

При значному вмісті іону CN⁻ вихід за струмом різко знижується і метал розподіляється краще.

Недоцільно цинкування сталевих деталей з межею міцності до 1400МПа, так як через наводнення у основи знижується пластичність і зростає крихкість металу.

Під час приготування *ціанідного електроліту* та роботи з ним випарюється синильна кислота, яка є токсичною, що являється головним недоліком такого електроліту.

Непостійність складу електроліту пояснюється зменшенням цинкової солі, що виникає через можливість анодів пасивуватися та розчинятися в лузі та середовищі *ціаніду*. Через взаємодію з вуглекислим газом розчин перемішувати не можна.

Ціанідний електроліт має наступний склад (г/л) [3]:

ZnO	-	40...45,
NaCN	-	80...85,
NaOH	-	40...60.

Електроліз проводять при 18...40 °С. Катодна густина струму 1...4 А/дм² і вихід за струмом 70...80 %.

Для покриття деталей складних профілей використовують у промисловості саме ціанідний електроліт, приділяючи особливу увагу техніці безпеки .

В амміакатних електролітах, розсіювальна здатність яких є вище за простий, але меншою ніж за ціанідний, Zn знаходиться у вигляді комплексного катіона.

Розчинення анодів відбувається при густині струму, яка дорівнює катодний, причому процес супроводжується високим виходом за струмом.

Цинкатні електроліти складаються із комплексної солі цинку $K_2Zn(OH)_4$ або $Na_2Zn(OH)_4$ та вільного луга KOH і NaOH.

Цинк у цинкатному електроліті існує у вигляді іонів $Zn(OH)_4^{2-}$, в свою чергу на катоді відновлюються в основному частки $Zn(OH)_3^-$ і $Zn(OH)_2$.

Якщо в ці електроліти не додавати ніяких домішок , то навіть при не значних густинах струму із розчина будуть виділятися осад цинку у вигляді губки. Для отримання компактного осаду цинку до цинкатного електроліту додають 1...4 г/л поліетиленіміну або поліетилен-поліаміну при значних показниках густині катодного струму [4].

Досить значний вихід металу до 100% із в цинкатних електролітів мало залежить від показників електролізу. Мала катодна поляризація зумовлює отримувати осад із електроліта крупнокристалічної структури та нерівномірною товщиною покриття.

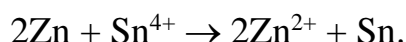
В цинкатних електролітах на катоді переважає концентраційна поляризація, завдяки чому показники густини струму будуть зростати з підвищенням температури та концентрації Zn. Концентрація Zn в розчині електроліту має вирішальний вплив на розподіл металу на катоді рівномірним шаром.

Для стабільного розчинення анодів із цинку концентрація вільного лугу повинна бути більше чим вище концентрація цинку у розчині. Оптимальне співвідношення концентрації лугу до концентрації цинку складає 9...10 (у г-екв/л). При менших показниках електропровідність електроліту зменшується і

Zn(OH)₂ випадає в осад. Вищий показник концентрації вільного лугу зменшує вихід процесу, аноди розчиняються, а покриття отримуються у вигляді губки.

В цинкатних електролітах поляризація анода невелика та майже не залежить від сполук розчину до певної густини струму. Якщо густина струму досить значна, то це викликає пасивацію аноду. Значення потенціалу анода стає більш позитивним.

При додаванні в електроліт солей ртуті, олова та свинцю в невеликій кількості досягається покращення осадів із цинкатних ванн.



Присутність солей ртуті, олова та свинцю підвищує розсіювальну здатність електролітів із-за низької густини струму [5].

Ми протестували цинкатний електроліт наступного складу (г/л):

ZnO	-	5,
NaOH	-	65,
Na ₂ SnO ₃	-	0,3.

Процес проводили при 20...25 С. Катодна густина струму 2 А/дм². Визначений в експериментах вихід за струмом складає 98%, якість покриття – цілком задовільна.

Порівняльна оцінка для різних типів електролітів цинкування наведені в таблиці 1, аналіз та оцінка яких виконувалася на основі літературних даних [1-6] і шляхом консультування з 10 фахівцями в галузі гальванотехніки (метод колективних експертних оцінок). Опитування проводилося по методу інтерв'ю, експерти побажали залишитися анонімними. Питання стосувалися як показників властивостей електролітів, так і їх вагомості (максимального балу). Остаточна оцінка визначалася як середнє арифметичне значення індивідуальних відповідей і наведена в таблиці 1. Коефіцієнт варіації оцінок, який дорівнює відношенню стандартного відхилення до середнього значення

$$c_v = \frac{SD}{M} \cdot 100\%$$

склав 11,5 %, що є цілком задовільним для прийняття рішення (нормативне значення від 10 до 20%).

Таблиця 1. Усереднена порівняльна оцінка різних електролітів цинкування

Властивості електролітів	Максимальний бал	Аміакатні	Прості	Цинкатні	Ціанідні
Позитивні					
Стійкість до температури	4	1	1	1	4
Невибагливість в підготовці поверхні	9	1	1	4	9
Здатність крити сталь	3	3	3	2	3
Розсіювальна здатність	9	6	1	1	8
Вихід за струмом	4	4	4	4	4
Легкість очищення	4	1	1	1	2
Гранично - допустима концентрація	4	4	4	4	2
Сума		20	15	17	32
Негативні					
Воднева крихкість	-4	-2	-1	-2	-4
Токсичність	-4	-2	-1	-1	-4
Вартість експлуатації	-2	-1	-1	-1	-2
Затрати на нейтралізацію	-9	-2	-1	-2	-9
Агресивність до сталі	-4	-4	-4	0	-4
Сума		-11	-8	-6	-23
Загальна оцінка		9	7	11	9

Згідно аналізу можна зробити висновок, що для цинкування деталей не дуже складного профілю доцільно використовувати *цинкатний* електроліт.

Розрахунок часу обробки поверхні деталей при заданій товщині покриття

Розглянемо вибір режимів електролізу на прикладі деталі для касового апарату (Рис. 1)

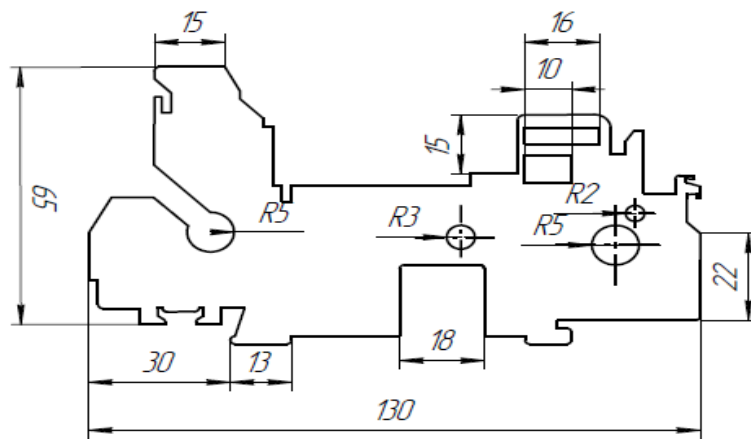


Рис. 1. Ескіз деталі для касового апарату

Виріб для цинкування застосовується в банківсько - платіжному терміналі. Термінал використовується для оплати послуг, видачі готівки. Деталь виготовляється із вуглецевої сталі Ст10. Деталі виготовляються на гибочно пробивному пресі, шляхом гнуття та пробивки отворів. Після виготовлення деталь не проходить термообробку тому, що виготовлена з низьковуглецевої сталі.

Габаритні розміри деталі 70x1x110мм. Площа поверхні 1,2 дм². Маса виробу 50г.

Профіль деталі призначений для середніх умов (відповідно до ГОСТ 9.303-84), а саме відсутність опалення приміщень, відсутність опадів. Робоча температура складає від -60 до 60 ° С, вологість (95 ± 3)% від + 30 ° С

Виріб виготовляється по третій категорії (ГОСТ 15150-69): для використання в приміщеннях із природною вентиляцією без штучно регульованих кліматичних умов, де коливання температури та вологості у повітря істотно менші, наприклад в бетонних приміщеннях.

Вибір товщини покриття в залежності від умов експлуатації та застосування може проводитися згідно с ГОСТ 9.307-89 ЕСЗКС у відповідності до табл. 2 [6].

Таблиця 2. Залежність товщини цинкового покриття від умов використання та профілю виробу

<i>Умови використання</i>	<i>Товщина покриття, мкм</i>	<i>Профіль використання</i>
Легкі	3 ... 6	Різьбові деталі для кріплення із кроком до 0,4 мм
Легкі	6 ... 9	Деталі приладів, верстатів
Середні, жорсткі	9 ... 12	Різьбові деталі для кріплення із кроком до 0,4 мм
Середні	15... 18	Захист від корозії різних деталей
Середні, жорсткі	24 ... 30	
Жорсткі, дуже жорсткі	36 ... 42	

Будемо вважати, що контрольно-касові апарати з даною деталлю працюють в умовах експлуатації не гірших, ніж в граничних між легкими і середніми, при не забрудненої газами сухій атмосфері помірного клімату. Тому у відповідності з даними Табл. 2, ГОСТ 9.307-89 ЕСЗКС обираємо товщину покриття деталі $\delta=12$ мкм.

Визначимо середню товщину покриття δ_n з урахуванням наступних обробок:

$$\delta_n = \delta \cdot k + \delta_{zn},$$

де k – коефіцієнт, що враховує нерівномірність покриття (межі 1.1 - 1.4).

Для деталі не складного профілю прийmemo рівним $k \approx 1,1$.

$\delta = 12$ мкм – обрана товщина покриття, мкм;

$\delta_{zn}=0$ – товщина покриття, що знімається при наступних обробках, мкм;

$$\delta_n = 12 \cdot 1,1 + 0 \approx 13 \text{ мкм},$$

Час обробки однієї завантажувальної підвіски обчислюється за формулою:

$$\tau = \tau_m + \tau_{об}$$

де τ_m - час обробки деталей у ванні:

$$\tau_m = \frac{\delta_n \cdot d_m \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{B_c \cdot k_{e/x} \cdot i_k}.$$

Тоді

$$\tau_m = \frac{13 \cdot 7,133 \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{0,95 \cdot 1,22 \cdot 2}$$

$$\tau_m = 24 \text{ хв}$$

де $i_k = 2 \text{ A} / \text{дм}^2$ – середня катодна густина струму [7];

$\delta_n = 10 \text{ мкм}$ – товщина покриття;

$d_m = 7,133 \text{ г} / \text{см}^3$ – густина металу покриття [7];

$\delta_n = 12 \text{ мкм}$ – товщина покриття;

$k_{e/x} = 0,122 \text{ г} / (\text{A} \cdot \text{год})$ – електрохімічний еквівалент [8];

$B_c = 0,95$ – катодний вихід за струмом [8];

$\tau_{об} = 2 \text{ хв}$ – час обробки деталей

$$\tau = 24 \text{ хв} + 2 \text{ хв} = 26 \text{ хв}.$$

Таким чином, наведені розрахунки і вибрані параметри процесу електролізу в рекомендованому цинкатному електроліті дають змогу оцінити час обробки деталі для заданої товщини покриття.

Висновки.

1. По результатах оцінювання, проведеного з урахуванням переваг і недоліків різних електролітів, найбільш ефективними для покриття деталей невеликих розмірів можна вважати цинкатні електроліти.

2. Для конкретної деталі не дуже складного профілю при заданій товщині покриття наведені розрахункові формули, задані основні режими електролізу і виконані розрахунки часу обробки деталі.

Подяка

Автори вдячні проф., д.т.н. Лінючевій О.В. і доц., к.т.н. Ущиповському Д.С. за допомогу і цінні консультації при виконанні роботи.

Література

- [1] 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].
- [2] Bliskoutvoryuyuchi dobavki [Shine-forming additives]ООО «EKOL» <https://ecol.co.ua/ru/main/>[in Ukrainian]
- [3] Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii: [Electroplating in mechanical engineering:] Spravochnik: V 2 Vol / Pod. red. M.A. Shlugera. – M.: Mashinostroenie, 1985.- 240 s. [in Ukrainian].
- [4] Gamburg Yu.D. Galvanicheskie pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu [Electroplated coatings. Application Guide] – Moscow «Tekhnosfera», 2006 – 216 s. [in Ukrainian].
- [5] Kudryavtsev N.P. // Elektrokhimicheskie pokrytiya metallami. [Electrochemical coating with metals] M.: Chemistry. 1979.-351 s. [in Ukrainian].
- [6] Galvanotekhnika. Proektuvannya galvanichnikh virobnitstv [Electroplating. Projectvannya galvanic virobnitstv:]/ O.V. Linyucheva, L.A. Yatsyuk, T.I. Motronyuk, O.I. Buket, S.V. Frolenkova – Kiiv: KPI im. Igorya Sikorskogo», 2017. – 147 s[in Ukrainian].
- [7] Spravochnik khimika. [Handbook of a chemist] – T.3. – M.–L.: Chemistry, 1964. – 705 s [in Ukrainian]
- [8] Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin. [A quick reference to physico-chemical quantities] Izdanie devyatoe / Pod red. A.A. Ravdelya i A. M. Ponomarevoy. – Spb.: Spetsialnaya Literatura, 1998. – 232 s. [in Ukrainian]

IMPROVED METHOD OF CALCULATION OF CONTACT EXCHANGE KINETICS PARAMETERS

Maizelis A.O.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

An improved method of determining the parameters of the contact exchange kinetics is proposed. It uses nonlinear polarization curves of the coupled processes of negative metal dissolution and positive metal deposition. It is shown, that the maximum value of the current density of contact exchange between zinc anodes of the working pyrophosphate-citrate bath and its low-concentrated solution is 0.4 mA/cm^2 and it is reached in a few seconds. It corresponds to the region of potentials of active dissolution of the zinc anode and deposition of a compact Ni layer. After that the contact exchange current reduces and stabilizes at a value of 0.27 mA/cm^2 .

Keywords: contact exchange; Zn-Ni alloy; zinc anode; Ni deposition.

ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД РОЗРАХУНКУ ПАРАМЕТРІВ КІНЕТИКИ КОНТАКТНОГО ОБМІНУ

Майзеліс А.О.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний
Інститут», Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Кількісна оцінка контактного обміну негативною основою з електролітом, який містить іони більш позитивного металу, необхідна як для цільових процесів цементації позитивними металами в деяких виробництвах, при осадженні плівок позитивних металів та їх вилученні з рідких відходів, так й для прогнозування якості зчеплення

покрив з основою, роботи анодів в електролітах для осадження сплавів.

Наприклад, для реалізації процесу електроосадження сплаву цинк-нікель бажано забезпечити роботу як нікелевого, так і цинкового анодів. В процесі дослідження катодних процесів осадження сплавів використовують, в залежності від складу електроліту і складу сплаву нерозчинні, нікелеві та цинкові аноди. Однією з причин появи проблем експлуатації анодів є наявність контактного обміну в електроліті між негативною поверхнею цинкового аноду і іонами більш позитивного нікелю електроліту. В результаті цього процесу електроліт збагачується іонами цинку і в ньому зменшується концентрація іонів нікелю. Крім того, продукти контактного обміну, які пагано зчеплені з поверхнею цинку, забруднюють електроліт. Для зниження негативних наслідків перебування цинкових анодів в робочій ванні в перервах електролізу, аноди можливо завантажувати в першу ванну системи промивних ванн, яка є низькоконцентрованим розчином робочої ванни.

В роботах Донченко М.І. і Антропова Л.І. [1, 2] запропонований принципний підхід до оцінки контактного обміну і метод розрахунку параметрів кінетики контактного обміну шляхом аналітичного рішення рівнянь спряжених процесів розчинення негативного металу і осадження позитивного. В [3, 4] показано, що використання аналітичного методу в складних випадках, пов'язаних з паралельним протіканням інших електрохімічних реакцій і зміною їх механізму, некоректно і запропонований модифікований варіант розрахунків, з комп'ютерною обробкою результатів експерименту.

Мета роботи – більш точно визначити параметри кінетики контактного обміну в низькоконцентрованому пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження сплаву Zn-Ni.

1. Методика експерименту

Хронопотенціограму отримали з використанням потенціостату-гальваностату MTech PGP-550M (<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>), а поляризаційні залежності – з використанням потенціостату-гальваностату Elins P-45X в діапазоні швидкості розгортки потенціалу від 0,02 мВ/с до 6,78 мВ/с зі допоможним платиновим електродом і насиченим хлорид-срібним електродом порівняння. Низькоконцентрований електроліт мав склад, моль/дм³: Ni²⁺ – 0,03, Zn²⁺ – 0,03, P₂O₇⁴⁻ – 0,12, Cit³⁻ – 0,05; рН 8,5.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Стаціонарний потенціал цинку в низькоконцентрованому пірофосфатно-цитратному розчині протягом години поступово збільшується (кр. 3 рис. 1а). Цинковий анод після експлуатації у робочому пірофосфатно-цитратному розчині має більш позитивний потенціал при зануренні в низькоконцентрований розчин і більш швидко збільшується з часом (кр. 1 рис. 1а), за 6-7 хвилин досягає значення, яке вже з часом практично не змінюється.

Для розуміння процесу контактного витіснення необхідно отримати характеристику спряжених процесів, які є складовими контактного обміну. Ці спряжені процеси протікають одночасно на екіпотенціальній поверхні цинкового анода, потенціал якого змінюється за законом, який відображається залежністю 1 рис. 1а.

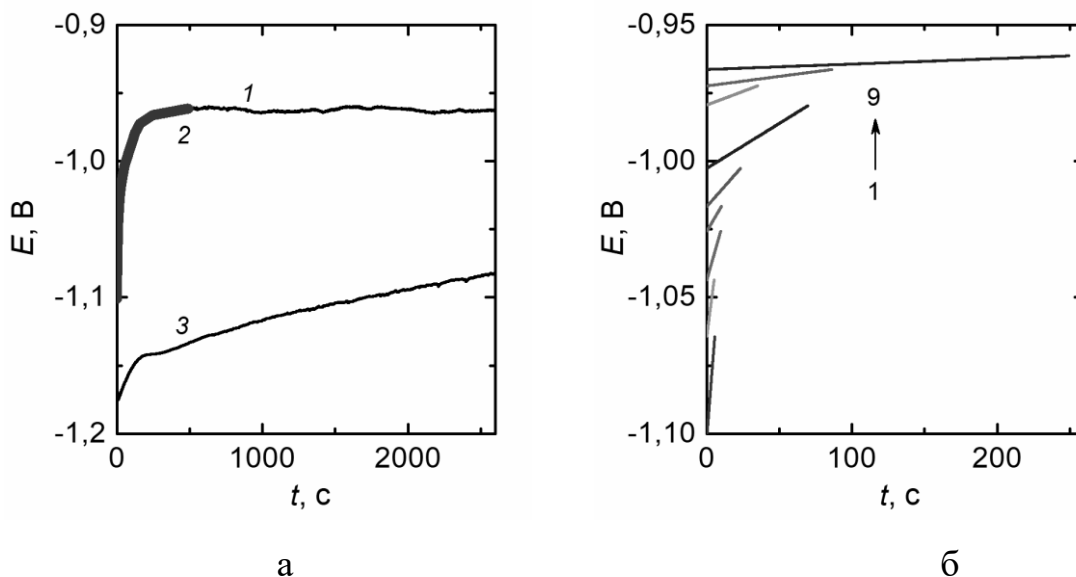


Рис. 1. Зміна стаціонарного потенціалу у низькоконцентрованому електроліті цинкового аноду до (3а) й після (1а) електролізу у робочій ванні (а) і розподіл ділянок швидкостей розгортки потенціалу (б) для почергового використання при отриманні поляризаційних залежностей спряжених процесів (2а, б).

Швидкість розгортки потенціалу залежностей 2а і б, мВ/с: 1 – 6,78; 2 – 4,09; 3 – 1,88; 4 – 0,90; 5 – 0,60; 6 – 0,33; 7 – 0,20; 8 – 0,07; 9 – 0,02

На рис. 1а представлено цю залежність, що розбита на 9 прямолінійних відрізків (2а), які окремо представлені на рис. 1б).

Спряженими процесами у даному випадку є розчинення цинкового аноду на анодних ділянках його поверхні і осадження нікелю на катодних ділянках. Анодний процес ілюструється анодною поляризаційною залежністю (кр. 1 рис. 2а), яка отримана на цинковому аноді у розчині фону, тобто розчині, який містить усі складові електроліту за виключенням іонів металів. Особливістю цієї поляризаційної залежності є те, що вона отримана не в умовах лінійної

розгортки потенціалів, як аналогічні залежності у роботах [1-4], а в умовах зміни потенціалів за законом реального контактного обміну в електроліті, тобто у відповідності зі зміною потенціалів згідно залежності 2 рис. 1а. Катодний процес ілюструється поляризаційною залежністю (кр. 2 рис. 2а), яка отримана на поверхні катодних ділянок за таким же законом зміни значень потенціалів, як й у випадку анодної поляризаційної залежності. Катодні ділянки моделювали за допомогою нікелевого електроду, який попередньо поляризували катодно до значення потенціалу початку контактного обміну (кр. 3 рис. 2а).

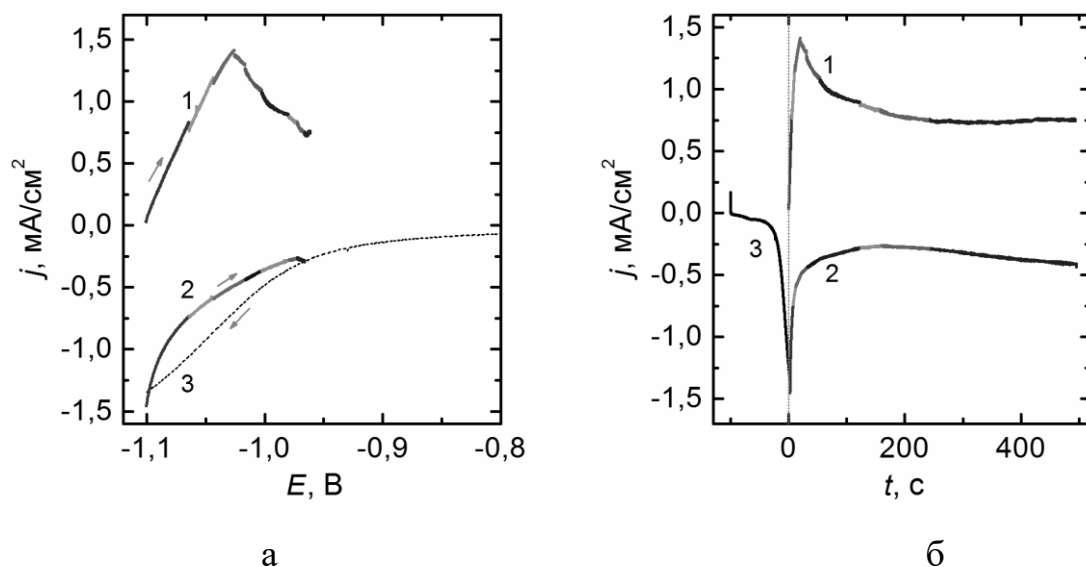


Рис. 2. Катодні поляризаційні залежності і хроноамперограми у низькоконцентрованому розчині на нікелі (3а, 3б), зі швидкістю розгортки потенціалу 6,7 мВ/с, і на сплаві (2а, 2б), із ступінчастою зміною швидкості розгортки потенціалу згідно кр. 2 рис. 1, та анодна поляризаційна залежність (1а) і хроноамперограма (1б) розчинення цинкового аноду у розчині фону із зміною швидкості розгортки потенціалу згідно кр. 2 рис. 1

Цинковий анод активно розчиняється до потенціалу $-1,027$ В, потім продукти пасивації починають гальмувати процес розчинення (кр. 1 рис. 2а). На останній ділянці починається невелике зростання швидкості анодного процесу, яке пов'язане, мабуть, з розчиненням цинку з більш позитивної фази сплаву. Швидкість катодного процесу з потенціалом рівномірно знижується (кр. 2 рис. 2а). Зміна спряжених процесів у часі протікає швидко у перші 20 секунд (рис. 2б), потім стабілізується.

Розрахована за методикою, що описана у [3, 4], густина струму контактного обміну в залежності від потенціалу зануреного зразка представлена на рис. 3а. Максимальна її величина, $0,4$ mA/cm^2 , досягається при потенціалі $-1,05$ В, в області потенціалів активного розчинення цинкового аноду і осадження компактного шару нікелю. Цей максимум досягається за декілька секунд і потім густина струму контактного обміну протягом 3 хвилин знижується (рис. 3б).

Після досягнення потенціалу $-0,97$ В густина струму контактного обміну починає зростати знову (рис. 3а) і, як свідчить хроноамперограма рис. 3б – ще через 3 хвилини стабілізується на значенні $0,27$ mA/cm^2 .

Зростання рушійної сили контактного обміну на початкових стадіях контактного обміну супроводжується зростанням частки поверхні, яка зайнята катодними ділянками, майже до 80 % (рис. 4а), протягом 20 с (рис. 4б).

Потім розподіл катодних і анодних ділянок стабілізується, але на 3-й

хвилині частка катодних ділянок починає знижуватися за рахунок, можливо, розчинення більш позитивної фази сплаву цинк-нікель на поверхні.

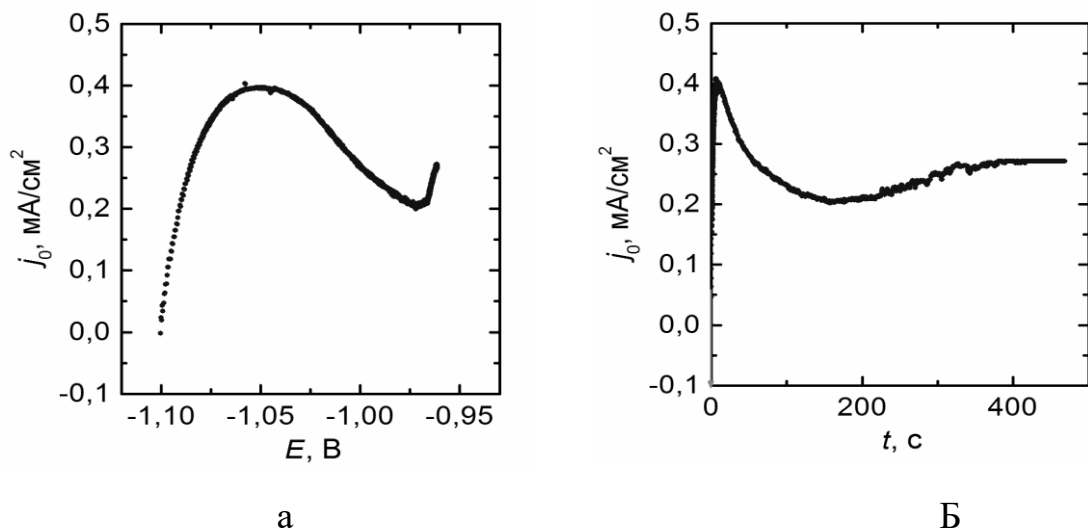


Рис. 3. Залежність струму контактного обміну j_0 від потенціалу E (а) і часу витримки зразка в електроліті без струму (б)

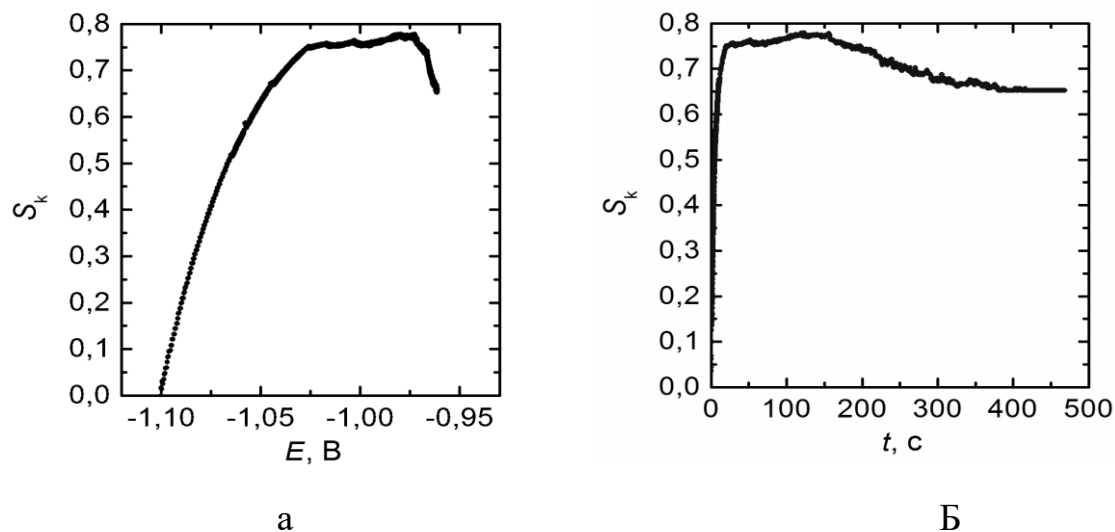


Рис. 4. Залежності частки катодних ділянок поверхні S_k від потенціалу E (а) і часу t занурення (б) зразка

Зі збільшенням густини струму контактного обміну частка катодних ділянок спочатку рівномірно зростає, після досягнення максимальної величини стабілізується і при подальшому зростанні густини струму контактного обміну зменшується (рис. 5). Це свідчить про зміну механізму контактного обміну, пов'язану, мабуть, зі зміною анодної складовій процесу на розчинення цинку з більш позитивної фази сплаву з відповідним збільшенням площі поверхні анодних ділянок. Це підтверджується і вторинним підйомом на залежності анодної густини струму від катодної (рис. 6).

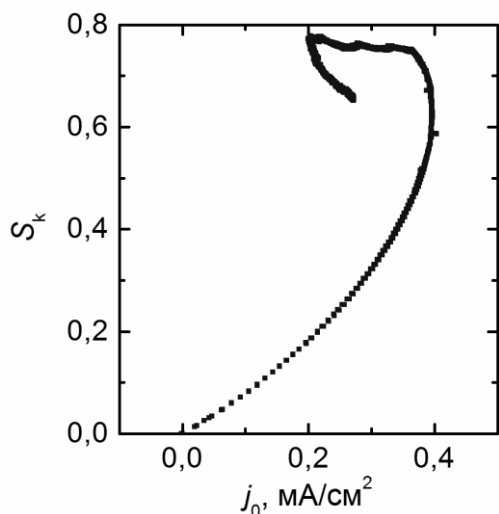


Рис. 5. Залежність площі катодних ділянок S_k від густини струму контактного обміну j_0

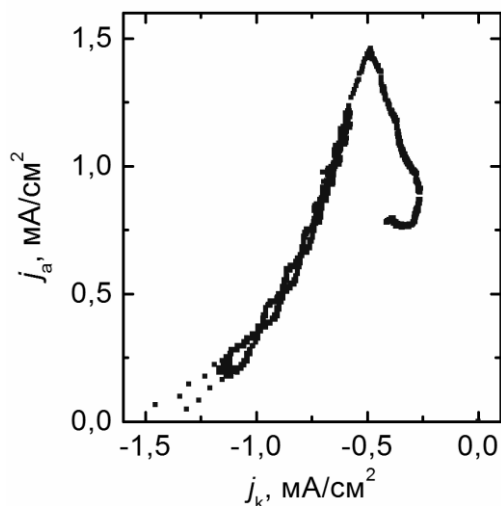


Рис. 6. Залежність анодної густини струму j_a від катодної j_k

3. Висновки

Таким чином, запропонований вдосконалений метод визначення параметрів кінетики контактного обміну за допомогою відповідної зміни стаціонарного потенціалу зміни швидкості розгортки потенціалу

при отриманні поляризаційних залежностей спряжених процесів розчинення цинкового аноду і осадження нікелю з електроліту, який більш точно моделює реальний процес контактного обміну.

Контактна взаємодія цинкових анодів робочої пірофосфатно-цитратної ванни з її низькоконцентрованим розчином призводить до швидкого, протягом 6-7 хвилин, встановлення стаціонарного стану. Максимальна величина густини струму контактного обміну ($0,4 \text{ mA/cm}^2$) досягається за декілька секунд при потенціалі $-1,05 \text{ V}$, в області потенціалів активного розчинення цинкового аноду і осадження компактного шару нікелю. Після зниження швидкість обміну стабілізується на значенні $0,27 \text{ mA/cm}^2$.

Частка поверхні, що зайнята нікелем після 20 с стабілізується на 75-78 %, потім – на 65%, що можливо пов'язано зі зміною механізму обміну за рахунок розчинення цинку з більш позитивної фази сплаву цинк-нікель.

Література

[1] M.I. Donchenko, L.I. Antropov, Zh. Prikl. Khim. 45(2) (1972), p. 291 – 295.

[2] M.I. Donchenko, L.I. Antropov, Zh. Prikl. Khim. 45(2) (1972), p. 275 – 280.

[3] A.A. Maizelis, G.G. Tul'skii, V.B. Bairachnyi, L.V. Trubnikova, Russ. J. Electrochem. 53 (4) (2017), p. 417 – 423.

[4] A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, G.G. Tul'skii, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 54(1) (2018), p. 12 – 19.

Part 3
CORROSION PROTECTION

Розділ 3
ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

ELECTROCHEMICAL FORMATION OF MOLYBDENUM-CONTAINING ANODE OXIDE COATINGS ON AISI 304 STEEL

Shtefan V.V., Kanunnikova N.A.

*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The kinetics of the anodic formation of oxide layers on steel in the potentiodynamic mode with a potential sweep rate of $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in acidic sulfate electrolytes was studied using the linear voltammetry method. It has been established that an increase in the concentration of molybdenum oxoanions leads to an increase in anodic currents and an expansion of the active dissolution region, to a shift of the stationary potential to an electropositive region, which indicates that oxoanions passivated the steel surface. Studies of the morphology and structures of the obtained coatings revealed that an increase in the concentration of molybdenum oxoanions leads to a decrease in the size of the globules, and at a certain concentration the association of the globules is observed.

Keywords: stainless steel, voltammetry, anodic oxide coatings, molybdenum, morphology, corrosion, impedance.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ МОЛІБДЕНВМІСНИХ АНОДНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ 08X18H10

Штефан В.В., Кануннікова Н.О.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний
Інститут», Харків, вул. Курпичова 2, 61002*

Серед численних корозійностійких сталей і сплавів найбільше застосування в різних галузях промисловості технічно розвинених

країн знайшли аустенітні хромонікелеві сталі типу 08X18H10 та їх модифікації [1, 2]. Ці сталі відповідають найрізноманітнішим споживчим вимогам і в сучасній техніці в багатьох випадках незамінні. Однак, нержавіючі сталі схильні до локального руйнування, що призводить до різкого погіршення їх механічних властивостей. Численні дослідження [3 – 5] показують, що хромонікелева сталь проявляє достатню корозійну стійкість в багатьох кислотах, однак хлоридні розчини є занадто агресивними по відношенню до неї, оскільки хлорид-іони порушують пасивність сплаву або, принаймні, перешкоджають її появи. Вплив хлоридів на корозію хромонікелевих нержавіючих сталей в присутності кисню призводить до міжкристалітного корозійного розтріскування [8], що пояснюється здатністю іонів хлору адсорбуватись оксидними плівками і витіснити з них кисень, утворюючи при цьому розчинний хлорид заліза. Авторами [9] досліджено корозійну поведінку нержавіючої сталі в розчині хлориду натрію і виявлено, що вже через кілька годин на поверхні зразків виникають пошкодження у вигляді пітингів глибиною до 120 нм.

Найбільш істотне руйнування обладнання та техніки надає не механічний знос, а процеси корозії і старіння матеріалів під дією кліматичних факторів [8 – 10]. Особливо чутливі до щілинної та пітингової корозії нержавіючі сталі, пасивний стан яких зумовлено доступом окисників, що забезпечують збереження їх в пасивному стані. До них відносяться в першу чергу нержавіючі сталі, будучи при

цьому найважливішими конструкційними матеріалами [5]. Інтерес до цього небезпечного виду корозії відображається в розширенні за останні 10-20 років обсягу літератури, присвяченій її механізму, методу захисту і прискореним випробувань на стійкість проти її [4,6].

В даний час вирішення питань захисту матеріалів і конструкцій від різних типів корозійного руйнування є пріоритетним завданням, що зумовлює необхідність розробки нових засобів захисту корозійностійких матеріалів [7-10]. Одним з ефективних методів формування на поверхні металів покриттів з необхідним набором функціональних властивостей є метод електрохімічного оксидування. При анодній поляризації на вентильних металах, таких як титан, алюміній, цирконій, тантал, ніобій формуються безпористі, щільні оксидні шари, які дозволяють не тільки забезпечити безпечну експлуатацію, але значно знизити витрати на ремонт та відновлення після поломок, руйнувань виробів та складних технічних систем при впливі кліматичних факторів [11 – 13]. Переваги цього методу полягають в тому, що захисне анодно-оксидне покриття (АОП) зростає безпосередньо з «тіла» металу, а не наноситься ззовні, тому практично відпадають питання адгезії [3]. Анодування сталей не викликає водневої крихкості та розміри деталей істотно не змінюються. Склад та властивості оксидних покриттів визначаються природою металу та електроліту, а також залежать від умов їх одержання [7 – 8].

В останні роки доказана можливість електрохімічного оксидування високолегованих сталей. Evans показав [10 – 13], що при хімічній

обробці зразків з нержавіючих сталей в гарячих водних розчинах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$ товщина сформованої пористої плівки експоненціально зростає з часом витримки, що обумовлює складність регулювання процесу і погану продуктивність результату. Плівка зростає на зовнішній поверхні, межує з електролітом за рахунок утворення частинок шпінелі із металевих іонів – продуктів розчинення сталі, дифундуючих від внутрішньої поверхні в порах шару, та із іонів Cr^{3+} , що утворюються за рахунок катодного відновлення CrO_4^{2-} . Електрохімічне оксидування дозволяє керувати товщиною і, звісно колір шару, так як в цьому випадку його товщина по закону Фарадея пропорційна добутку густини струму за час. Згідно [11] одержані пористі, що обмежує їх застосування як захисні покриття, оксидні плівки на сталі 08X18H10 в 6М H_2SO_4 при 50°C . У зв'язку з цим розробка композицій, які містять оксоаніони молібдену, направлена на вдосконалення відомих і пошук нових методів модифікації складу і властивостей захисних оксидних покриттів. Введення сполук молібдену до складу АОП дозволить змінити структуру шару, що в свою чергу відобразиться на морфології та протикорозійних властивостях композиційних матеріалів. Це допоможе розширити області застосування сталей, зокрема для деталей в авіації та машинобудуванні в агресивних середовищах.

Мета роботи – визначити вплив концентрації оксоаніонів молібдену на анодну поведінку, морфологію, корозійну стійкість та структуру АОП на сталі 08X18H10.

1. Методика експерименту

Дослідження анодної поведінки сталі 08X18H10 на пластині з площею поверхні 4 см² проводили методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА) в електролітах, наведених в табл.1. Потенціал досліджуваного сталевого електрода вимірювали відносно потенціалу хлоридсрібного електрода ЭВЛ–1М1 [3]. Як допоміжний електрод використовували платину. Анодні поляризаційні криві отримували за допомогою потенціостата-гальваностата ІРС-Pro. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с [6].

Таблиця 1. Склади електролітів дослідження анодної поведінки сталі 08X18H10

№	Вміст компонентів, г/л		
	H ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O
1	300	50	–
2	300	50	5
3	300	50	10
4	300	50	15
5	300	50	20

Формування АОП здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму 8 А/дм² протягом 25 хвилин в електролітах, наведених в таблиці 1. Як катод використовували пластину із сталі 08X18H10 з площею поверхні 4 см². Процес проводили в комірці з робочим об'ємом 200 мл з системою безперервного перемішування. Температуру електроліту підтримували в межах 50–60°C. Оксидування проводили з використанням джерела постійного струму Б5–50 [3, 6].

Дослідження морфології проводили за допомогою металографічного мікроскопа ZEISSAxio з цифровою відеокамерою AxioCamMRc5, що забезпечує збільшення в 50-1000 разів [6].

Корозійну стійкість композиційних оксидних покриттів досліджували в 3%-му водному розчині хлориду натрію методом лінійної вольтамперометрії та поляризаційного опору за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-pro в трьохелектродній комірці: робочий електрод – оксидована сталь 08X18H10 (робоча поверхня зразків 1 см²), електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий дріт.

Структуру композицій АОП на сталі 08X18H10 досліджували методом імпедансної спектроскопії з використанням системи IPC-pro–FRA в 3%-му водному розчині хлориду натрію за методикою [3, 14,15].

2. Результати експерименту та їх обговорення

Анодна поведінка сталі 08X18H10. На анодній поляризаційній залежності №1, одержаної в розчині сульфатної кислоти та хлориду натрію, можна виділити три області, що характеризують різні стадії електрохімічного процесу: активне розчинення, активно-пасивний стан і область виділення кисню (рис.1).

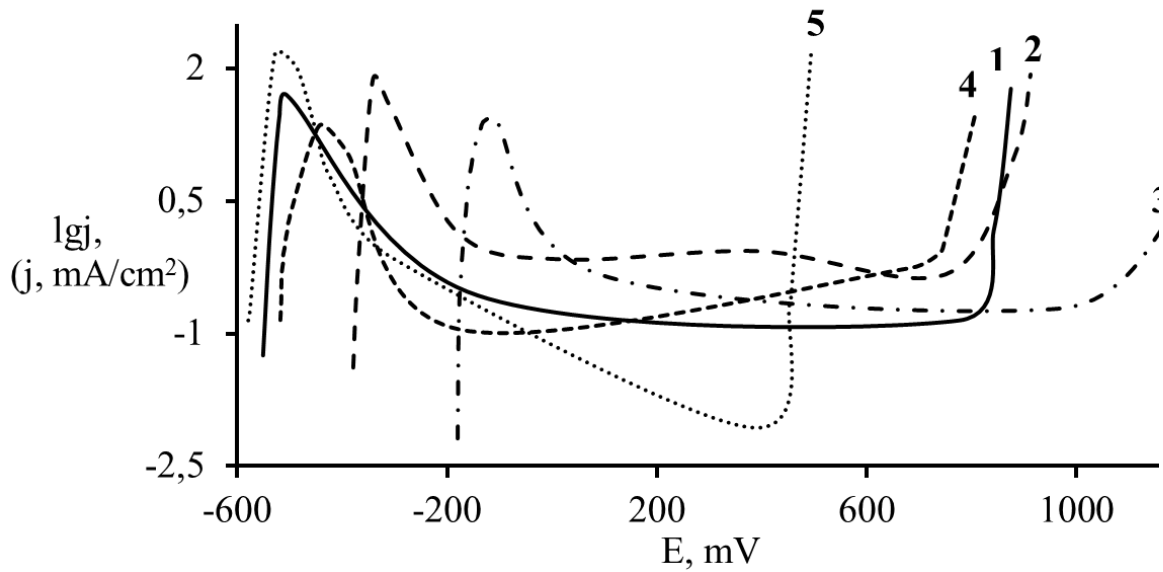


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності сталі 08X18N10 в молибденвмісних електролітах.
 Номери кривих відповідають порядковим номерам електролітів.
 Швидкість розгортки 2 мВ/с

Перший підйом густини струму відповідає процесу розчинення сталі. Наслідком цього є збільшення концентрації іонів металу в прианодному шарі електроліту і пасивація електрода при потенціалі - 505 мВ. При потенціалі повної пасивації 775 мВ нержавіюча сталь переходить в пасивний стан. Область пасивності знаходиться в діапазоні потенціалів від 775 до 841 мВ. Другий підйом густини струму спостерігається при потенціалі 841 мВ, що вказує на початок нового процесу – виділення кисню.

При додаванні оксоаніонів молибдену концентрацією 5-10 г/л до електроліту №1 відбувається зсув стаціонарного потенціалу в більш електропозитивну область на 170-360 мВ. Подальший зсув потенціалу

в анодну область збільшують анодні струми та розширяють області активного розчинення сталі, що вказує на пасивацію оксоаніонами поверхні. У пасивній області швидкість розчинення сплаву практично не залежить від потенціалу, що пов'язане з утворенням на поверхні пасивної плівки. Подальше зростання концентрації викликає розчинення анода, що підтверджує зворотній зсув стаціонарного потенціалу, а оксоаніони молібдену переходять в стан окисників. При концентрації 20 г/л оксоаніонів молібдену густина струму повної пасивації зменшується на 2-а порядки, потенціал виділення кисню зсувається в більш позитивний бік на 400 мВ, що вказує на зміну структури анодної плівки.

Хронопотенціограма сталі 08X18H10 в молібденвмісних електролітах при варіюванні концентрації оксоаніонів молібдену демонструє, що стаціонарний потенціал зміщується в електропозитивну сторону (рис.2). Подальше збільшення тривалості часу експозиції сталі в молібденвмісних електролітах не впливає на величину стаціонарного потенціалу.

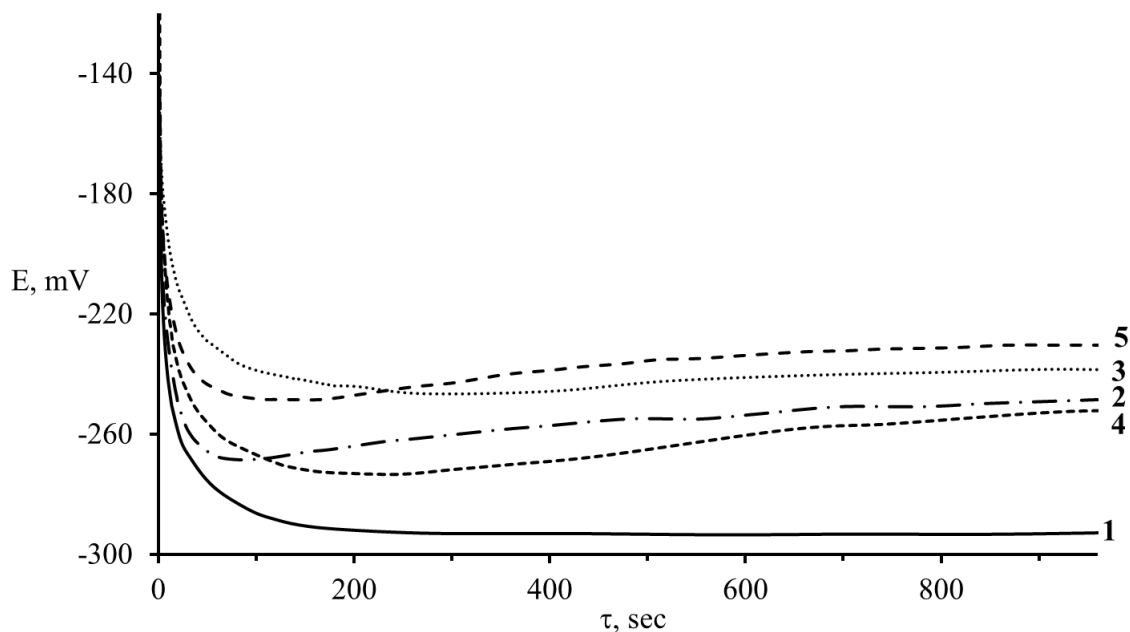


Рис. 2. Хронопотенціограма сталі 08Х18Н10 в молібденвмісних електролітах
Номери кривих відповідають порядковим номерам електролітів.

Формування покриттів. В результаті електролізу були одержані АОП на нержавіючій сталі з електролітів №1-5. Покриття одержане з електроліту №1 має коричнево-чорний колір, а з молібденвмісних – чорний. Анодний шар є суцільним, щільним та добре зчепленим з основою.

Морфологія покриттів. На рис. 3 представлені мікрофотографії зовнішньої поверхні сталі 08Х18Н10 після електролізу зі збільшенням в 1000 разів. Покриття одержане із електроліту №1 має глобули розміром 5–10 мкм.

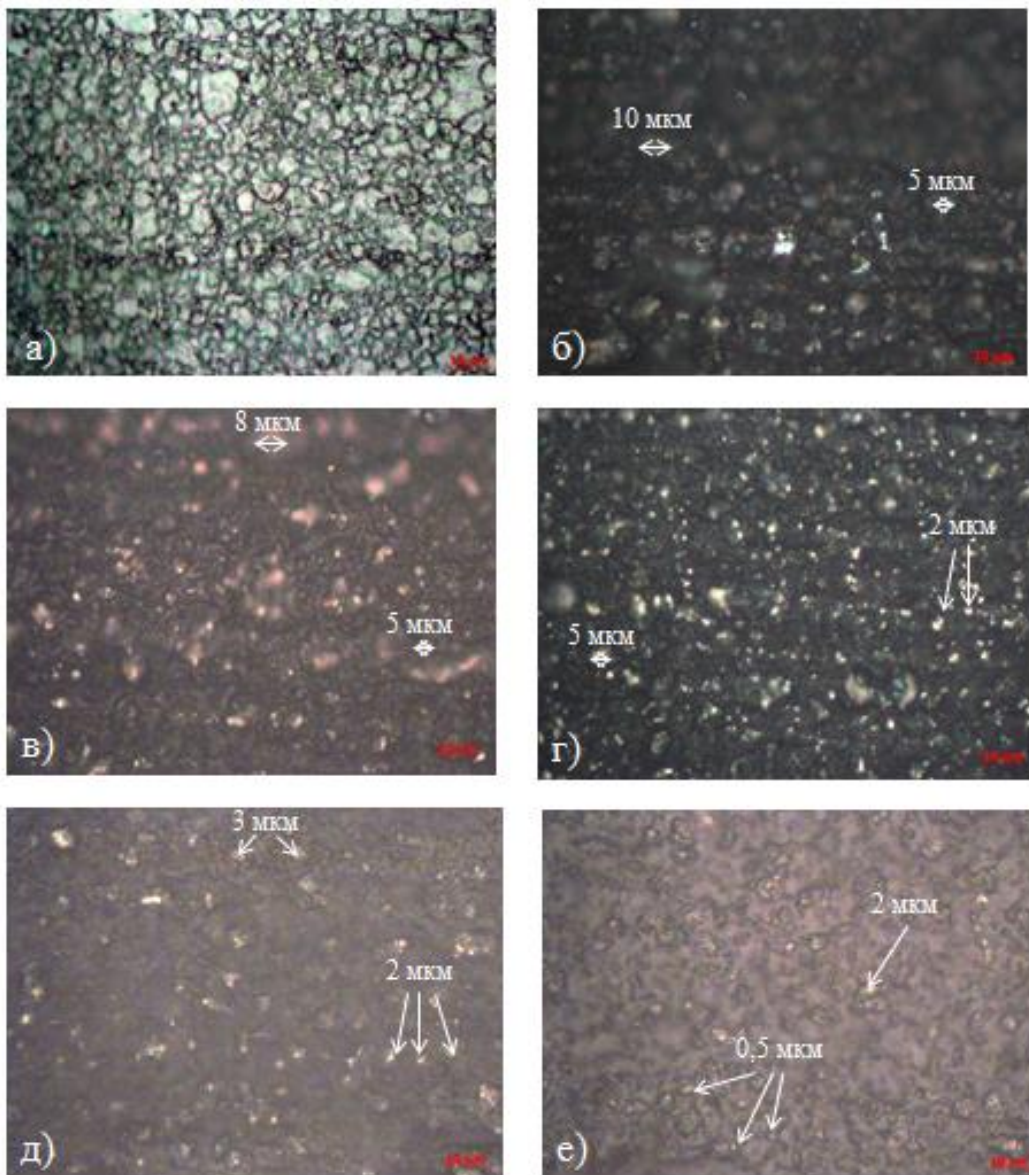


Рис.3. Мікрофотографії поверхні сталі 08X18H10 до (а) після електролізу в розчинах: №1(б), №2 (в), №3 (г), №4 (д), №5 (е).
Густина струму 8 А/дм²

Додавання до електроліту №1 оксоаніонів молібдену суттєво змінює морфологію та колір покриття. При концентрації 5 г/л розміри глобул сягають 5-8 мкм, а при 20 г/л – 0,5-2 мкм, крім того

спостерігається об'єднання глобул, що узгоджується з дослідженнями ЛВА. *Корозійна стійкість одержаних покриттів.* Протикорозійні властивості сформованих АОП на сталі 08X18H10 досліджені шляхом проведення електрохімічних поляризаційних випроб у 3% водному розчині хлориду натрію.

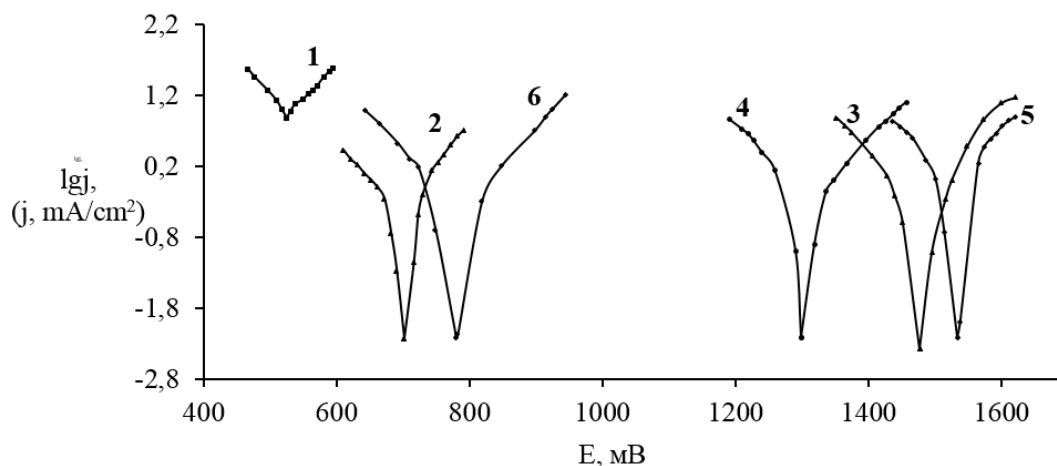


Рис.4. Поляризаційні залежності в 3% NaCl сталі 08X18H10 (1) з АОП, отриманими в розчинах: №1 (2), №2 (3), №3 (4), №4 (5), №5 (6)

Аналіз поляризаційних залежностей (рис.4) показує, що додавання до складу АОП оксоаніонів молібдену зміщує потенціал вільної корозії в бік позитивних значень.

Результати корозійних випробувань (табл.2.) свідчать про те, що із збільшенням концентрації вентиляного металу підвищується поляризаційний опір у 2-15 разів.

Значення швидкості корозії (k_j) зменшується із збільшення концентрації оксоаніонів молібдену. Таким чином, одержання АОП на нержавіючій сталі підвищує корозійну стійкість оксидних шарів у хлоридних середовищах.

Таблиця 2. Корозійні характеристики сталі 08X18H10 з АОП,
отриманими в розчинах №1-5

№	R_p , кОм·см ²	b_k , мВ	b_a , мВ	B , мВ	k_j , А·м ²	R_y , кОм
Без АОП	3,1	84	91	19	$1,24 \cdot 10^{-6}$	3,0
1	28,1	91	80	18	$1,33 \cdot 10^{-7}$	14,7
2	46,3	93	75	18	$7,84 \cdot 10^{-8}$	859,1
3	403,8	87	52	14	$3,54 \cdot 10^{-9}$	900,7
4	425,6	91	90	19	$9,32 \cdot 10^{-9}$	1359,9
5	439,5	99	96	21	$9,64 \cdot 10^{-9}$	6960,0

Імпедансна спектроскопія. Імпедансний спектр системи сталь-АОП-електроліт описується рівнянням, яке справедливе для подібних системи метал-оксид-електроліт [3, 14, 15]. Дотичність математичного апарату підтверджується геометрією залежностей представлених на рис.5, які використовували для розрахунку опору (R_y) витоку за дефектами та включеннями АОП, що проводять електричний струм. Значення опору витоку (табл.2) свідчать, що утворення на поверхні АОП призводить до збільшення опору у декілька разів, що корелюється із даними отриманими методом поляризаційного опору. Спостерігаємо прямопропорційний вплив концентрації оксоаніонів молібдену на величину опору витоку та зворотну пропорційність для величини $tg\delta$ (рис.5б). Останній факт вказую на утворення менш дефектного й пористого шару композиції при концентрації оксоаніонів молібдену 20 г/л, що повністю узгоджується з дослідженнями морфології АОП (рис.3e).

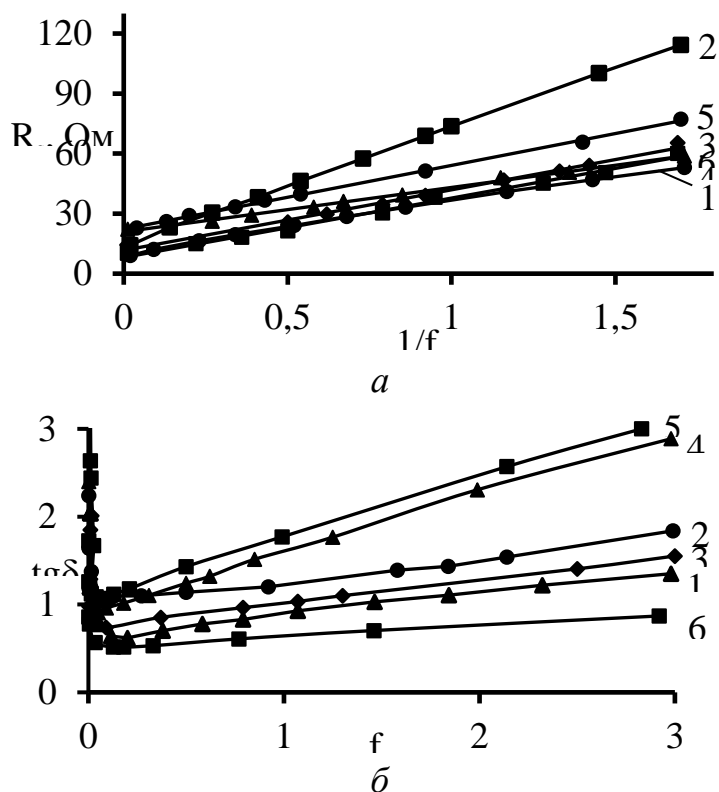


Рис.5. Залежність R_s (а) та $\text{tg}\delta$ (б) від частоти в 3% NaCl сталі 08X18H10 (1) з АОП, отриманими в розчинах: №1 (2), №2 (3), №3 (4), №4 (5), №5 (6)

3. Висновки

На підставі експериментальних результатів доведено вплив оксоаніонів молібдену на анодну поведінку сталі 08X18H10. Встановлено, що введення молібдату натрію до розчину №1 змінює морфологію та колір одержаних покриттів, а збільшення концентрації призводить до зменшення розмірів глобул. При концентрації 20 г/л спостерігається їх об'єднання, і як наслідок, менш пористе та дефектне покриття. Згідно результатам корозійних випробувань доведено, що збільшення концентрації оксоаніонів молібдену підвищує поляризаційний опір та зменшує швидкість корозії отриманих АОП,

тобто дані матеріали демонструють високу корозійну стійкість у хлоридних середовищах.

Література

- [1] R.T. Loto, O.O. Joseph, O. Akanji, J. Mater. Environ. Sci. 6.9 (2015) 2409–2117.
- [2] M.A.M. Ibrahim, S.S. Abd E Rehim, M.M. Hamza, Arabian Journal of Chemical and Environmental Research. 2.2 (2015) 37-50.
- [3] V. Shtefan, N. Kanunnikova, A. Pilipenko, & H. Pancheva, Materials Today: Proceedings. 6(P2) (2019) 149–156.
- [4] V. Alar, I. Žmak, B. Runje, A. Horvatić, Int. J. Electrochem. Sci. 11(2016) 7674 – 7689.
- [5] T. Bellezze, G. Roventi, A. Quaranta, R. Fratesi, Materials and Corrosion. 59.9 (2008) 727–731.
- [6] V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut, Proceedings of Odessa Polytechnic. 3(56) (2018) 89–94.
- [7] V.V. Shtefan, O.O. Smyrnov, A.O. Bezhenko, A.S. Epifanova, N.O. Kanunnikova, M.M. Metenkanych, S.A. Knyazev, Mater. Sci. 54.4 (2019) 512–518.
- [8] L.E. Umoru, A.A. Afonja, B. Ademodi., Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 7.4 (2008) 291–299.
- [9] M. Femenia, C. Canalias, J. Pan, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 274–281.
- [10] S. Liu, S.Y. Gao, Y.F. Zhou, X.L. Xing, X.R. Hou, Mater. Sci. Eng. 617 (2014) 127–138.
- [11] R.A. Mirzoev, A.D. Davydov. St. Petersburg, Publishing house of the Polytechnic University. (2013) 382.
- [12] A.D. Davydov, Electrochemistry. 30.8 (1994) 965–976.
- [13] E.N. Kablov, O.V. Startsev, A.S. Krotov, V.N. Kirillov, Deformation and destruction of materials. 12 (2010) 40–46.
- [14] V.V. Shtefan, A.Yu Smirnova, Russian Journal of Electrochemistry. 51.12 (2015) 1168–1175.
- [15] V.V. Shtefan, A.Yu Smirnova. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 53.2 (2017) 322–328.

APPLICATION OF POLARIZATION RESISTANCE METHOD FOR THE CORROSION MONITORING OF ALUMINUM ALLOYS

Buket O.I, Bilousova N.A., Chornobryva N.O., Kushmyruk A. I.

National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Peremogy av. 37, 03056

The problem of the resource of bearing structures from aluminum and its alloys is one of the priorities in modern technology, since atmospheric corrosion causes up to 85% of damages. Therefore, the development of corrosion monitoring systems for the aggressiveness of the internal compartments of aircrafts is an important problem. Known sensors for such corrosion monitoring systems are based on the measuring of polarization resistance method. In such sensors, electrodes of noble metals (for the determination of moisture) and alloys used in aircraft engineering are most often used. The purpose of the work is to investigate the corrosion polarization resistance of common aluminum alloys D16T and D1T in aqueous solutions of different composition for modeling and facilitating the interpretation of results in tests of corrosion sensors under conditions of moisture condensation. It is shown that the change of the polarization resistance in time, depending on the composition of the medium and the type of material, adequately reflects the corrosion resistance of alloys D16T and D1T, which are similar in properties. It was established that reduction of corrosivity of solutions of sodium sulfate with decrease in their concentration causes more significant increase of polarization resistance on D1T compared to D16T. This can be explained by the doubly lower content of magnesium in the D1T alloy compared to D16T. It was observed an unexpected increase in polarization resistance in the presence of hydrocarbonates. An explanation of this phenomenon requires further research, since such electrolytes are present at atmospheric corrosion of structures near internal combustion engines.

Keywords: corrosion, polarization resistance, monitoring, aluminum alloys, solutions, hydrocarbonates.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Букет О.І., Білоусова Н.А., Чернобрива Н.О., Кушмирук А.І.
*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kyiv,
Peremogy av. 37, 03056*

Проблема ресурсу несучих конструкцій з алюмінію та його сплавів є однією з пріоритетних у сучасній техніці, оскільки атмосферна корозія є відповідальною за 85 % ушкоджень авіаційних конструкцій [1]. Тому розробка систем моніторингу корозійної агресивності середовища внутрішніх відсіків літальних апаратів є важливою задачею.

На сучасному етапі виявлення корозійних пошкоджень проводять при технічному обслуговуванні за допомогою методів неруйнівного контролю, що включають візуальний огляд, ультразвукове та рентгенівська сканування, вихроструменевий метод, нейтронну радіографію, мікрохвильову спектроскопію, комп'ютерну томографію та інші. Ці методи є достатньо надійними, проте дуже затратні й не дозволяють виявити корозію на ранній стадії. Новий підхід до вирішення цієї задачі, який дістав назву Structural Health Monitoring, передбачає постійний і автономний контроль корозійних пошкоджень у комплексі з інформацією щодо умов експлуатації повітряного судна від системи закріплених чи вбудованих сенсорів на конструкційних елементах [2]. Враховуючи електрохімічну природу корозійних руйнувань літальних апаратів, найбільш інформативними для оцінки

інтенсивності ушкоджень є датчики, засновані на вимірі електричних характеристик – електроопору пластини із конструкційного матеріалу, електрохімічного імпедансу, (гальванічного) струму корозії, електрохімічного шуму, поляризаційного опору [3]. Для уточнення корозивності повітряного середовища розміщують кластери датчиків, які вимірюють температуру, відносну вологість, час зволоження поверхні, рН і провідність поверхневої вологи, а також концентрацію агресивних газових компонентів [4]. При цьому, датчики поляризаційного опору виконують переважно з благородних металів, внаслідок чого неможливо стверджувати, що вимірюється поляризаційний опір корозійного процесу.

Аналіз літератури через призму досвіду у галузі технічної електрохімії показує, що вимірювання поляризаційного опору корозійного процесу на поверхні алюмінію та його сплавів може бути оптимальним методом, який при мінімальних витратах на виготовлення й експлуатацію датчика дозволить одержати найбільш адекватну інформацію. Реалізація цього методу вимагає вирішення цілого комплексу технічних і наукових задач, основною з яких є забезпечення адекватності одержаної інформації про корозійну агресивність аналізованого середовища.

Важливими етапами в оцінці адекватності метода поляризаційного опору є вивчення впливу омичного опору пасивних плівок алюмінію та локальних видів корозії на показання датчика. Тому на першому етапі досліджень для спрощення інтерпретації одержаних результатів досліди проводили у водних розчинах, які забезпечують помірну й

швидку рівномірну та пітингову корозію найбільш поширених конструкційних алюмінієвих сплавів.

Мета роботи: дослідити вплив природи алюмінієвих сплавів Д16Т і Д1Т та складу водного розчину на поляризаційний опір корозійного процесу.

1. Методика експерименту

Циліндричні електроди зі сплавів Д16Т і Д1Т діаметром 8 мм і довжиною робочої частини 35 мм розміщували попарно в скляних стаканах з розчинами й поляризували індикатором поляризаційного опору Р5126. Вище робочої частини електроди ізолювали від розчину кислотостійким лаком, а для нетривалої роботи в лужних розчинах додатково ізолювали полімерною трубкою, посадженою з застосуванням термічного стягування. Робоча поверхня електродів була занурена на 20 мм глибше дзеркала розчинів.

Розчин сульфату натрію обрали з огляду на відсутність у нього схильності до провокування локальних видів корозії сплавів алюмінію. Розчин 3 % хлориду натрію обрали для забезпечення пітингової корозії алюмінієвих сплавів. Розчини карбонату калію внаслідок лужної реакції мали забезпечувати швидку рівномірну корозію з повільним газовиділенням, яке не мало суттєво впливати на ефективну площу поверхні електрода. Свіжий розчин K_2CO_3 мав рН 11,3, а після тривалої карбонізації на повітрі – рН 8,5.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Вплив товщини пасивних шарів сплавів алюмінію на поляризаційний опір аналізували таким чином: після зачистки поверхні

електродів тонкодисперсним наждачним папером їх випробовували у розчинах або практично одразу (приблизно за 15 хв після зачищення), або через дві доби, протягом яких атмосферна корозія в кімнатних умовах мала суттєво потовщити оксидні шари. Як видно з порівняння кривих 1 і 3 на рис. 1, більш товсті шари забезпечують суттєво вищий поляризаційний опір рівномірної корозії в сульфатному розчині.

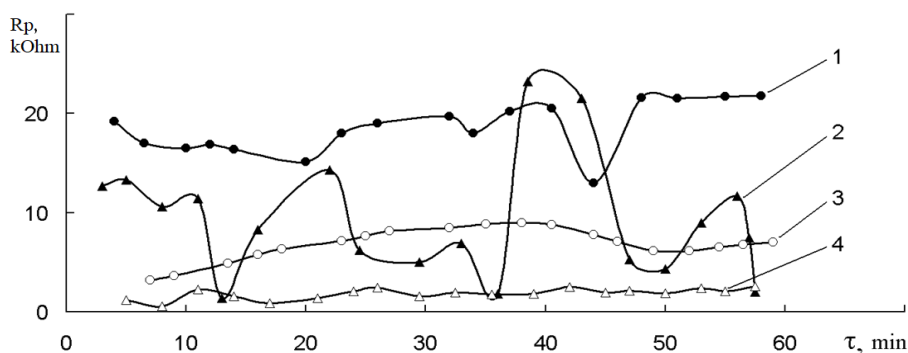


Рис. 1. Вплив стану пасивних шарів сплаву Д16Т і аніонного складу розчину на поляризаційний опір корозії після механічного зачищення поверхні перед дослідом за час, год: 1, 2 – 50; 3, 4 – 0.25. Розчини 0.5 М: 1, 3 – Na_2SO_4 ; 2, 4 – NaCl .

У хлоридному розчині корозія сплаву з тонкими пасивними шарами проходить очікувано швидше (крива 4 рис. 1). Цікаво, що товщі пасивні шари, які самовільно утворюються при тривалому зберіганні електродів на повітрі, демонструють на кривій 2 періодичні пробої з падінням поляризаційного опору до відповідних величин на кривій 4. Це вказує на той факт, що хлорид-іони сприяють пробією старих оксидних шарів до товщини не менше утвореної одразу після механічного зачищення поверхні. Справедливість цього твердження слідує зі здатності приладу Р5126 чітко відрізнити поляризаційний опір

від омичного опору будь-якої природи [5]. При незмінних за складом і, в значній мірі, за структурою поверхневих шарів на електродах, незмінним має бути і будова подвійного електричного шару. Тому відношення поляризаційного опору до швидкості корозії є константою у проведених дослідах. Тобто, на рис. 1 поляризаційний опір всіх кривих є прямопропорційним до швидкості корозії. Оскільки швидкість корозії при незмінній поляризації визначається сумою всіх опорів, які її гальмують, то при рівному значенні поляризаційного опору й рівних швидкостях корозії рівними мають бути й омичні опори пасивних шарів у місцях пробоїв (мінімуми кривої 2) та свіжоутвореної пасивної плівки (крива 4, рис. 1).

Відмінності у корозійній поведінці сплавів Д16Т і Д1Т незначні, лише сплав Д16Т виявляє дещо вищу корозійну стійкість у 0.5 М сульфатному розчині (рис. 2).

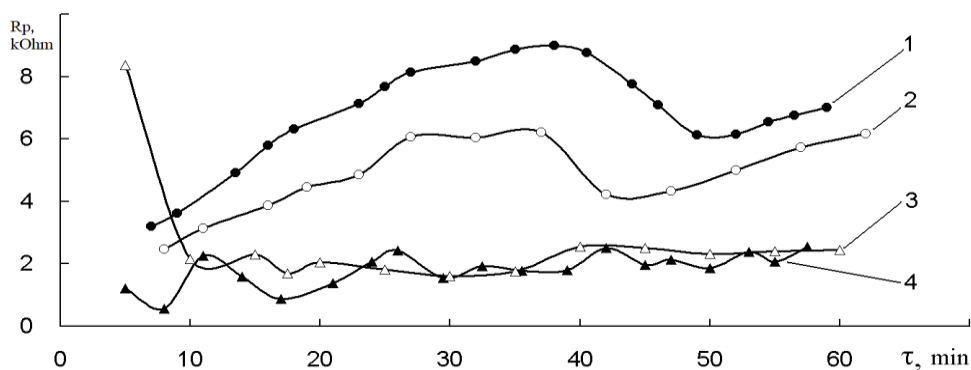
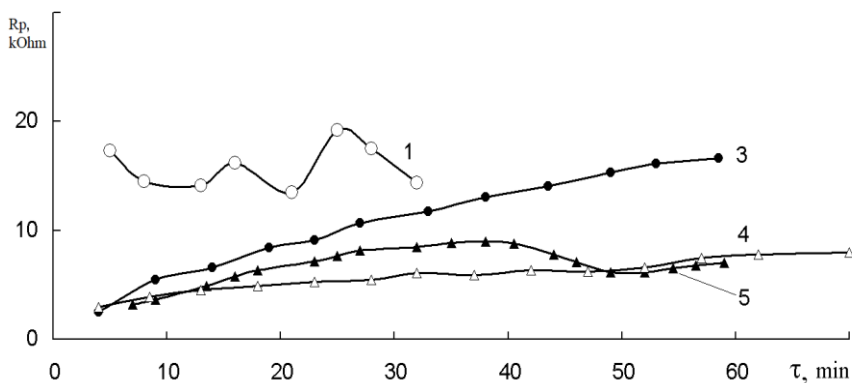


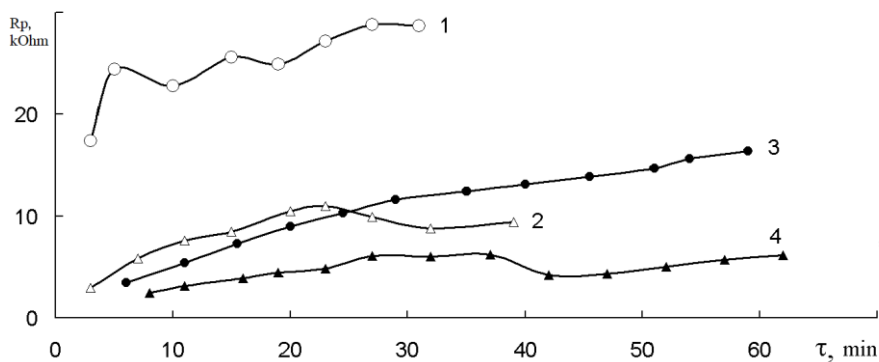
Рис. 2. Поляризаційний опір корозії сплаву Д16Т (1, 4) та Д1Т (2, 3) у 0.5 М розчинах Na_2SO_4 (1, 2) і NaCl (3, 4).

При розведенні сульфатних розчинів швидше зростає поляризаційний опір на Д1Т, порівняно з Д16 (рис. 3). При цьому Д1Т диференціює поляризаційний опір за величиною по мірі розведення,

порівняно з Д16Т. Вірогідно, така корозійна поведінка пов'язана з єдиною суттєвою відмінністю цих сплавів – вміст магнію у Д1Т (0.4...0.8 %) в два-три рази менший за такий в Д16Т (1.2...1.8 %) при практично однаковому відсотку всіх інших компонентів згідно ГОСТ 4784-97. Пояснення цього явища вимагає додаткових досліджень.



А

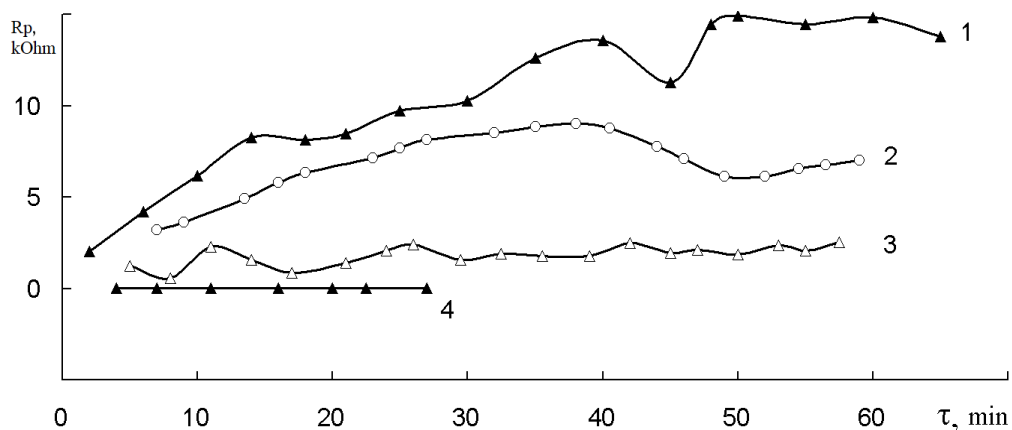


В

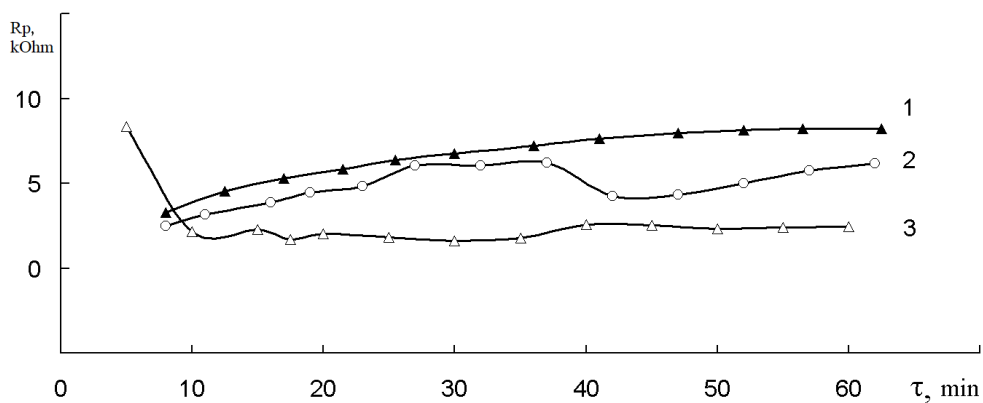
Рис. 3. Вплив концентрації розчину Na_2SO_4 на поляризаційний опір корозії сплаву Д16Т (А) і Д1Т (В). Концентрація, моль/л: 1 – $5 \cdot 10^{-8}$; 2 – $5 \cdot 10^{-6}$; 3 – $5 \cdot 10^{-3}$; 4, 5 – 0.5.

На рис. 4 наведено результати дослідження впливу природи розчину й рН на поляризаційний опір. Поляризаційний опір очікувано зростає

при переході від лужних з рН 11.3 до нейтральних хлоридних та нейтральних сульфатних розчинів. Швидка корозія при рН 11.3 (на рис. 4 величина R_p для кривої 4 становить 20...30 Ом) супроводжувалася значним візуально видимим виділенням газоподібного водню. В хлоридних розчинах утворювався візуально видимий пітинг, пори якого заповнював драглистий осад, частина якого осідала на дні стакану. Неочікуваним є лише зростання поляризаційного опору при рН 8.5 (криві 1 на рис. 4А і рис. 4В). Можливо це зв'язано з відомою здатністю гідрокарбонатів до утворення комплексів з іонами металів, що викликає прямий вплив на швидкість корозійного процесу [6], або змінює структуру подвійного електричного шару, внаслідок чого відбувається суттєва зміна коефіцієнту пропорційності між дійсною швидкістю корозії та вимірним значенням поляризаційного опору.



A



B

Рис. 4. Вплив природи розчину на поляризаційний опір корозії сплаву Д16Т (А) і Д1Т (В): 1 – карбонізований K_2CO_3 до рН 8.5; 2 – 0.5 М Na_2SO_4 ; 3 – 0.5 М $NaCl$; 4 – K_2CO_3 рН 11.3

Таким чином, за одержаними результатами можна стверджувати, що метод поляризаційного опору є придатним для визначення поляризаційного опору на сплавах алюмінію з результатами, що адекватно відповідають корозійному процесу.

3. Висновки

Корозійна поведінка алюмінієвих сплавів Д16Т і Д1Т у водних розчинах є досить близькою й адекватно відображається методом поляризаційного опору. Додаткового дослідження вимагає зміна поляризаційного опору при розведенні електроліту корозійного середовища, що сприятиме подальшій оцінці адекватності обраного методу в умовах атмосферної корозії у тонких плівках електроліту. Також необхідно детально дослідити неочікуване збільшення поляризаційного опору в слаболужних гідрокарбонатних розчинах. Це надзвичайно важливо для оцінки адекватності вимірювань дійсної швидкості атмосферної корозії у присутності вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння, що характерно для умов насичення вуглекислим газом тонких плівок електроліту на поверхні силових конструкцій, розміщених поряд або за двигунами літальних апаратів.

Література

- [1] V. Samoylenko, D. Kochkin, O. Zubov, Nauchniy vesnik MGTU GA [Bulletin of MSTU CA] 217 (2015) 63-67.
- [2] M. Buderath, J. McFeat, H. Azzam, Structural Health Monitoring 6(13) (2014) 581-590.
- [3] V. Agarwal, Sensors & Transducers 221(3) (2018) 1-8.
- [4] W.D. Ganther, D.A. Paterson, C. Lewis and at., Procedia Engineering 188 (2017) 369-376.
- [5] N. Belousova, Yu. Gerasimenko, R. Redko, I. Vichkan, Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy technologies and resource saving] 2 (2016) 37-43.
- [6] O. Buket, O. Vashchenko, E. Goloversa, International conference of chemistry and chemical technology. Kyiv: NTUU "KPI", 2010, pp. 139.

THE USE OF ACID SOLUTIONS OF THIOUREA IN THE PROCESSES OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SURFACE TREATMENT OF SILVER AND ITS ALLOY 925°

Smirnova O., Pilipenko A., Osypa B., Morchenko Ye.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,

Kyrychova Str. 2, 61002

The process of chemical cleaning of the surface of silver and its alloy 925° in a solution based on thiourea, sulfamic acid and surfactants is investigated. The composition of the solution and the conditions for its use are proposed. The product does not contain toxic and aggressive components and provides high quality cleaning of the tarnished surface to a shine.

For electrochemical polishing of silver and its alloy 925°, electrolytes based on thiourea, citric acid and ethylene glycol are proposed. The use of low concentrations of components and stationary electrolysis at low operating temperatures and current densities ensures high quality of silver surface treatment, minimal loss of precious metal, ease of technology implementation, high energy efficiency and environmental safety of the process.

The expediency of using acid solutions of thiourea in the surface treatment of silver products for the jewellery industry and other types of production is substantiated.

Keywords: silver; thiourea; chemical cleaning; electrochemical polishing; the polarization dependence.

ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛИХ РОЗЧИНІВ ТІОСЕЧОВИНИ В ПРОЦЕСАХ ХІМІЧНОЇ Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ СРІБЛА І ЙОГО СПЛАВУ 925°

Смірнова О. Л., Пилипенко О. І., Осипа Б. В., Морченко Є. В.

Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,

Харків, вул. Кирпичова 2, 61002

Розвиток сучасної ювелірної, електротехнічної й електронної промисловості, виробництво конкурентоспроможних на світовому ринку виробів висуває

високі вимоги щодо якості поверхні благородних металів, у тому числі срібла і його сплавів, та до застосування нових екологічно чистих розчинів, які призначені для захисно-декоративної обробки поверхні.

Відомо, що вироби зі срібла і його сплавів під впливом повітря тьмяніють і змінюють свій зовнішній вигляд, а це призводить до втрати декоративних і функціональних властивостей. Якщо срібні вироби за технологією покривають золотом чи родієм, їх поверхня повинна бути ідеально підготовлена, а саме 1) бути вільною від оксидних і сульфідних плівок, що обумовлюють потемніння срібла і створення перехідного опору; 2) не мати раковин, вм'ятин, шорсткості, гострих кромek, слідів роботи інструменту, рисок і подряпин.

Процес хімічного очищення поверхні благородних металів, до яких відноситься срібло, має переваги в порівнянні з іншими відомими способами – механічної обробки, ультразвукової обробки та ін. через свою економічність, універсальність, малі втрати металів і, в деяких випадках, через поліпшення властивостей поверхневих шарів оброблюваних виробів. Однак, багатьом із засобів для чищення срібла властиві певні суттєві недоліки (присутність у розчинах вільних ціанідів, аміаку, агресивних кислот, абразивних часток), які є токсичними, малоефективними або шкодять поверхні.

Для отримання гладких і блискучих поверхонь для багатьох металів застосовується електрохімічне полірування. На жаль такий процес, незважаючи на його високу ефективність, має низку істотних недоліків:

- в якості електролітів використовуються розчини ціанідів або розчини концентрованих кислот з добавками шкідливих і токсичних речовин, що призводить до значних витрат на спеціальну вентиляцію та утилізацію відходів;
- складність коригування розчинів і їх регенерації;
- складність застосування умов нестационарного електролізу (реверс електричного струму, імпульсний електроліз).

Перспективним напрямком для розробки нових електролітів електрохімічного полірування срібла і його сплавів є використання нетоксичних і неагресивних розчинів, добавок поверхнево-активних речовин (ПАР), удосконалення умов проведення процесу. Але це можливо тільки при вивченні кінетики і механізму процесу та шляхів його оптимізації.

Мета роботи – дослідити процес хімічного очищення й електрохімічного полірування поверхні срібла і його сплаву 925° в кислих розчинах тіосечовини з добавками ПАР, а також обґрунтувати обрані склади розчинів і умови проведення технологічних процесів.

1. Методика проведення експерименту

Для приготування розчинів використовували хімічно чисті реагенти і дистильовану воду. В якості робочих зразків застосовували пластинчасті електроди, виготовлені зі срібла марки Ср 999,9° та марки Ср 925° з робочими поверхнями 1 і 5 см². Вилучення дорогоцінного металу з відпрацьованих розчинів здійснювали методом електролітичного осадження срібла на катоді або методом контактного осадження срібла цинковим порошком.

Поляризаційні виміри при дослідженні анодних процесів здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПИ 50-1.1 та електрохімічної комірки типу ЯСЭ-2. Допоміжний електрод – платина, електрод порівняння – хлорид-срібний. Стаціонарний електроліз проводили із застосуванням стабілізованого джерела електричного струму Б5-46. Гравіметричні виміри виконували за допомогою аналітичних ваг ВЛП-200 і CERTUS BALANCE CBA. Морфологію поверхні електроду досліджували за допомогою пристрою ПМТ-3.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Деякі засоби для хімічного очищення срібла містять у своєму складі тіосечовину, яка сприяє ефективному видаленню сульфідних плівок із поверхні срібла [1]. Але дії однієї тіосечовини недостатньо для повного й ефективного очищення поверхні потьмянілих срібних виробів. Тому у водний розчин

тіосечовини, що досліджувався, додатково вводили сульфамінову кислоту, етиловий спирт і гліцерин у співвідношенні компонентів, поданому в [2].

Всі компоненти даного розчину мають певні функції. Тіосечовина сприяє розчиненню поверхневого оксиду і сульфідів срібла за рахунок утворення комплексних сполук. Сульфамінова кислота полегшує руйнування важкорозчинних комплексів срібла, є емульгатором та підтримує кислий рівень рН, що забезпечує стабільність засобу. Етиловий спирт виконує функцію органічного розчинника і сприяє блиску очищеної поверхні. Гліцерин додається для зниження адгезії плівки з продуктів розчинення до поверхні срібла.

При очищенні срібних виробів у кислому тіосечовинно-сульфаматному розчині на їх поверхні перебігають наступні реакції:



Час очищення виробів залежить від ступеню забруднення поверхні, але, як правило, не перевищує 5 хвилин. Результати процесу показано на рис. 1.



Рис. 1. Вигляд ювелірного виробу до чищення (зліва) і після чищення (справа)

Застосування даного засобу дозволяє підвищити якість і товарний вигляд виробів зі срібла і його сплавів при повній безпеці для оточуючого середовища. Засіб не містить абразивних матеріалів, а отже не дряпає поверхню срібла, є універсальним і простим в експлуатації, доступним і недорогим для його промислового виробництва. Засіб можна застосовувати в побуті, в ювелірній практиці, в антикварних магазинах, у сховищах музеїв при реставрації виробів із срібла, що мають художню та історичну цінність.

Дослідження кінетики анодних реакцій на сріблі в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах проводилося в роботах [3–5]. На підставі отриманих кінетичних даних проведено розробку і оптимізацію процесу полірування срібла, згідно з поставленою науково-дослідною задачею, і запропоновано електроліт, який містить у своєму складі тіосечовину, лимонну кислоту і етиленгліколь у співвідношенні компонентів, поданому в [6].

Анодне розчинення срібла відбувається в умовах часткової пасивації його поверхні, що обумовлено формуванням в'язкої оксидно-сольової плівки, яка утворюється при взаємодії іонів розчиненого металу з молекулами тіосечовини та цитрат-аніонами. Графоаналітичною обробкою поляризаційних потенціодинамічних залежностей, отриманих для срібла в кислих тіосечовинно-цитратних розчинах, встановлено, що реакція анодного розчинення металу перебігає переважно з дифузійним контролем.

Склад електроліту полірування строго обґрунтований. Тіосечовина є лігандом і утворює з іонами срібла стійкі комплексні сполуки типу $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$ ($K_i = 2,1 \cdot 10^{-15,06}$). Лимонна кислота сприяє стабільності електроліту та інтенсифікації анодного процесу. Етиленгліколь є поверхнево-активною речовиною, що створює на поверхні срібла в'язкий адсорбційний шар. За рахунок цього якість полірування поліпшується, а зчеплення оксидно-сольової плівки з рельєфом поверхні срібла послаблюється, і продукти процесу полірування легко видаляються шляхом промивання у проточній воді.

Процес обробки є ефективним у стаціонарному режимі при температурі розчину 18–25 °С й анодній густині струму 0,15–0,25 А/дм². Втрати металу при розчиненні срібла становлять 10–15 мг/хв з 1 дм² оброблюваної поверхні. У результаті процесу електрохімічного полірування виробів відбувається розчинення виступів мікрорельєфу і згладжування поверхні срібла, зменшення величини шорсткості до утворення дзеркального блиску.

Оскільки в результаті полірування в розчині електроліту з часом накопичується срібло, доцільно паралельно з анодним процесом проводити відновлення металу на катоді у вигляді компактного осаду. Тому в якості катодного матеріалу краще застосовувати срібло марки Ag 999,9°.

Ювелірний сплав срібла 925° містить наступні компоненти: Ag (92,5 %), Cu (6,5 %), Zn (1 %). Тому при дослідженні процесу полірування такого сплаву слід враховувати анодну поведінку не тільки срібла, а й і міді, тобто дані метали повинні розчинятися при однакових граничних густинах струму.

Аналіз анодних поляризаційних залежностей (рис. 2), отриманих на сріблі і міді в розчинах із різними концентраціями тіосечовини і лимонної кислоти, показав, що таким вимогам відповідає електроліт, в якому молярне співвідношення концентрацій $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ відповідно складає 2,5 : 1. Напроти, в електроліті з молярним співвідношенням 1 : 1 (для цих самих компонентів розчину) граничні густини струму суттєво різняться між собою, що робить процес полірування сплаву срібла 925°, на відміну від чистого срібла, неефективним.

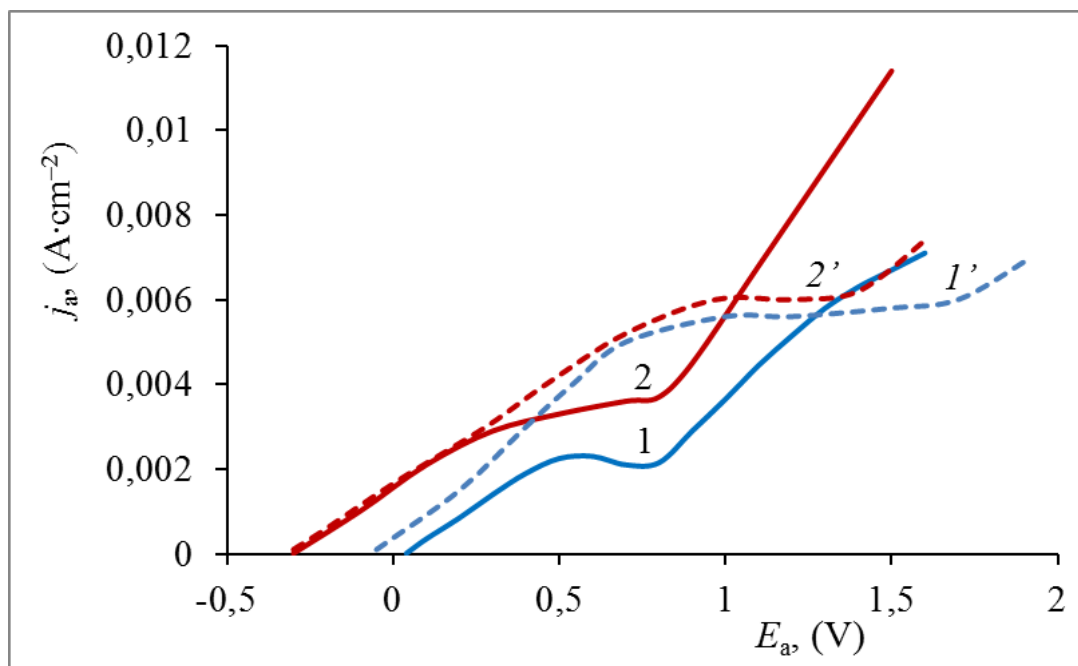


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності, зняті при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $v_s = 1 \cdot 10^{-2}\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$:
 $1 - \text{Ag}$, $2 - \text{Cu}$, $0,1\text{ M CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$;
 $1' - \text{Ag}$, $2' - \text{Cu}$, $0,25\text{ M CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Результати експерименту при дослідженні електрохімічного полірування сплаву срібла 925° у стаціонарному режимі електролізу подано у табл. 1.

Таблиця 1. Параметри електрохімічного полірування сплаву срібла 925° у розчині $0,25\text{ M CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Режим	I , А	U , В	S , см ²	τ , хв	ВС _а , %	Питомі втрати металу $\Delta m_{\text{пит}}$, мг/(дм ² · хв)
“Струм”	0,017		5	10	100	24
“Струм”	0,018				79	16
“Напруга”		2,3				15
“Напруга”		2,4				15

Таким чином, застосування для електрохімічного полірування срібла малоконцентрованого електроліту на основі органічних речовин, проведення стаціонарного електролізу при невисоких температурах і густинах струму забезпечує гарну якість обробки поверхні, мінімальні втрати дорогоцінного металу, простоту реалізації, енергоефективність і екологічну безпеку процесу.

3. Висновки

Показано доцільність застосування кислих розчинів тіосечовини для технологій захисно-декоративної обробки срібних виробів, а саме – для процесів хімічного чищення та електрохімічного полірування поверхні.

Встановлено, що розчини тіосечовини є стабільними у присутності сульфамінової або лимонної кислоти, а ПАР виконують певні функції і позитивно впливають на якість обробки поверхні срібла і його сплаву 925°.

Результати досліджень пройшли апробацію, що робить їх перспективними для подальшого використання в сучасних технологіях благородних металів.

Література

[1] I. Kh. Khalilov, Gal'vanotekhnika dlya yuvelirov: Prakt. posobiye. – Saratov, 2003.

[2] Patent UA № 135724, МПК C23G 1/02. Zasiб dlya chyshchennya vyrobiv zi sribla i yoho splaviv.

[3] O. L. Smirnova, M. A. Belyak, Visnyk NTU "ХІІ", 35 (2016), 96–101.

[4] O. L. Smirnova, V. I. Yusov, V. S. Shitov, Visnyk NTU "ХІІ", 49 (2017), 72–78.

[5] O. Smirnova, A. Brovin, A. Pilipenko, Yu. Zhelavska, Materials Today: Proceedings, 6 (2019), 141–149.

[6] Patent UA application № u 2019 05 361 (20.05.2019), МПК C25F 3/16, МПК C25F 3/22. Elektrolit dlya elektrokhimichnoho poliruvannya sribla.

RESEARCH INFLUENCE OF THE SOLUTION ON THE ANTI-CORROSION EFFICIENCY OF ABRICOS TOMATO EXTRACT

Vorobyova V.I., Chygyrynets' O.E.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Prosp. Peremohy, 37, Kyiv-03056, Ukraine.

The apricot pomace was introduced as a sustainable corrosion inhibitor with excellent inhibition action for mild steel in sodium chloride solution. The results showed that the extracting solvent significantly altered the inhibition property. The present study shows that the ethanol, propan-2-ol and mixed ethanol/propan-2-ol of apricot pomace extracts can be used as an effective inhibitors for the carbon steel corrosion in 0.5M NaCl solution. Compared with EAPE and E/PAPE, the PAPE is more effective. It is therefore pertinent to conclude that the high inhibition efficiency of propan-2-ol extract in comparison to EAP and E/PAP extracts observed in the present study could be attributed high phytochemical constituents of aldehydes and terpene alcohols. The electrochemical technique of cycling voltamperometry was used to investigate the reducing ability of the extract.

Keywords: «green» inhibitor, cycling voltamperometry; extract.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЧИННИКА НА ПРОТИКОРОЗІЙНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ЕКСТРАКТУ ЖМИХА АБРИКОСУ

Воробйова В.І., Чигиринец О.Е.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр-т. Перемоги 37, 03056

Одним з найважливіших напрямків сучасного розвитку галузі хімічного опору матеріалів та захисту металів від корозії є впровадження «зелених» технологій [1-4]. «Зелені» технології у протикорозійному захисті - це сучасний приклад ефективності міждисциплінарного підходу, що використовується для вирішення комплексних завдань та об'єднує принципи енерго та

ресурсозбереження, екологію та економіку, і, звичайно, ґрунтуються на сучасних досягненнях науки і техніки.

Інгібітори корозії залишаються одним з технологічних та ефективних методів протикорозійного захисту. На сьогоднішній день пріоритетним напрямком досліджень у Світі є використання «зелених»/фітохімічних сполук з відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини та одержання засобів протикорозійного захисту на їх основі. Більш того, на сьогоднішній день в Україні відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, на державному та регіональному рівні підтримуються наукові дослідження з питань системного підходу до поводження з агропромисловими відходами [10]. У зв'язку з цим, актуальним питанням є розробка «зелених» засобів протикорозійного або переробки рослинної сировини.

Наступною проблемою є селективність протикорозійної дії традиційних інгібіторів корозії у певному корозійному середовищі (нейтральному, кислому, лужному або в умовах атмосферної корозії), що обумовлено найчастіше підбором (синтезом) сполук та/або суміші не більше двох, трьох компонентів складу з урахуванням особливостей механізму корозійної дії у агресивному середовищі. В той же час, відходи харчової/рослинної промисловості є джерелом суміші органічних сполук різних класів (поліфенольні сполуки, альдегіди, кетони, монотерпенові сполуки та інші), що при цілеспрямованому доборі розчинника/системи розчинників може забезпечити мультифункціональність протикорозійного захисту у різних корозивних середовищах. Останнім часом посилена увага науковців у векторі “зелених” інгібіторів та акцентована на оцінці поліфункціональної дії інгібітору, що знаходить своє відображення у наукових публікаціях [1, 11-14].

В свою чергу, авторами досліджено перспективність валоризації відходів плодово-ягідної промисловості - жмиха абрикосу, для розробки засобів протикорозійного захисту. Попередньо вивчений компонентний склад екстракту жмиху абрикосу (ЕЖА) [15] та показано, що він має високу

ефективність протикорозійної дії. Методом газової хромато-мас-спектрометрії встановлено, що в його складі серед основних сполук домінують альдегіди ((Z)-2-гептеналь, 2-фенілацетальдегід), кетони, терпенові спирти (ліналоол, 4-терпеніол), монотерпенові феноли (тимол, карвакрол) та естери. Досліджено також інгібуючу дію ізопропанольного екстракту жмиха абрикосу як леткого інгібітору атмосферної корозії сталі [16].

Необхідно відмітити, що ключовим аспектом у досягненні значного протикорозійного ефекту, при використанні рослинних екстрактів, є тип обраного розчинника для вилучення «зелених» органічних сполук. До найбільш часто вживаних типів розчинників відносяться такі, як етанол, ізопропанол, вода, та комбінації їх сумішей. Диференційність фізико-хімічних властивостей (полярність та ін.) при використанні суміші розчинників обумовлює вилучення більш повного спектру різних класів органічних сполук, що в подальшому сприяє досягненню більш високої інгібуючої ефективності.

Тому метою роботи, було дослідження впливу розчинника, що обрано для екстрагування рослинної сировини – жмиха абрикосу, на протикорозійну ефективність у нейтральному водному середовищі.

1. Методика дослідження

Екстракти жмиха абрикосу готували шляхом екстрагування подрібненої сировини в апараті Сокслета різними типами розчинника ізопропіловим спиртом (ІЕЖА), етиловим спиртом (ЕЕЖА) та їх сумішшю (w:w=1:1) (І/ЕЕЖА).

Компонентний склад рослинних екстрактів досліджували на хромато – мас - спектрометрі FINIGANFOCUS з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Умови хроматографування такі: капілярна кварцова колонка HP-5MS з діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м, товщина плівки фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Режим Split з діленням потоку 1:10. Температура інжектора 250°C, температура інтерфейсу MSD – 280 °C, температура термостату хроматографа програмована: початкова температура – 50 °C з утриманням 0,5 хв., далі зі швидкістю 25 °C/хв до 125 °C;

далі зі швидкістю 10 °С/хв до 255 °С; далі зі швидкістю 25 °С/хв до 300 °С з утриманням протягом 10 хв.

В роботі проведені дослідження на сталі Ст3 (ДСТУ 2651:2005). Перед дослідженням зразки Ст3 (розміром 50×20×1,5 мм) [18] зачищали наждачним папером різної зернистості, знежирювали, висушували в потоці теплого повітря та витримували в ексикаторі протягом 1 доби, після чого зважували. Протикорозійну ефективність ЕЖА в корозивному водному середовищі оцінювали масометричним методом. Масометричні (гравіметричні) дослідження проводилися за ГОСТ 9.502-82. Корозивним середовищем слугував водний розчин 0,5 М NaCl. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії екстракт жмиха абрикосу з різною концентрацією. Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи ступінь захисту від корозії (ІЕ, %) [1-14].

Вольтамперометричні дослідження виконували, застосовуючи потенціостат ІР-Pro з програмним забезпеченням за триелектродною схемою. Робочим був електрод – скловуглецевий (glassy carbon), запресований у фторопласт із площею робочої поверхні 0,0228 cm², електродом порівняння – насичений хлоридсрібний, як допоміжний електрод (катод) – платиновий.

2. Результати та їх обговорення

2.1 Дослідження компонентного складу екстрактів жмиха абрикосу

Згідно з отриманими даними хромато-мас-спектрального аналізу в складі екстрактів абрикосу у в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 38 сполук, присутніх в кількості більше 0,1% (табл. 1.). Екстракт, отриманий етанолом, містить превалюючу кількість фенольних сполук і флавоноїді. Переважаючими складовими компонентами екстракту пропан-2-олу є терпенові спирти, альдегіди та насичені та ненасичені жирні кислоти.

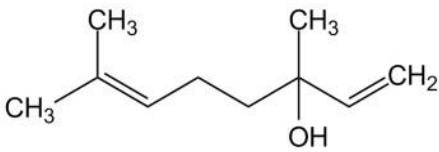
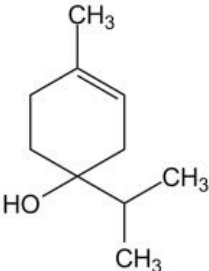
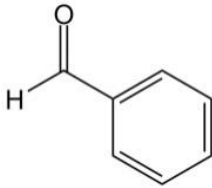
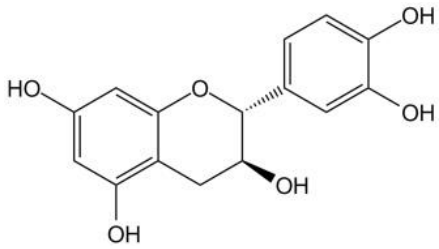
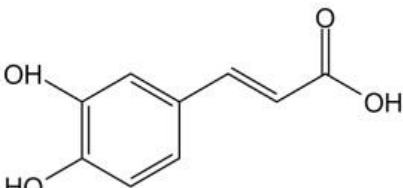
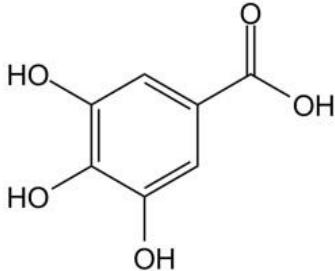
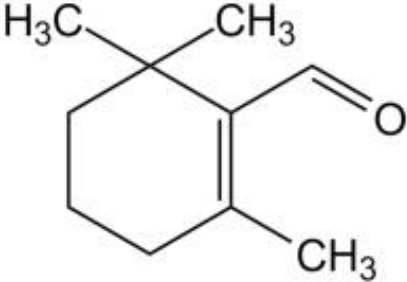
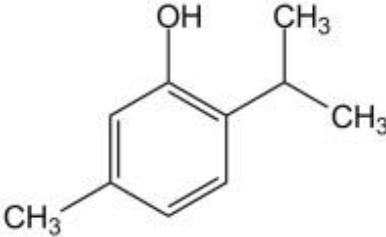
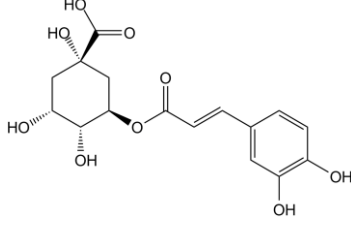
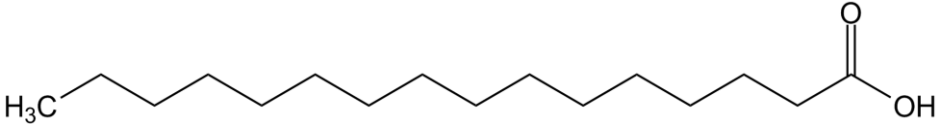
Екстракт пропан-2-ол жмиха абрикосу містить 38 окремих компонентів, що містять підвищений вміст терпенових спиртів (тимол), які становлять понад 18% від загальної кількості ідентифікованих речовин в абрикосовому жомі.

Таблиця 1. Компонентний склад екстрактів жмиха абрикосу

Час утримання, хв	Назва сполуки	Кількісне співвідношення, %		
		ЕЕЖА	ІЕЖА	Е/ІЕЖА
4,04	гексанол	-	2,67	0,34
5,34	(Z)-3-гексенол	0,8	0,76	-
6,81	3,4,5-триоксибензойна кислота (Галова кислота)	4,19	-	2,16
7,23	2-гексанон	1,05	1,03	0,94
7,69	Маноза	0,24	-	-
8,01	3-гексанон	1,72	0,54	0,53
9,58	гексаналь	1,28	1,32	0,79
10,06	бензальдегід	3,18	0,94	1,92
11,96	гептаналь	0,64	2,18	1,02
12,71	2-фенілацетаальдегід	1,73	3,29	3,06
14,01	(E)-2-гексил ацетат	1,06	2,78	0,53
14,12	хлорогенова кислота	3,82	-	2,14
14,37	5-бутилоксолан-2-один (γ-окталактон)	0,71	2,03	1,98
14,40	2-ізопропіл-5-метилфенол (Тимол)	5,21	2,56	4,45
14,41	карвакрол	3,62	1,89	3,18
14,43	ізорборнеол	0,43	1,03	1,59
14,92	β-циклоцитраль	3,24	5,17	4,27
15,03	фруктоза	0,27	-	0,16
15,42	(2E,4E)-дека-2,4-дієналь	-	3,65	2,81
15,74	Кофеїнова кислота	2,71	-	2,02
15,86	(Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (нерол)	3,09	3,02	3,04
16,74	(9Z,12Z)-октадека-9,12-дієнова кислота	1,94	0,63	2,04
16,98	(2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4,5,6-пентагідроксигексанол	0,98	-	0,77
17,06	(2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол)	3,49	8,54	4,52
17,29	Лінолева кислота	3,29	4,38	4,34
18,24	Пальмітинова кислота)	2,61	5,49	4,98
18,32	3,7-диметилокта-1,6-дієн-3-ол (ліналоол)	3,32	3,06	2,71
18,94	1-тетрадеканова кислота	3,29	-	4,35
19,60	октадеканова кислота	5,71	7,1	6,74
19,62	(9Z)-октадек-9-єновакислота	4,01	6,29	5,98
20,67	(7aR)-5,6,7,7a-тетрагідро-4,4,7a-тетраметил-2(4H)-бензафуранон	2,04	2,05	2,18
20,91	5-пентил-5-пентанолід (δ-декаланон)	-	2,87	1,91
21,09	(Z)-3-гексил бутаноат	2,91	1,77	1,24
21,23	(9Z)-гексадек-9-єнова кислота	-	-	0,56
22,18	(α-копаєн)	3,09	4,02	4,53
23,07	Кварцетин	7,1	-	6,8
23,08	4-терпінеол	6,24	4,98	5,54
23,54	α-терпінеол	6,61	5,98	5,82
23,82	(3E)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-1-єн-1-ил)бут-3-єн-2-он	0,47	1,97	2,24
24,16	Катехін	2,94	-	2,01
24,48	n-кумарова кислота	1,94	-	1,18
26,32	дигідро-5-октил-2(3H)-фуранон	0,65	0,54	3,91
26,79	3,7,11-триметил-1,6,10-додекатрієн-3-ол (неролідол)	2,52	8,54	4,3
27,21	фарнезол	-	1,38	0,69
28,44	3,3', 4', 5,7 - пентагідроксифлавоон (ізокверцетин)	1,74	-	1,57
29,51	стигмастерин	0,43	-	0,33
30,08	арахінова кислота	0,39	-	0,25
30,92	β-ситостерол	2,13	-	1,01

Екстракт, отриманий сумішами цих розчинників, містить різний вміст багатьох класів хімічних сполук, таких як фенольні сполуки, флаваноїди, терпенові спирти, альдегіди та насичені та ненасичені жирні кислоти. Структурні формули основних компонентів ЕЖА, що екстраговані з сировини, досліджено у роботах [15-16] та представлені в табл. 2.

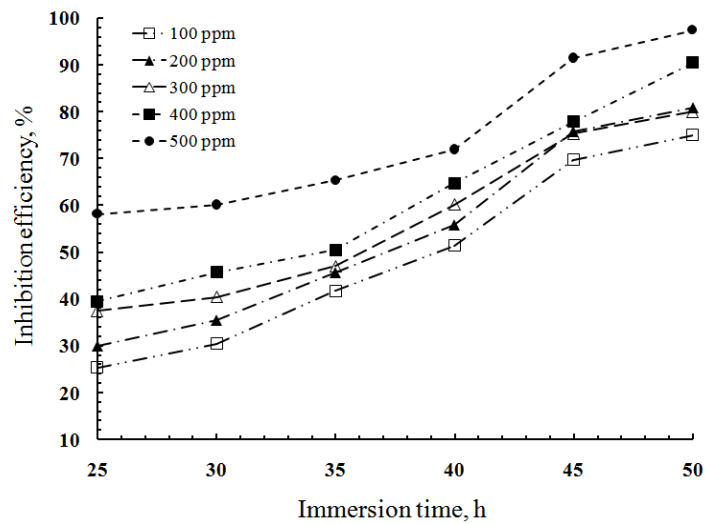
Таблиця 2. Структурні формули основних сполук екстракту жмиха абрикосу

		
Ліналоол	4-терпеніол	Бензальдегід
		
Катехін	Кавова кислота	Галова кислота
		
β-циклочитраль	тимол	Хлорогенова кислота
		
Пальмітинова кислота		

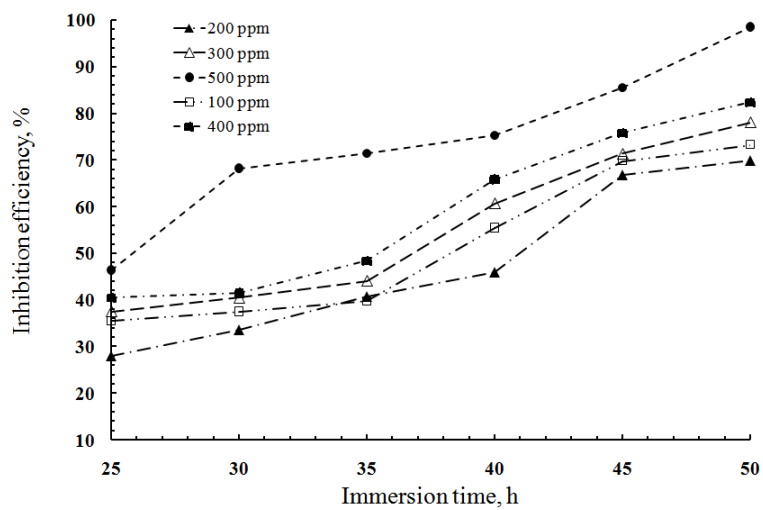
Прискорені корозійні випробування засвідчили, що ЕЖА в незалежності від типу обраного розчинника захищає сталь від корозії у нейтральному водному середовищі (рис. 1). Ефективність інгібування віріюється в залежності від типу

розчинника, що обрано для екстракції. Ступінь захисту сталі залежить, як від тривалості корозійних випробувань, так і від концентрації ЕЖА, та знаходиться в межах 25,8...94,6%, що дає можливість рекомендувати його для захисту сталі в цих умовах. Аналіз науково-технічної літератури та результати досліджень авторів вказують, що залежність захисної дії “зелених” інгібіторів в часі може мати як пролонгований характер [5 - 7, 21, 17], так і екстремальний [8, 9, 16, 18]. Узагальнюючи результати гравіметричних досліджень (залежність між ефективністю інгібування і часом витримки сталі), протикорозійна ефективність для досліджуваних екстрактів має пролонгований характер та зменшується у напрямку ІЕЖА > етиловим > ЕЕЖА > І/ЕЕЖА. Максимальний протикорозійний ефект спостерігається після 40 годин. Ступінь захисту ЕЖА сталі 3 у корозивному середовищі в перші 15 годин випробувань невисокий і становить близько 35-40%. Збільшення часу експозиції до 48-50 годин знижує швидкість корозії сталі 3 в інгібованому середовищі, при цьому ступінь захисту сягає 90% при концентрації 400 ppm для всіх досліджуваних екстрактів. Тому процес формування захисного шару можна умовно поділити на два етапи, першим з яких є процес адсорбції (1-30 годин), а другим (впродовж 40-48 год.) – поступове ущільнення адсорбційної плівки органічних сполук в результаті вірогідного процесу хімічного перетворення (модифікації). Оскільки з підвищенням концентрації інгібітору протикорозійна ефективність у нейтральному водному середовищі суттєво не збільшується, тому для подальших досліджень використана найбільш ефективна концентрація екстракта – 400 ppm.

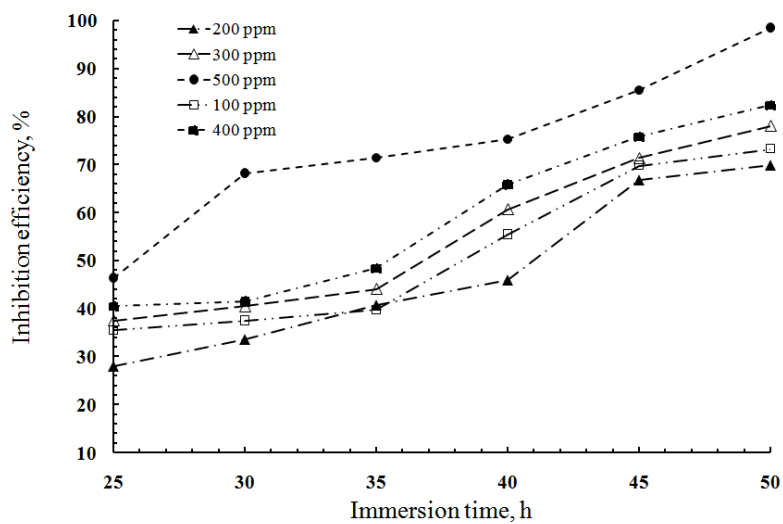
Подібну закономірність протикорозійної дії автори спостерігали і при використанні інших екстрактів, таких як екстракту жмиха шроту ріпаку як інгібітору сталі у водогінній воді [18], екстрактів жмиха та гребнів виноградів [7, 22], жмиха абрикосу та їх основних компонентів як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі при нанесенні із газопарової фази [16].



a



b



c

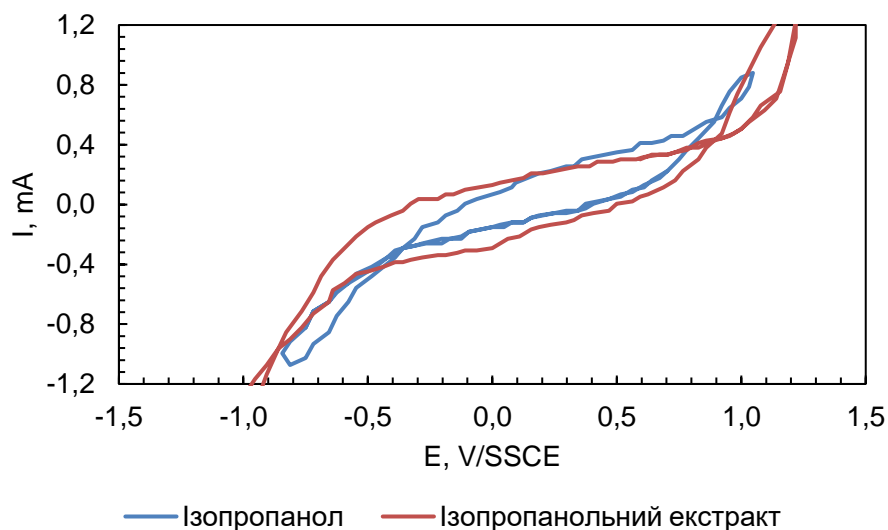
Рис. 1. Залежність між ефективністю інгібування і часом витримки сталі в 0,5 М розчин NaCl з концентрацією ЕЖА 200- 400 ppm: а - ІЕЖА, б - ЕЕЖА та в -І/ЕЕЖА

З аналізу наукової літератури, в якій досліджується подібна проблематика, а саме вплив розчинника а ефективність інгібуючої дії при екстракції рослинної сировини, свідчать, що доцільним є дослідження окисно-відновлених характеристик екстрактів, що можуть бути визначені різними методами (дослідження антиоксидантних та відновлювальних властивостей та ін.)[19-25]. Для цього можна використовувати різні методи та методики, однак найбільш простим та ефективним є використання електрохімічних методів. Тому в роботі, і з метою порівняльного дослідження окисно-відновлених характеристик екстрактів жмиха абрикосу та подальшому більш детальному вивченні механізму їх дії у корозивному середовищі, зняті циклічні вольтамперограми (ЦВА) на скловуглецевому електроді (рис 2).

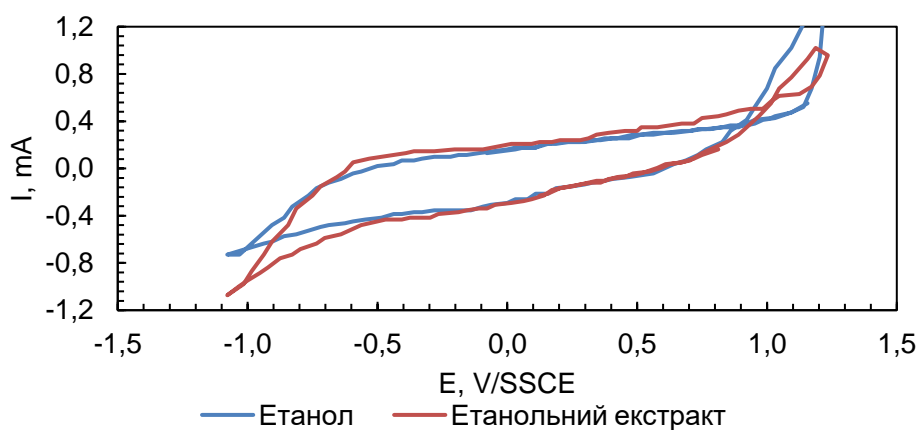
Циклічні вольтамперограми не показали чітких прямих та зворотніх піків, а лише дала плече і монотонно зростаючий пік (рис.2). Верхній скан являє собою окислення сполук, що містяться в екстрактах, утворючі позитивний (анодний) струм при певному потенціалі електрода.

Аналіз отриманих даних свідчить, що серед роглянутих екстрактів, циклічна вольтамперограма для I/ЕЕЖА знаходиться в діапазоні більш негативних потенціалів, що характеризує його більш високі антиоксидантні властивості. Слід зазначити, що в широкому переліку наукових робіт, спостерігається, корелятивна залежність підвищення інгібуючої ефективності зі збільшенням антиоксидантної здатності рослинних екстрактів.

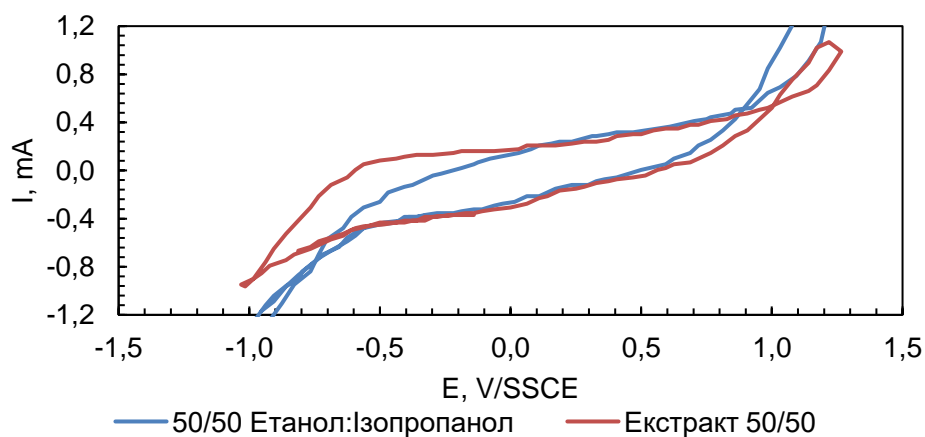
При зворотному скануванні негативний (катодний) пік не утворюється, це вказує на те, що окислена форма сполук, що містяться в екстракті, не може бути відновлена до початкової форми. З аналізу отриманих експериментальних даних, можна зробити висновок, що досліджуваний рослинний екстракт має чітко виражені окисно- відновні властивості.



а



б



в

Рис. 2. Циклічні вольтамперограми для ІЕЖА (а), ЕЕЖА (б) та І/ЕЕЖА (в) у розчині NaCl на склографітовому електроді за швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с.

3. Висновки

Розглянуті екстракти жмиха абрикосу забезпечують високий рівень протикорозійного захисту сталі у нейтральному водному середовищі на рівні 94 %. Встановлено, що ефективність захисту сталі 3 екстрактом жмиха абрикосу зростає зі збільшенням концентрації та часу експозиції. Протикорозійна ефективність для досліджуваних екстрактів має пролонгований характер та зменшується у напрямку ІЕЖА > етиловим > ЕЕЖА > І/ЕЕЖА. Дослідження окисно-відновлювальної характеристики рослинних екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих, свідчить, що всі розглянуті екстракти мають антиоксидантну здатність, та можуть бути використані для протикорозійного захисту.

4. Література

- [1] Alibakhshi, E., Ramezanzadeh M., Haddadi, S.A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M. (2019). *Journal of Cleaner Production*, 210, 660.
- [2] Vasylyev, G., Vorobiova, V. (2019). *Materials today. Prosseding*. 6 (2), 78.
- [3] Nasr K., Fedel M., Essalah K., Deflorian F., Souissi N. (2018). *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65, 3, 292.
- [4] Javadian, S., Yousefi, A. and Neshati, J. (2013). *Applied Surface Science*, 285, 674.
- [5] Durainatarajan P., Prabakaran, M. Ramesha, S., Periasamy, V. (2018). *Materials today: Proceedings*, 5, 8, 3, 16226
- [6] Fredy K., Kartika A.M. (2015). *Progress in Organic Coatings*, 88, 256.
- [7] Kamil Othman, N., Yahya, S., Che Ismail, M. (2019). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 299.
- [8] Vorobyova V., Chygyrynets O., Skiba M. (2018). *J. Chem. Technol. Metall.*, 53, 2, 336.
- [9] Javadiana, S., Darbasizadeh, B., Yousefi, A., Ektefa, F., Dalir, N., Kakemam, J. (2017). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 344.
- [10] Banerjee, J., Singh, R., Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., Patti, A. F., & Arora, A., (2017). *Food Chemistry*, 225, 10.
- [11] Dotaniya, M. L., Datta, S. C., Biswas, D. R., Dotaniya, C. K., Meena, B. L., Rajendiran, S., at ell. (2016). *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 5 (3), 185.
- [12] Vorobyova, V., Skiba, M. (2019). *Chemistry journal of Moldova*, 14, (1), 77.
- [13] Vorobyova V., Shakun, A., Chygyrynets', O. Skiba, M. (2019). *Chem. Chem. Technol.*, 13, 3, 391.

- [14] Sepahpour, S., Selamat, J., Abdul Manap, M., Khatib, A., & Abdull Razis, A. (2018). *Molecules*, 23 (2), 402.
- [15] Vorobyova, V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Kurmakova, I. (2017). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 6, 4, 485.
- [18] Vorobyova V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Zhuk, T., Kurmakova, I., Bondar, O. (2018). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2, 185.
- [16] Vorobyova, V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Trus I., Frolenkova, S. (2018). *Chem. Chem. Technol.*, 12, 3, 410.
- [17] Vorobyova, V., Skiba, M. and Chygyrynets', O. (2019). *Pigment & Resin Technology*, 48, 2, 137.
- [18] DIN 17100, (2014). St37-2 Kohlenstoff - und niedriglegierten hochfeste Stahlplatte. Deutsche Edelstahlwerke GmbH
- [19] Vorobyova, V.I., Skiba, M.I., Shakun, A.S. and Nahirniak, S.V. (2019). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 8, 2, 150.
- [20] Gunenc, A., HadiNezhad, M., Farah, I., Hashem, A., & Hosseinian, F. (2015). *Journal of Functional Foods*, 12, 109.
- [21] Johnsen, L.G., Skou, P.B., Khakimov, B., & Bro, R. (2017). *Journal of Chromatography. A*, 1503, 57.
- [22] Wagner C., Sefkow M., Kopka J. (2003). *Phytochemistry*, 62, 887.
- [23] Saeed, M. R., Shabbir, Khan M. (2012). *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 12 (1).
- [24] Prieto, Pineda M., Aguilar, M. (1999). *Analytical Biochemistry*, 269, (2), 337.
- [25] Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J. M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A.M. (2007). *Review of Scientific Instruments*, 78, 013705.

EFFECT OF HEAT TREATMENT AND COMPOSITION OF ARTIFICIAL SEA WATER ON THE LOCAL CORROSION OF 316L AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Bykhinyk O., Pilipenko A.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The effect of heat treatment and the composition of artificial sea water on local and local corrosion of steel is investigated. It is shown that heat treatment ambiguously affects the structure of alloy steel. Investigations of thin sections made it possible to establish the presence of groove, twin, and stepped metal structures in the samples. It was established that the introduction of sodium hydroxide into artificial seawater causes a decrease in the tendency of steel to local and local corrosion. The introduction of $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in the composition of water causes the disappearance of pitting corrosion.

Keywords: austenitic stainless steel; sodium hydroxide; passivation; anodic polarization.

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ І СКЛАДУ ШТУЧНОЇ МОРСЬКОЇ ВОДИ НА ЛОКАЛЬНУ КОРОЗІЮ ТРУБ ЗІ СТАЛІ 08X18H10T

Бухінік О.О., Пилипенко О.І.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний
Інститут», Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Леговані сталі міцно закріпились у промисловості як надійні матеріали для виготовлення відповідальних елементів теплообмінного

обладнання атомних станцій, труб нафтовидобувних свердловин [1–2]. Широке розповсюдження леговані сталі отримали внаслідок здатності до пасивації з утворенням на поверхні металу інертної плівки. Формування пасивної плівки на поверхні легованих сталей забезпечує додавання Cr, Ni, Ti, Mo і Nb. Утворення пасивної плівки на поверхні захищає сталі від корозійного руйнування у окислювальних середовищах [3–5]. Розширення сфери використання легованих сталей, зокрема легованої аустенітної сталі 08X18H10T, вимагає проведення досліджень, направлених на встановлення взаємозв'язку між структурою і корозійною стійкістю металу. Особливо необхідні дослідження локальних типів корозії легованих сталей [6], оскільки таке корозійне руйнування може призвести до катастрофічних наслідків.

Мета роботи – дослідження впливу обробки металу і складу модельних розчинів на можливість протікання місцевих та локальних типів корозії сталі 08X18H10T.

1. Методика експерименту

Дослідження проводили, використовуючи як робочі електроди зразки сталі марки 08X18H10T складу, %: С – 0,08; Cr – 18; Ni – 10; Ti > 1 у вигляді сегментів труб довжиною 100 мм, шириною 30 мм з товщиною стінки 2–3 мм. Підготовка електродів полягала у шліфуванні пелюстковим наждачним кругом, хімічному знежиренні суспензією Na_2CO_3 і промиванні водою.

Установка для дослідження міжкристалітної корозії методами Б і анодного травлення (розчини № 1 і 2) складалася з джерела живлення

HPS3010D і вольтамперметру M2038. Коміркою слугував скляний стакан об'ємом 250 см³ з допоміжним свинцевим катодом.

Поляризаційні вимірювання проводили, використовуючи потенціостат Ellins P-45X з триелектродною схемою включення комірки з робочим і допоміжним електродами з легованої сталі та насиченим хлоридсрібним електродом порівняння типу ЭВЛ-1МЗ. Значення потенціалів на рисунках наведені у шкалі даного електрода порівняння.

Склад розчинів для досліджень наведений у табл. 1.

Таблиця 1. Склад розчинів для досліджень

№	Дослідження	Компоненти і концентрація c , г·дм ⁻³
1	Міжкристалітна корозія	C ₂ H ₂ O ₄ – 10
2	Міжкристалітна корозія	H ₂ SO ₄ – 1010 + C ₆ H ₁₂ N ₄ – 0,05
3	Хронопотенціограми	NaCl – 22; MgCl ₂ – 9,7; Na ₂ SO ₄ – 3,7; CaCl ₂ – 1; KCl – 0,65; NaHCO ₃ – 0,20; H ₃ BO ₃ – 0,023 + NaOH (1, 2, 5, 10 г·дм ⁻³)
4	Хронопотенціограми	NaCl – 5,84

Металографічні дослідження проводили на шліфах, виготовлених шляхом механічного шліфування зразків на шліфувальному столі з використанням наждакового паперу зернистістю 12, 240, 400 та 600. Після шліфування зразки полірували алмазними пастами АСМ 3/2 і АСМ 2/1. Поліровані зразки травили в умовах анодної поляризації у

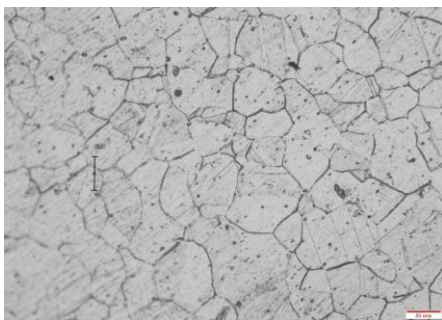
розчині оксалатної кислоти за $j_a = 0,65 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ протягом 1 хв та досліджували на металографічному мікроскопі МИМ-7 при збільшенні 200 разів.

2. Результати досліджень.

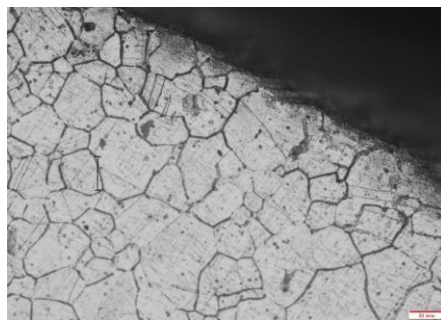
Дослідження міжкристалітної корозії сталі методом травлення проводили у розчинах сульфатної і оксалатної кислот. Після електрохімічного травлення зі зразків сталі, термообробленої у режимі «відпал при температурі 650 °С протягом 1 год – повільне охолодження на повітрі» готували металографічні шліфи. Результати металографічних досліджень показали наступне. Деякі зі зразків сталі виявляють схильність до міжкристалітної корозії. Мікрофотографії шліфів дозволяють виявити появу канавочної структури металу внаслідок вибіркового травлення меж зерен (рис. 1, а). Наявність розгалуженої канавочної структури вказує на переважне накопичення на межі зерна карбідів хрому, яке обумовлює схильність сталі до міжкристалітної корозії. Для більш детальних висновків такі зразки додатково повинні піддатися гравіметричним випробуванням та випробуванням на згинання. Якщо данні зразки не відповідають параметрам згинання, то вони визнаються схильним до міжкристалічної корозії. Інші зразки мають непідтверджену схильність до міжкристалітної корозії, що проявляється як поява двоїстої структури (рис 1, б), що характеризується появою на границі зерен виділень Cr_3C_2 і переходом структури до двофазової. Структура такого типу є проміжною між канавочною та ступінчастою. Такі зміни у структурі зразка можуть свідчити про те, що вироби з цієї сталі

матимуть обмежений строк експлуатації внаслідок пришвидшення процесу збіднення меж зерен хрому.

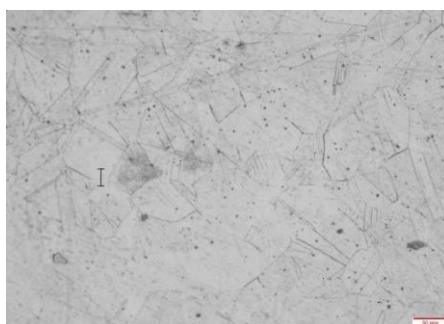
Більшість зразків, які були використанні для дослідження міжкристалітної корозії прискореними методами перевірки, пройшли ці випробування. Їх перевірка під мікроскопом зі збільшенням $\times 200$ підтвердила присутність ступінчастої структури на зразках легованої сталі марки 08X18H10T (рис. 1, в). Ступінчаста структура шліфів свідчить про правильність обраного режиму термообробки зразків, який дозволив зв'язати вільний вуглець з титаном, що виключило випадання карбідів хрому на межах зерен сталі.



a



б



в

Рис. 1. Мікрофотографії шліфів сталі марки 08X18H10T з канавочною (*a*), двоїстою (*б*) і ступінчастою (*в*) структурою

Для визначення схильності сталі до пітингової корозії був використаний метод одержання кривих зарядження при анодній поляризації. Метод дав можливість визначати мінімальне позитивне значення потенціалу, при якому відбувається активація поверхні сталі, а також визначити пасивуючу дію гідроксид-іонів. Для досліджень зразки сталі піддавали дії анодної поляризації, накладаючи на метал струм густиною $2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ та реєструючи зміну потенціалу електрода у часі. Оцінку впливу складу розчину і стійкості пасивного стану проводили шляхом порівняння характеру хронопотенціограм. Дослідження проводили у модельних розчинах – розчині NaCl ($5,84 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) і штучній морській воді. Періодичні коливання потенціалу сталі у розчині хлориду натрію (рис. 2, крива 1) пов'язанні з періодичною активацією і пасивацією сталі, причому мінімуми потенціалу відповідають зародженню нових пітінгів, а максимуми – їх пасивації. Ширина мінімумів характеризує тривалість знаходження пітінгів у активному стані, а ширина максимумів – тривалість знаходження металу у пасивному стані. Нижня межа зміщення потенціалу характеризує здатність сплаву чинити опір активуючій дії хлорид-іонів. Таким чином, частота коливань потенціалу, протяжність мінімумів і максимумів та значення потенціалів у них дозволяють зробити висновки щодо схильності сталі до пітингової корозії. Хронопотенціограма сталі у штучній морській воді показує, що внаслідок високої мінералізації з наявністю значної кількості хлорид-іонів сталь знаходиться у активному стані (рис. 2, крива 2). Утворення пітінгів не відбувається внаслідок того, що потенціал пітингоутворення

на зразках не досягається.

Додавання у модельний розчин гідроксиду натрію різко змінює характер хронопотенціограм (рис. 2, криві 3–5). При вмісті NaOH на рівні $2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (рис. 2, крива 3) сталь перебуває у стані активного розчинення через достатню кількість іонів Cl^- у розчині.

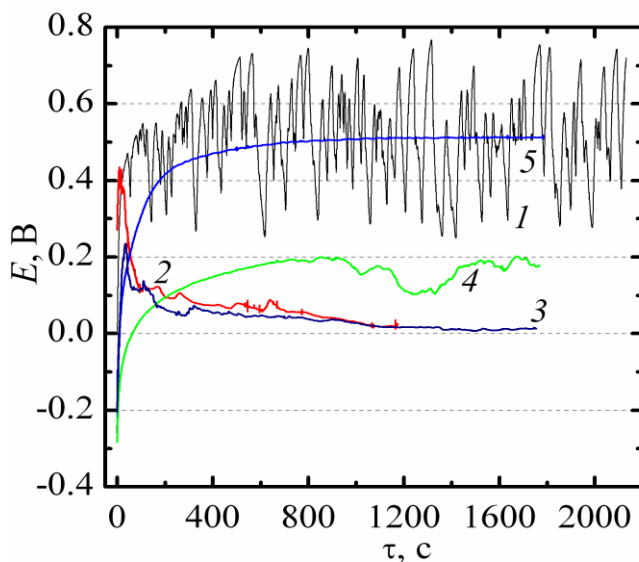


Рис. 2. Хронопотенціограми сталі 08X18Н10Т, одержані у розчині хлориду натрію (1) та штучній морській воді без додавання NaOH (а) та з додаванням NaOH у кількості 2 (б), 5 (в) і $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (г)

При додаванні $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (рис. 2, крива 4) сталь пасивується, однак при подальшій експозиції зразків відбувається їх часткова активація з утворенням пітінгів, на що вказує поява коливань потенціалу, тобто концентрація лугу у розчині на рівні $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaOH не виключає локального руйнування сталі.

Інша ситуація спостерігається при підвищенні вмісту NaOH до $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Одержана хронопотенціограма (рис. 2, крива 5)

характеризується пологим зміщенням потенціалу сталі у бік позитивних значень з відсутністю коливань потенціалу зразків, що вказує на повне виключення пітінгоутворення за цієї концентрації луку у розчині.

Фотографії поверхні сталевих зразків після витримання за густини струму $2 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ дозволяють провести кореляцію з одержаними хронопотенціограмами. Поверхня сталі після експозиції у штучній морській воді (рис. 3, *а*) характеризується наявністю великої кількості корозійних руйнувань у вигляді виразок та пітінгів.

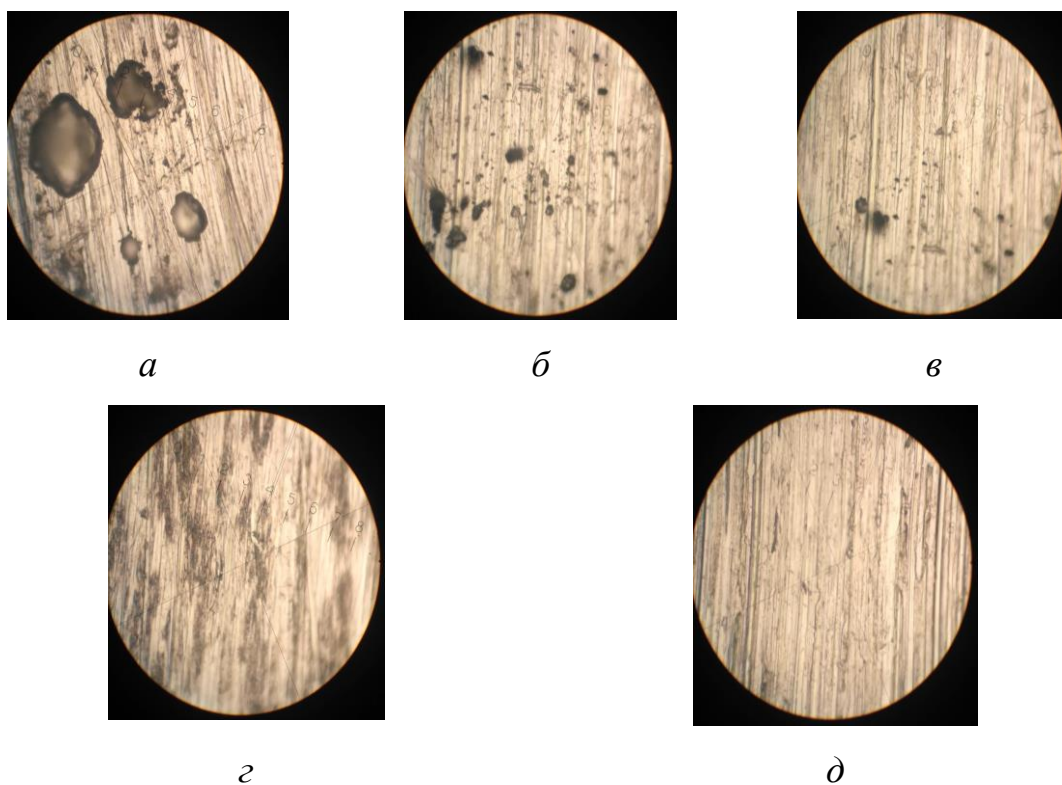


Рис. 3. Фотографії шліфів сталі 08X18H10Т, одержані після витримки за $j_a = 2 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ у штучній морській воді (*а*) та з додаванням NaOH у кількості 1 (*б*), 2 (*в*) 5 (*г*) і 10 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (*д*)

Введення гідроксиду натрію змінює характер руйнування поверхні. При послідовному підвищенні концентрації лугу у модельному розчині від 1 до 5 г·дм⁻³ кількість виразок і пітінгів зменшується і вони стають менші за розмірами. При додаванні лугу у кількості 10 г·дм⁻³ поверхня сталі при витримці у гальваностатичному режимі не змінюється і локальне руйнування повністю відсутнє.

Захисна дія гідроксиду натрію пов'язана з утворенням на поверхні стали у лужних розчинах пасивних змішаних оксидно-гідроксидних плівок [7, 8]. Формування чисто гідроксидних плівок мало ймовірно, оскільки пористий осад гідроксидів заліза, слабо зв'язаний з металом, не може бути причиною пасивації. Утворення захисного шару відбувається за такою схемою – у розчин переходять іони Fe²⁺, які вступають в реакцію з іонами OH⁻ і утворюють осад Fe(OH)₂. Осад піддається подальшому анодному окисленню, причому утворюється щільний шар оксиду. При зміщенні потенціалу до потенціалу пітінгоутворення на металі утворюється Fe(OH)₃, кількість якого залежить від числа пітінгів, утворених під дією хлорид-іонів. Підвищення вмісту лугу у розчині приводить до прискорення процесу пасивації пітінгів, причому досягнення вмісту гідроксиду натрію вище деякого граничного значення повністю виключає їх утворення.

3. Висновки

Дослідження прискореними методами перевірки зразків труб, виготовлених зі сталі 08X18H10T, не дозволила зробити однозначної оцінки щодо впливу обраного режиму термообробки на схильність сталі до міжкристалітної корозії. Досліджені шліфи вказують на

наявність у різних зразків сталі однієї партії канавочної, двійчастої і ступінчатої структури, що виключає можливість однозначного висновку щодо правильності запропонованого режиму термообробки та вимагає більш ретельних досліджень. Дослідження, проведені на зразках сталі у штучній морській воді, дозволили встановити суттєвий вплив гідроксиду натрію на протікання місцевої та пітингової корозії сталі. Встановлено, що при концентрації лугу у розчині у межах від 1 до 5 г·дм⁻³ кількість виразок і пітингів, а також їх розмір на сталі зменшуються. При концентрації лугу на рівні 10 г·дм⁻³ виразкові і пітингові руйнування поверхні сталі відсутні.

Література

- [1] Alloy Steel – Properties and Use: ed. E. V. Morales. Rijeka: InTech, 2011. – 260 p.
- [2] D.K. Behera, Priyadarshini Tripathia, A.K. Chaubey, Materials Today: Proceedings. 5(1) (2018) 1704–1710.
- [3] T.H. Hattendorf, C.G.M. Hermse, R.M. IJzerman, Mat. Corr. 70(8) (2019) 1385–1399.
- [4] Z. Wang, E.-M. Paschalidou, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, P.Marcus, Front. Mater. 6 (2019).
- [5] Z. Ai, W. Sun, J. Jiang, D. Song, H. Ma, J. Zhang, D. Wang, Materials 9(9) (2016) 749.
- [6] A. Pilipenko, H. Pancheva, O. Khrystych, O. Smirnova. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Kyiv: KNUTD, 2018. – 290 p.
- [7] A. Pilipenko, H. Pancheva, G. Reznichenko, O. Mirgorod, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, EEJET. 2 (2017) 21–28.
- [8] H. Pancheva, G. Reznichenko, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, A. Pilipenko, V. Loboichenko, EEJET. 4 (2017) 59–64.

Part 4

ELECTROCHEMICAL SENSORS

Розділ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СЕНСОРИ

COPPER AS A REPLACEMENT OF LEAD AS AN ANODIC MATERIAL OF GALVANIC OXYGEN SENSOR

Buket O.I., Vashchenko O.M.

*National technical university of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
37, Prospect Peremohy, Kyiv-56, 03056, Ukraine*

Attempts to improve the amperometric oxygen sensors of the galvanic type remain relevant because of their advantages: the ability to function without energy consumption, constant readiness for measurements, the ability to quickly go into working mode after overloads or complete shutdown from the measuring system. One of the drawbacks of such sensors in the Clark system is the presence of a consumable anode of toxic lead. For the first time, the possibility of replacing lead with a significantly less toxic material is shown. The choice of copper as a promising anode material for galvanic type oxygen sensors according to Pourbaix diagrams is theoretically justified. It has been experimentally confirmed that the kinetics of the oxidation of copper in the alkaline electrolyte of the Clarke cell allows it to become a full-fledged replacement of lead and its alloys in galvanic-type oxygen sensors.

1. Introduction

Amperometric oxygen sensors are widely used due to the electrical nature of their current signal, the linear dependence of the signal on gas concentration, reliability, and the practical absence of cross-sensitivity to other oxidizing gases [1]. Today, two types of amperometric oxygen sensors are common: the first is a two-electrode sensor of the so-called galvanic type, the second is a four-electrode sensor [2], which is the result of the development of a three-electrode sensor in the direction of decreasing background currents. Galvanic type oxygen sensors were invented by Clark [3] for detecting oxygen in a water environment. Since then, their electrochemical system has remained unchanged: a platinum cathode, an aqueous solution of KOH as an electrolyte, a lead anode.

The Clark system has a number of disadvantages, to eliminate which went to the system with four platinum electrodes in acidic electrolyte. The presence of lead is the most obvious drawback for the modern consumer, since the toxicity of this heavy metal to most living organisms is well known. After the invention of the four-electrode system, attempts to improve the Clark element continued in the direction of eliminating carbonization of the electrolyte [4], however, non-toxic replacement of lead was not found. The relevance of improving two-electrode sensors can be justified by increased reliability and lack of energy consumption, which is important for portable gas analyzers. The lack of power consumption in the operation of the galvanic sensor is due to the fact that this sensor is essentially a solid fuel element. Fuel (lead) is spent on the development of a useful analytical signal - electric current. In this case, the sensor can always be ready to measure, regardless of the electrical power supply of the e-filling of the gas analyzer. This is very important primarily for portable devices, which should determine the suitability of air for human breathing before visiting enclosed spaces and volumes without special isolating breathing apparatus.

Objective: To show the first time the possibility of replacing highly toxic lead in galvanic oxygen sensors of the Clark element by less harmful metals.

2. Justification of the choice of copper

An alternative material for the anode of the galvanic oxygen sensor should be a metal whose toxicity is significantly lower than the toxicity of lead, which is the first requirement.

The second requirement for the selected metal is sufficient corrosion resistance. The criterion of sufficient stability is its equilibrium potential, which must be higher than the potential of the hydrogen electrode calculated for the same environment. This will avoid the release of hydrogen on a platinum cathode, which the auxiliary electrode of the selected metal imposes its potential when the electrical circuit is locked. Fulfillment of this condition allows to eliminate 99% of the possible background current of the oxygen sensor. It is obvious that the equilibrium potential of the selected metal should also be significantly lower than the potential of the

oxygen electrode. Then, the second requirement for the anode material is formulated as follows:

$$E_{H_2} \leq E_M \leq E_{O_2} \quad (1)$$

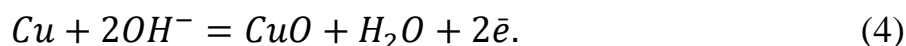
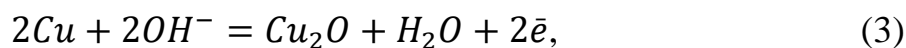
where E_{H_2} , E_{O_2} , E_M – the equilibrium potentials of the hydrogen and oxygen electrodes and the selected metal.

The third requirement for the material of the anode is the lack of a tendency to passivation, in which the anode is unable to support the generation of a current signal. For sensors unified series Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute [5] a planned current of oxygen sensors is 30 ... 50 μA . The diameter of the working surface of the monolithic anode should be 18 mm, taking into account the design features of these sensors. That is, the anode has to allow the current density indicated below even in the passive state with short-term peak loads:

$$i_{max} = 50 \cdot 4 / (\pi \cdot 1.8^2) = 20 [\mu A / cm^2] \quad (2)$$

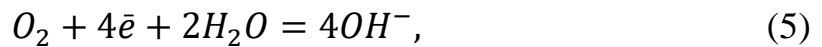
At peak loads, only the external surface of the porous anode often works, as if it is a monolithic one. Normal operation of the anode should be at a current density of at least two orders of magnitude lower, since the true surface area of the porous anode greatly exceeds its geometric surface.

The theoretical selection for the second requirement was carried out among the relatively non-toxic metals according to reference data. After analyzing the Pourbaix diagrams was found that among the relatively non-toxic and affordable metals, copper responds to the second requirement. The copper Pourbaix diagram shows that the potential of the copper electrode should be determined by the reactions, that are described by the lines (7) and (9) on fig. 1, whose equations are [6]:



The potentials of these reactions are approximately midway between the potentials of the hydrogen and oxygen electrodes.

The occurrence of copper oxidation reactions ensures the maintenance of the material balance of the electrolyte, since together with the cathodic process of oxygen reduction



the total process in the electrochemical cell corresponds to the reactions:



As seen from the recent reactions, the functioning of the copper anode does not provide for quantitative and qualitative changes in alkaline and neutral electrolytes in a wide pH range from pH6 to pH13. A traditional electrolyte for galvanic oxygen sensors is an aqueous solution of 30% KOH, capable of storing homogeneity over a wide range of water activity (relative humidity).

For comparison, it is necessary to investigate the behavior of lead anodes and anodes of technical lead, which is doped with common additives to increase their strength.

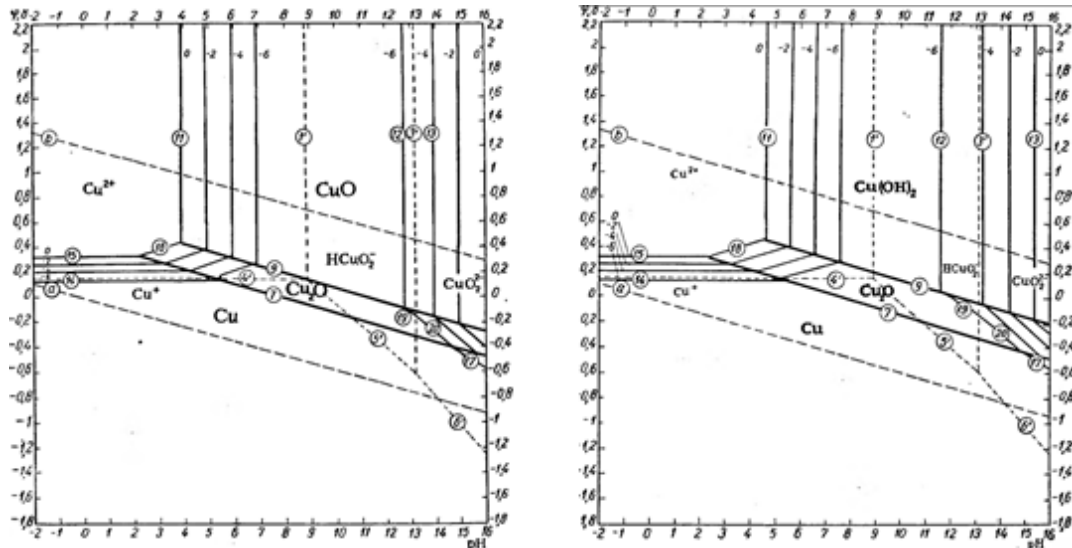


Fig. 1. Diagram Pourbaix for copper-water system.

3. Method of experiment

Experiments were performed in a three-electrode cell from the potentiostat kit PI-50-1.1. The polarization for the working electrode was set with a complex of a PI-50-1.1 potentiostat and the programmer PR-8. Registration of the current dependency of

the potential were recorded using a two-coordinate potentiometer PDA 1-01. Working electrodes were made in the form of plates of copper, lead and lead, which is doped with antimony to increase strength and hardness. A platinum cathode and a mercury oxide reference electrode were used. All potentials are given in the scale of the hydrogen electrode.

4. The results of the experiment and their discussion

At the first stage of research, the behavior of lead anodes was studied. Cyclic voltammogram obtained with the potential change rate of 1 mV/s (Fig. 2) have a linear section of lead active oxidation with subsequent passivation. The slope of the active oxidation site can be conditionally represented as resistance, whose value increases from $8.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and further to $130 \Omega \cdot \text{cm}^2$, with decreasing concentration of KOH solution from 7 M to 1 M and further to 0.1 M.

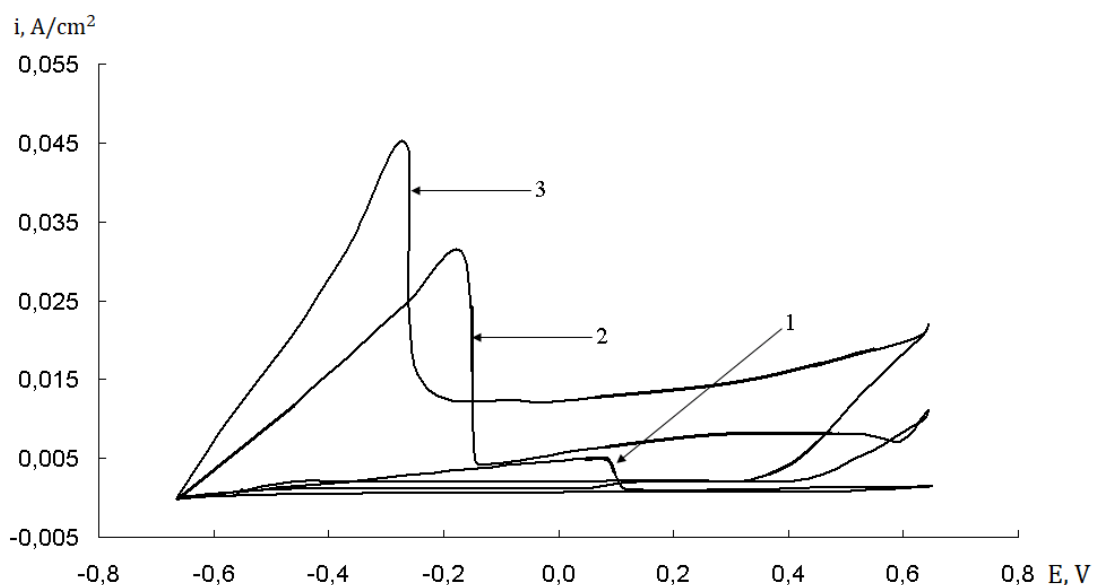


Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained with scanning capacity 1 mV/s on lead in solutions KOH concentration, mol/l: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 7.

Ohmic nature of this resistance becomes evident when analyzing the results of changes in the row scan rate of 1, 5 and 10 mV/s (Fig. 3).

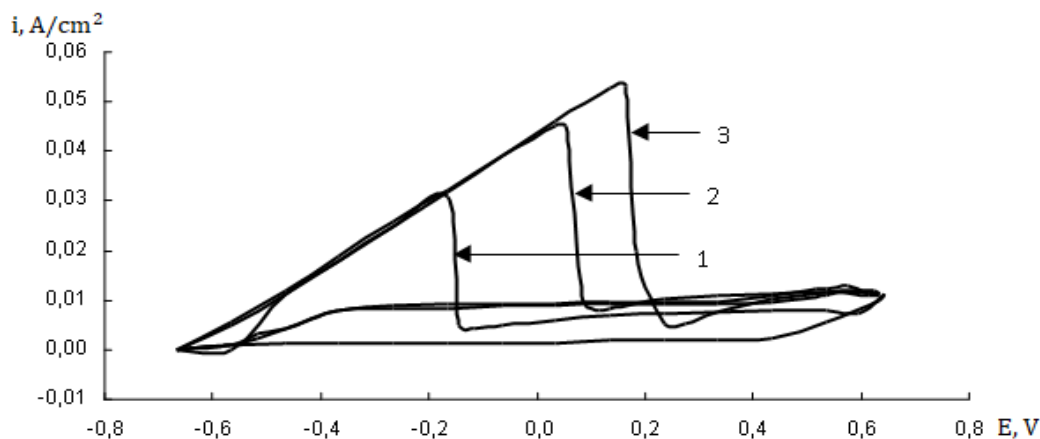


Fig. 3. Cyclic voltammograms obtained on lead in 1 M KOH solution at a rate of potential sweep, mV/s: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10.

Fig. 3 clearly shows that the slope of the linear region of the active lead oxidation does not change due to a change the potential scan rate. Since the anode after polarization had a gray color, it indicates the formation and the gradual increase in white lead hydroxide particles (II), not yellow or red lead oxide (II). At the second stage, the behavior of the antimony lead alloy, which is common in the technique, was studied.

Comparison of the behavior of lead and lead-antimony anodes (Fig. 4) shows much higher anodic oxidation resistance due to the introduction of antimony in the alloy composition.

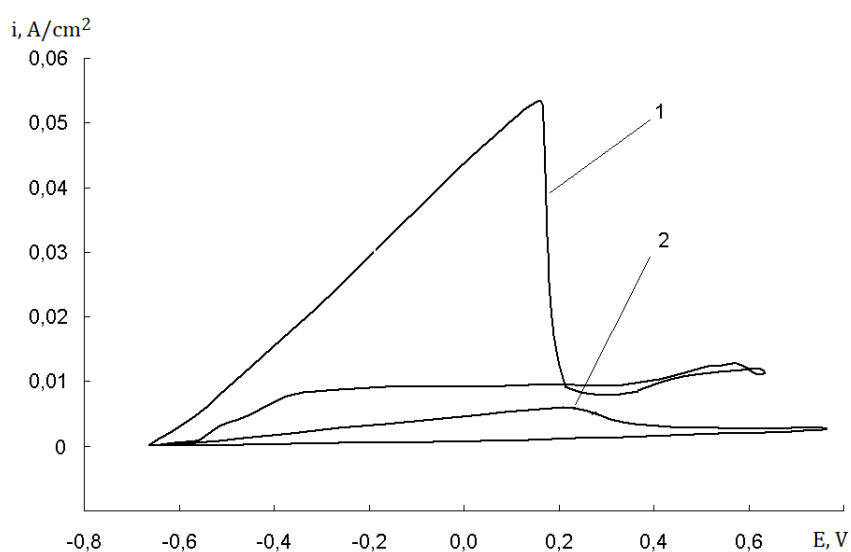


Fig. 4. Cyclic voltammograms obtained on lead 1 and antimony lead alloy 2 in 1 M KOH solution at a rate of potential sweep 10 mV/s.

The ohmic nature of the resistance is confirmed by the practically unchanged value of this resistance when the potential sweep rate changes (Fig. 5).

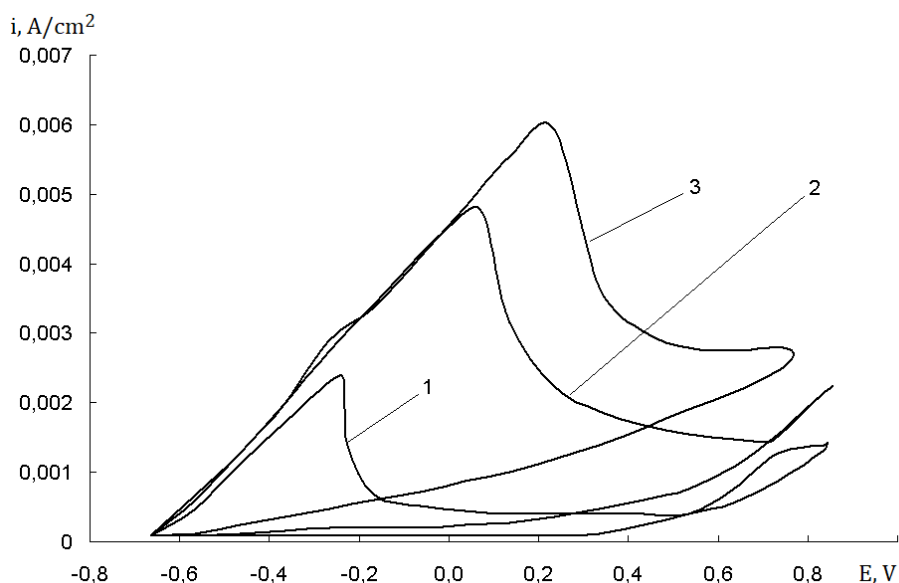


Fig. 5. Cyclic voltammograms obtained on antimony lead alloy in 1 M KOH solution at a rate of potential sweep, mV/s : 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10.

Some decrease in ohmic resistance and a blurring of the passivation zone of the cycloramas with an increase in the sweep rate from 1 mV/s to 5 mV/s can be attributed to the loosening of passive layers during the removal from the anode of the SbO_3^- ions. These ions are formed at pH 14 and at $E > -0.6$ V according to Pourbaix diagrams for antimony [6]. Dissolution of antimony also explains the growth of ohmic polarization of the anode in active oxidation compared to pure lead 10 times, since the formation and removal of hydrated SbO_3^- anions through the pores in the layers of lead oxidation products should inhibit the delivery of OH^- ions to the electrode reaction zone.

At the final stage of the study, the behavior of the copper anode in a solution of 7 M KOH, which is close to the composition of a solution of galvanic type oxygen sensors, was studied. There are ohmic limitations similar to the results of testing lead and its alloy with antimony (Fig. 6).

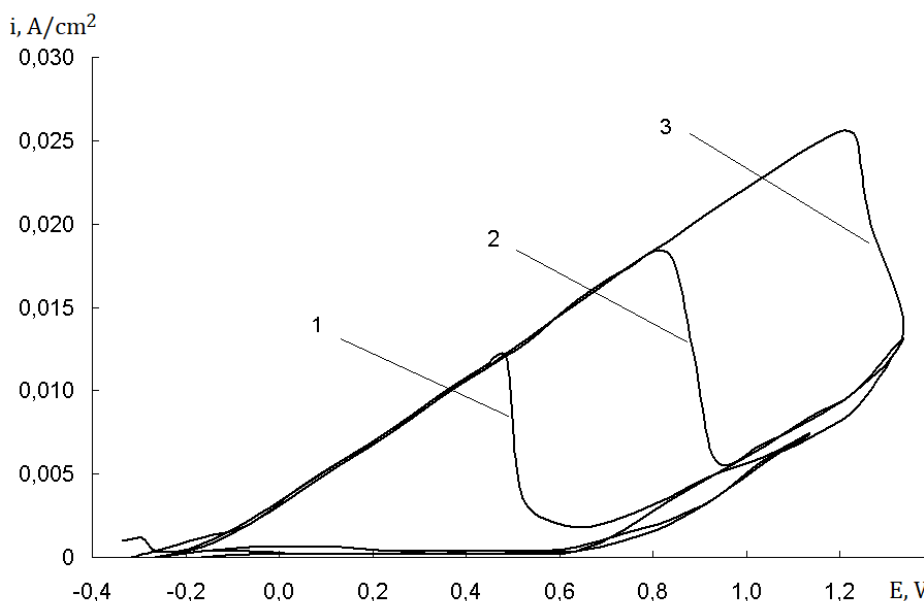


Fig. 6. Cyclic voltammograms obtained on copper in 7 M KOH solution at a rate of potential sweep, mV/s: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10.

That is, the oxidation of copper in KOH is accompanied by the growth of individual crystals of the corresponding oxide, between which water is drained and hydroxide ions are delivered to the reaction zone with limitations that are close to ohmic. The ohmic resistance of the active site from Fig. 6 is $52.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Since for lead the ratio of resistances in solutions of 1M and 7M KOH is 0.57, we can assume that for an alloy of lead and antimony, the resistance in a solution of 7M KOH should be about $84 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The ohmic resistance of the active region is $52.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The calculated value is even over than that determined for the copper anode. That is, copper can be a better anode for the oxygen sensor than lead alloy with antimony. At the same time, according to the experience of the development and use of oxygen sensors of a unified series Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute known about the successful use of lead alloy with antimony. Thus, it can be argued that the copper anode is suitable for replacing lead in the anodes of the oxygen sensor with a similar design (equal to the true surface area). Lead anodes were made by pressing from granules about 1.5 mm in size.

5. Conclusions

For the first time it was proposed to use copper as the anode material of amperometric galvanic type oxygen sensors to fully replace the much more toxic lead. Copper fully complies with theoretically reasonable requirements for the anode material of the oxygen sensor. The ability of copper to maintain the generation of the current signal of the sensor at least at the level of a common alloy of lead with antimony, the suitability of which was previously known, has been experimentally confirmed.

References

- [1] Elektrokhimichniy monitorynh tekhnohennykh seredovyshch, V. P. Chviruk, S. H. Poliakov, Yu. S. Herasymenko, K.: Akadempriodyka, 2007, 323.
- [2] <https://www.draeger.com>.
- [3] United States Patent Electrochemical device for chemical analysis Leland C. Clark, Jr., Yellow Springs, Ohio Application March 21, 1956, Serial No. 573,029
- [4] <https://www.figaro.co.jp/en/product/entry/sk-25f.html>.
- [5] Chviruk V.P., Linyucheva O.V., Kushmyruk A.I. and other (1999), «Electrochemical gas sensors for air monitoring», Voprosy himii i himicheskoi technologii, no. 1, pp. 359-361.
- [6] Pourbaix. Atlas d`equilibres electrochimique. – Paris, 1963. – 440 p.

Part 5

**MODERN ELECTROCHEMICAL
AND RELATED TECHNOLOGIES**

Розділ 5

**СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА СПОРІДНЕНІ
ТЕХНОЛОГІЇ**

DEVELOPMENT OF RESISTIVE PVC COMPOSITIONS FILLED WITH COLLOID GRAPHITE PREPARATE

Novak D., Plavan V., Khristonko S., Mostova I.

Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD)

Nemyrovycha-Danchenka Street, 2, 01011

The work is devoted to the process of polymer sensors based on polyvinyl chloride development. Resistant polymer films based on PVC with different percentages of graphite filler were obtained. Electrical and mechanical properties were investigated using standard methods on laboratory equipment. The dependences of the tensile strength and elongation at break of polymeric composite materials based on emulsion PVC Vinnolit EP6854 on the content of a colloidal graphite prepare of brand C1 were determined.

Keywords: polymer composition, polyvinyl chloride, colloidal graphite prepare, specific volume electrical resistivity.

РОЗРОБКА РЕЗИСТИВНИХ ПВХ КОМПОЗИЦІЙ, НАПОВНЕНИХ КОЛОЇДНИМ ГРАФІТОВИМ ПРЕПАРАТОМ

Новак Д.С., Плаван В.П., Христонько С.А., Мостова І.С.

Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ,

Немировича-Данченка, 2, 01011

За своїми властивостями полімери є типовими діелектриками. Їх поведінка в електричному полі визначається такими характеристиками, як питомий електричний опір (об'ємний та поверхневий), електрична

міцність, діелектрична проникність та діелектричні втрати. Електричні властивості полімерів залежать від хімічної будови та фізичного стану полімерів, від умов експлуатації, зокрема, від частоти та амплітуди напруженості зовнішнього поля, температури, вологості середовища [1, 2].

Однією з найважливіших електричних характеристик полімерів є їхній питомий електричний опір або зворотна йому величина – питома електропровідність. Електропровідність полімерних матеріалів пов'язана з наявністю в них заряджених частинок (іонів або електронів). Наявності одних електропровідних частинок недостатньо для провідності, необхідна також наявність носіїв зарядів, щоб забезпечити протікання струму [3]. Такими носіями можуть бути домішки в полімерах: вода, залишки каталізаторів та спеціальних добавок. Полімери, позбавлені домішок, також здатні проявляти провідність. Утворення в них носіїв обумовлено процесами іонізації та збудження молекул полімеру внаслідок впливу сильних зовнішніх полів, нагрівання, освітлення, опромінення [4].

Використання полівінілхлориду (ПВХ) в якості матриці дозволяє отримувати гнучкі композиції з регульованими струмопровідними властивостями [5].

Актуальною проблемою є створення резистивних полімерних композиційних матеріалів на основі ПВХ з регульованими характеристиками, які можуть в подальшому бути використані для виробництва сенсорів для смарт текстилю.

Мета роботи: встановлення впливу вмісту колоїдного графітового

препарату марки С1 на електричні та механічні властивості ПВХ композицій для виробництва полімерних сенсорів.

1. Методика дослідження

Зразки полімерних композитів отримували у дві стадії:

Вихідні компоненти зважували у заданому співвідношенні, а потім їх завантажували у верхньопривідний змішувач в такій послідовності: спочатку завантажували пластифікатор (диоктилфталат, далі – ДОФ), а потім до нього додавали емульсійний ПВХ Vinnolit EP6854 і струмопровідний наповнювач (колоїдний графітовий препарат марки С1, далі – КГП С1).

Отриманий пластизоль поміщали у пресформу, а потім в термошафу, де при температурі 120 – 130 °С відбувається пластикація ПВХ композиції.

Досліджували електричні та механічні властивості отриманих резистивних полімерних плівок на основі ПВХ за допомогою стандартних методів.

2. Результати дослідження та їх обговорення

Рецептурний склад отриманих резистивних полімерних плівок на основі ПВХ з різним відсотковим вмістом графітового наповнювача наведені в таблиці.

Таблиця. Рецептурний склад ПВХ композицій

Компонент	Вміст компонентів, % об.					
	ДОФ	64	60	55	45	40
КГП С1	1	5	10	20	25	30

Примітка. Вміст ПВХ складає 35 % об. для всіх композицій

На лабораторному обладнанні було проведено дослідження електричних та механічних властивостей отриманих композиційних плівок (рис. 1, 2).

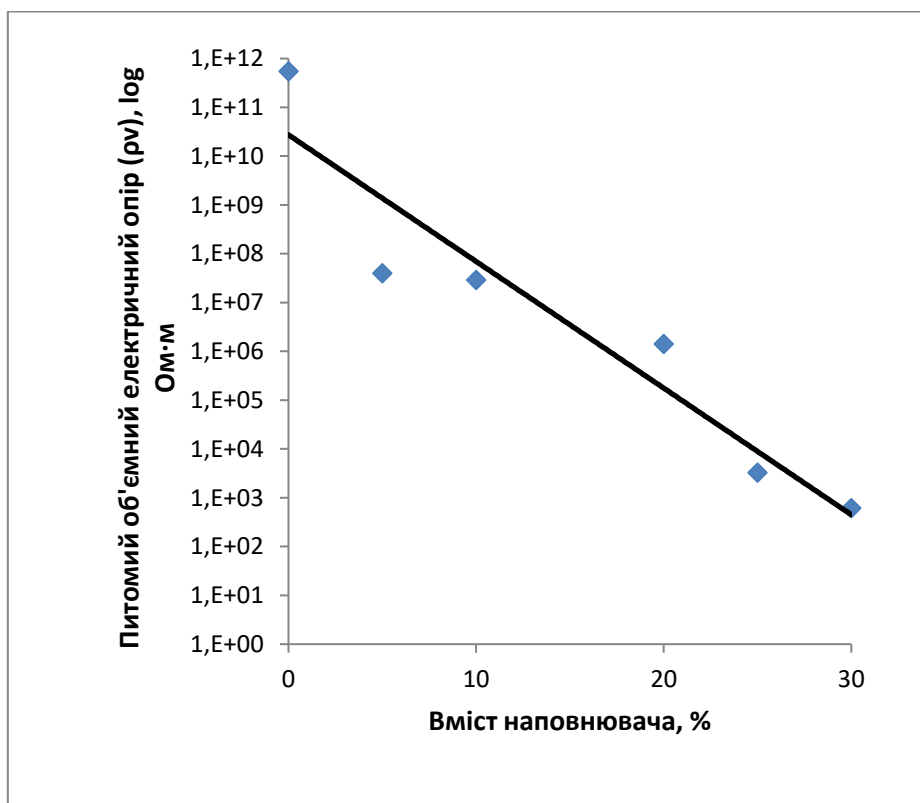


Рис. 1. Залежність питомого об'ємного електричного опору від вмісту наповнювача для зразків ПВХ, наповнених КГП С1

З рисунку 1 випливає, що для ПВХ композицій з КГП С1 зі збільшенням вмісту наповнювача в інтервалі від 0 до 30 % об. їх питомий об'ємний електричний опір монотонно зменшується і підпорядковується експоненційній залежності. Це можна пояснити тим, що струмопровідність полімерних композицій пов'язана з перенесенням зарядів, як в областях струмопровідного компонента, так і через ізолюючі прошарки полімерного діелектрика. При збільшенні концентрації наповнювача зменшуються розміри прошарків, що призводить до зменшення питомої електричного опору [6].

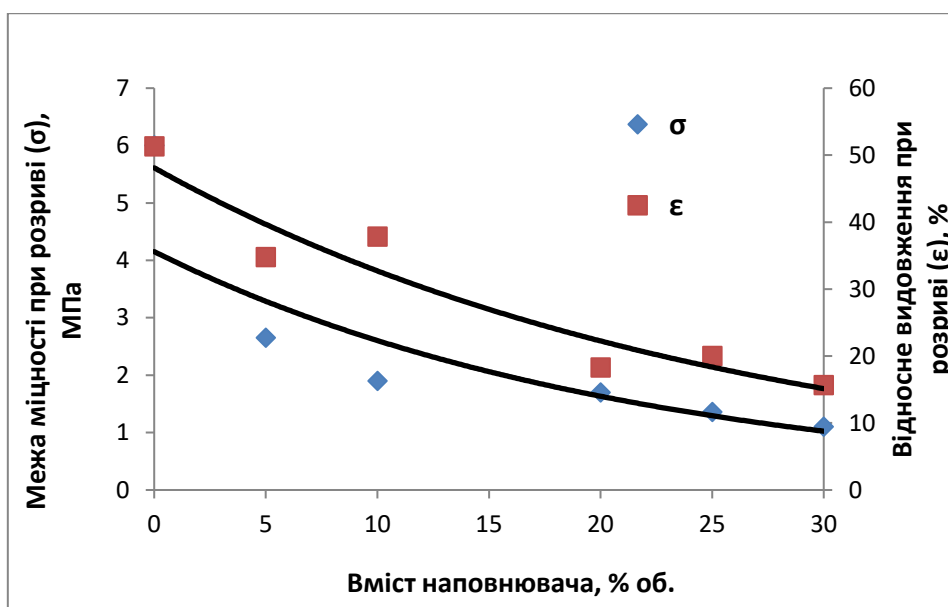


Рис. 2. Залежність межі міцності (σ) та відносного видовження (ϵ) від вмісту наповнювача для зразків ПВХ, наповнених КГП С1

З наведених залежностей межі міцності при розриві і відносного видовження від вмісту наповнювача випливає, що механічні

властивості наповнених ПВХ композицій монотонно зменшуються з підвищенням вмісту КГП С1, що характерно для наповнених систем.

Встановлено, що збільшення вмісту наповнювача до 30 % об. призводить до монотонного зменшення питомого об'ємного електричного опору, межі міцності при розриві та відносного видовження ПВХ композицій.

3. Висновки

Розроблені резистивні ПВХ композиції, наповнені колоїдним графітовим препаратом марки С1. Визначено, що введення в ПВХ матрицю наповнювача (з вмістом 25, 30 % об.) дозволяє одержати резистивний напівпровідниковий матеріал для виробництва сенсорів для смарт текстилю.

Література

[1] L.A. Dissado, C. Fothergill, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*. 1992.

[2] H. Nalwa, *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*; Academic Press: London, UK, 1999.

[3] C. Calberg, Electrical and dielectric properties of carbon black filled co-continuous two-phase polymer blends. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999. 32: pp. 1517–1525.

[4] N. Hall, Twenty-five years of conducting polymers. *Chem. Commun.* 2003,7, pp. 1–4.

[5] Я.А. Куриптя Електропровідні полімерні гібридні композити на основі полівінілхлориду / Куриптя Я.А., Савченко Б.М., Шостак Т.С., Новак Д.С., Іскандаров Р.Ш. // Вісник КНУТД. - № 3 (98), 2016. – С. 166 – 172.

[6] M. Rahaman, D. Khastgir, A. K. Aldalbahi *Carbon-Containing Polymer Composites*, Springer Singapore, 2019, P. 573

ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF PSEUDO ALLOYS OF TUNGSTEN CARBIDE TYPE IN ACID ELECTROLYTES

Osmanova M., Lyashok L., Leshchenko S.,
Ismahilova E., Kolupaev I.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The electrochemical behaviour of the WC-Co pseudo alloy in acid solutions of HNO₃, H₂SO₄ and HCl has been studied. For practical use, an aqueous solution of 4 mol·dm⁻³ H₂SO₄ has been chosen. To prevent the formation of oxides of tungsten, there has been justified the use of a reducing agent - hexamine additive. A method for processing a pseudo alloy in 4 mol·dm⁻³ H₂SO₄ solution containing 0.2 – 0.3 mol·dm⁻³ reducing agent – hexamine, which allows to obtain a tungsten powder in slime.

1. Introduction

Solid tungsten-cobalt-copper alloys were among the first that were commercially available, and the scope of their use is constantly expanding. This in turn leads to the emergence of tungsten-containing waste, the complex processing of which is topical, since it allows the return of valuable metals (tungsten, cobalt) in the production cycle. The existing methods of extracting the components of tungsten pseudo alloys differ from each other, not only by the processing regime, but also used by the nature of the

reagents.

It is widely known that the use of electrochemical methods is promising, since the existing hydro- and pyro metallurgical processes are multi-stage, complex and contribute to the formation of toxic substances. Electrochemical methods are one of the possible ways to intensify the processing of tungsten-containing raw materials. They deserve special attention, since they provide a high rate of recovery of valuable components, simplify the technological scheme and instrumental design of the process, reduce waste treatment time and improve environmental indicators. The difficulty of dissolving hard alloys of tungsten is in the different ability of its components to oxidize and passivity [1]. Thus, when alkaline electrolytes are used, tungsten (IV) carbide dissolves, and metal bonds (Co) selectively dissolve in acid solutions to form insoluble compounds WC, WO₃, H₂WO₄.

The purpose of this work is to develop conditions for the selective electrochemical dissolution of cobalt (metal-binder), the transfer of tungsten powder to the sludge, excluding the formation of tungstic acid in the slurry.

2. Methodology

There have been investigated the samples of the tungsten pseudo alloy carbide type WC-Co-6 (WC - 94%, Co - 6%). The surface of the samples has been degreased and thoroughly washed with distilled water. Anodic dissolution of the pseudo alloy has been carried out in electrolytes with a varying ratio of the concentrations of acids and additives while stirring and a temperature of 20-25 °C. Anode behavior has been studied by voltamperometry. Polarization measurements have been carried out at the potentiostat PI 50-1.1 at a potential sweep rate of $2 \cdot 10^{-2}$ V/s in the

potentiodynamic mode. The original alloy as the anode, and the cathode-titanium plate have been used. The reference electrode was a saturated silver chloride electrode. The potentials have been given on the normal hydrogen electrode. The output of the current components has been determined by the gravimetric method.

3. Results and discussion

Selective dissolution of metal-bonds has been carried out in solutions of various acids HNO_3 , H_2SO_4 , HCl . Fig. 1 shows the anodic polarization dependences in acid solutions with the addition of the HF activator. It is seen that as the concentration of the acid increases, the carbide phase is activated and the reaction rate increases. This effect is observed due to the simultaneous action of the oxidizer - nitrate ion and depassivator agent-fluoride ion, which is also a ligand.

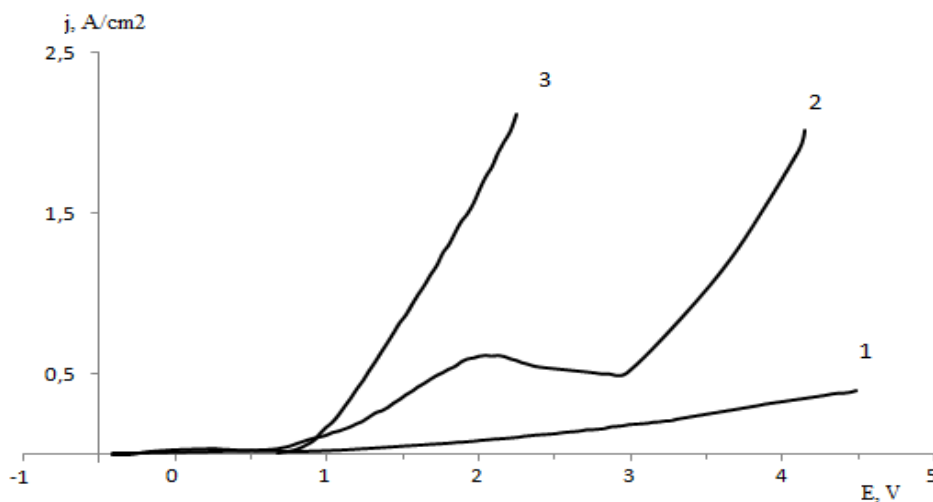


Fig.1. Polarization dependence of dissolution of WC-Co-6 alloy in a solution with the addition of $7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HF in different concentrations of HNO_3 , $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$: 1 – 1 HNO_3 ; 2 – 4 HNO_3 ; 3 – 7 HNO_3 .

However, a significant drawback of this treatment method is the use of high concentrations of nitric acid, reagents to neutralize it, the need for special equipment and the neutralization of nitrogen oxides evolved during electrolysis. In addition, the final product is tungsten compounds, which require additional processing.

When using chloride acid as an electrolyte for dissolving WC-Co-6 alloy, the process speed decreases with increasing acid concentration (Fig. 2). This phenomenon is connected with a decrease in the electroconductivity of the electrolyte. The final product of oxidation, in this electrolyte, is a mix of oxides of tungsten and tungstic acid.

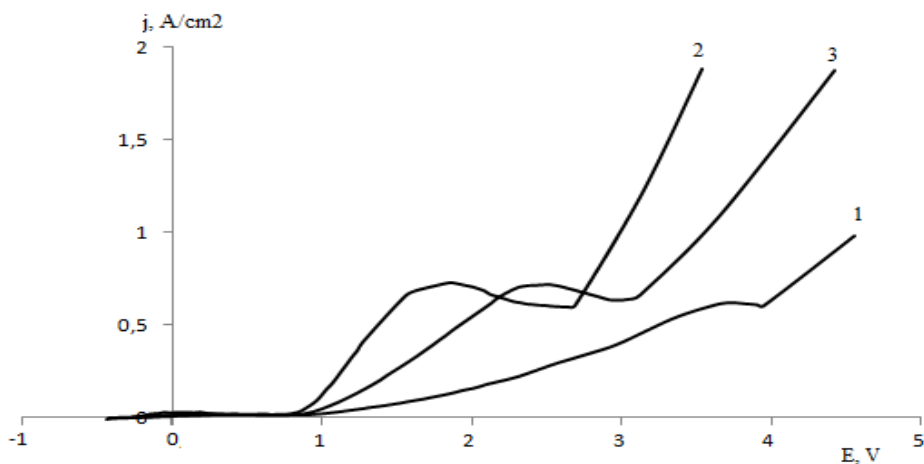
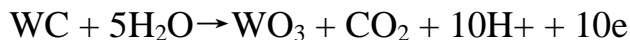


Fig. 2. Polarization dependence of WC-Co-6 alloy dissolution in HCl solutions with different concentrations, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:
1 - 1 HCl; 2 - 4 HCl; 3 - 6 HCl.

Studies on the use of sulfuric acid as an electrolyte have been carried out by many scientists [2]. Figure 3 shows the polarization dependences of the anodic behavior of the WC-Co-6 alloy in H_2SO_4 solutions of various concentrations. The course of the dependences indicates an incomplete

selectivity of the dissolution of the cobalt ligament. The reaction on tungsten (IV) carbide is possible.



In the range of potentials 0.8 - 2 V in solutions of HCl and H₂WO₄, tungsten (IV) carbide oxidizes with the simultaneous dissolution of the metal - binder. The authors of Ref. [3] state that at potentials more positive 0.7 V on the anode surface, the emission of gas - CO₂ is observed. At potentials more than 2 V, oxygen has been also released.

To obtain a tungsten powder without the compounds WO₃ and H₂WO₄ in the slurry, reducing agent-hexamine, has been introduced into a solution of sulfuric acid. The introduction of the additive results in the disappearance of peaks that correspond to the reaction (Fig. 3).

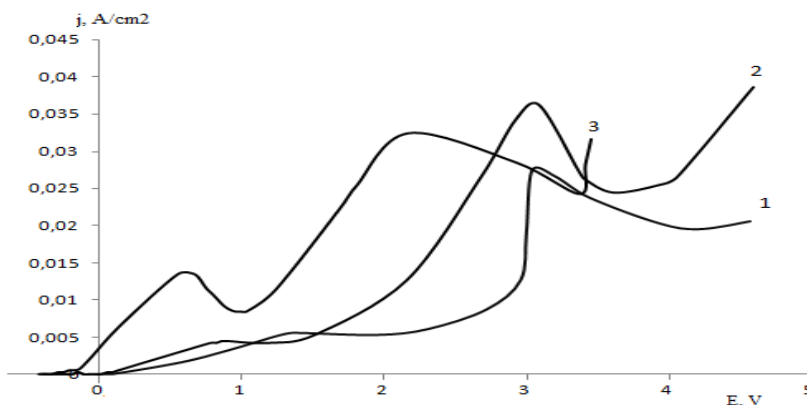


Fig.3. Polarization dependences of dissolution of WC-Co-6 alloy in H₂SO₄ solution of different concentrations, mol·dm⁻³:
1 – 1 H₂SO₄; 2 - H₂SO₄; 3 – 7 H₂SO₄.

The polarization dependences indicate the selectivity of the dissolution of the cobalt phase at a hexamine concentration of 0,2 - 0,3 mol·dm⁻³ (Fig. 4). Cobalt has been recovered from the solution in the cathode.

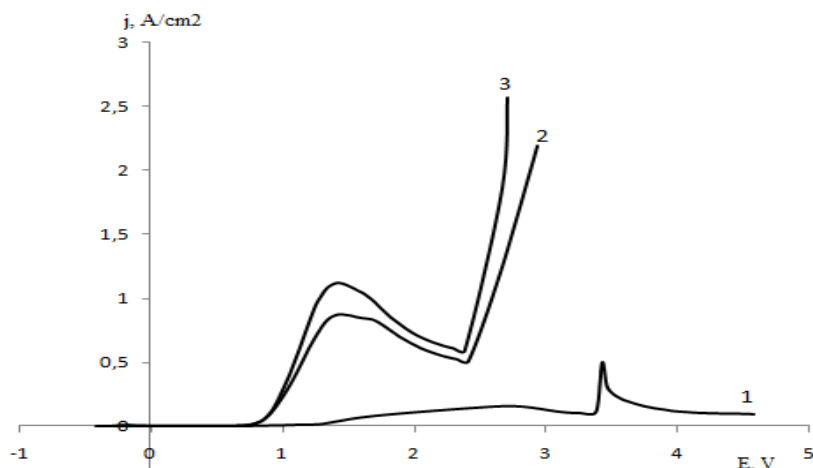


Fig.4. Polarization dependence of dissolution of WC-Co-6 alloy in $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electrolyte with different hexamine concentration, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3.

The conditions for selective dissolution of WC-Co-6 alloy in the acidic electrolyte have been developed. Application of acidic electrolyte allows to obtain pure tungsten through the selective dissolution of WC-Co-6 alloy. The selective dissolution in $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulphuric acid with addition of hexamine ($0,2 - 0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) has performed the best results.

References

- [1] B.I Bayrachny, L. Lyashok Ridkisini rozsiyani i blahorodni elementy. Tehnologija vyrobnyctva ta vukorystanya [Rare scattered and noble elements. Technology of production and use] Kharkiv: NTU "KhPI", 2007 – 303.
- [2] V. Ivashkiv., V.Yavorsky, R. Kaminskii, I.Saldan, Chem. Eng. Comm - 2012. - V.199. - 838-848.
- [3] V. Malyshev, D. Shakhnin, A. Gab, N. Uskova, O. Gudymenko, V. Glushakov, N. Kushchevska, Journal of Environmental Science and Engineering B 4 (2015) 521-528.

FEATURES OF FORMATION OF POROUS ALUMINUM OXIDE

Liashok L.V., Shevchenko H.S., Leshchenko S.A., Brovin O.Yu.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Kyrpychova
Str. 2, 61002*

As in our country and abroad, intensive research and development of effective methods for the synthesis of porous anodic oxides of metals is being conducted intensively. However, until now, no common approaches have been developed to explain the mechanisms of formation of ordered arrays of pores during anodic oxidation, which significantly hinders the introduction of anodic oxidation in industrial technologies for the creation of ordered nanostructures. A promising matrix for the synthesis of nanocomposites is films of porous anodic alumina, which have an ordered structure, are thermally stable, and are chemically inert with respect to most materials. By changing the composition of the electrolyte and the electrolysis mode, it is possible to control the parameters of the porous structure (diameter, length, and distance between adjacent pores). The purpose of the work is to study the features of the porous anodic aluminum oxide and its influence on pore geometry. Corrugated films are obtained in solutions of strong acids, active in relation to aluminum oxide. By changing the composition of the electrolyte, temperature and electrolysis mode it is possible to control the parameters of the porous structure (diameter, length, and distance between adjacent pores). The method of voltammetry investigated the behavior of aluminum in solutions of sulfate and oxalic acid. The influence of nature, concentration of electrolytes on the porosity of anodic oxide has been established.

Keywords: porous aluminum oxide; formation models; nanomaterial's; orderliness; pore; oxide film; formation modes; electrolyte.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Л. В. Ляшок, Г. С. Шевченко, С. А. Лещенко, О. Ю. Бровін

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Розробка та дослідження наноматеріалів і нанокомпозитів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями викликають науковий і практичний

інтерес. Зокрема, величезну увагу дослідників усього світу привертають до себе нанопоруваті структури, використання яких можливе при розробці пристроїв мікро- і наноелектроніки. Заповнення пор наноструктур функціональними матеріалами значно розширює сферу їх застосування, при цьому властивості отриманих композитних матеріалів можна варіювати змінюючи поруватість, ступінь заповнення пор та ін.

Перспективною матрицею для синтезу нанокомпозитів є плівки поруватого анодного оксиду алюмінію (АОА), що мають упорядковану структуру, термічно стійкі, та хімічно інертні по відношенню до більшості матеріалів. За рахунок зміни складу електроліту та режиму електролізу можливо контролювано варіювати параметри поруватої структури (діаметр, довжину, та відстань між сусідніми порами).

Останнім часом, як у нашій країні, так і за кордоном ведуться інтенсивні розробки в області технологій формування та дослідження властивостей масивів сполук, вбудованих в поруваті матриці, крім цього розробляються підходи що до створення на їх основі електронних, оптичних приладів, а також сенсорів.

У теперішній час проводяться багаточисельні досліди, спрямовані на отримання нових матеріалів із спеціальними фізичними, хімічними та іншими характеристиками. Перехід до нанорозмірів призводить до розширення областей застосування таких матеріалів. Одним із перспективних методів формування поруватої матриці – є електрохімічне анодування, відрізняється простотою та невисокою вартістю реалізації. Матриця для синтезу нанокомпозитів є плівки АОА, що мають впорядковану структуру, термічно стійкі та хімічно інертні по відношенню до більшості матеріалів. За рахунок зміни складу електроліту та режиму електролізу можливо контролювати параметри поруватої стінки (діаметр, довжину та відстань між сусідніми порами).

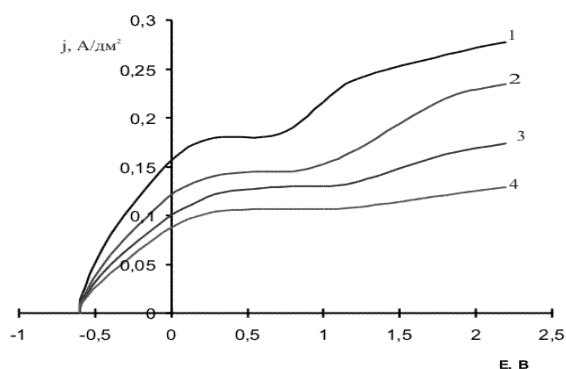
Мета роботи: дослідження особливостей одержання поруватого АОА і визначення впливу умов електролізу на геометрію пор сформованого оксиду.

1. Методи дослідження

Для синтезу плівки АОА використовували розчини сульфатної та оксалатної кислот, при різній силі струму. Анодній обробці піддавали зразки із алюмінієвої фольги (99,99 %), катод – свинцева сітка. Для дослідження використовували метод вольтамперометрії. Для розрахунків поруватості анодної оксидної плівки (АОП) використовували гравіметричні вимірювання. Для проведення експериментів були використані зразки з площею 2 см².

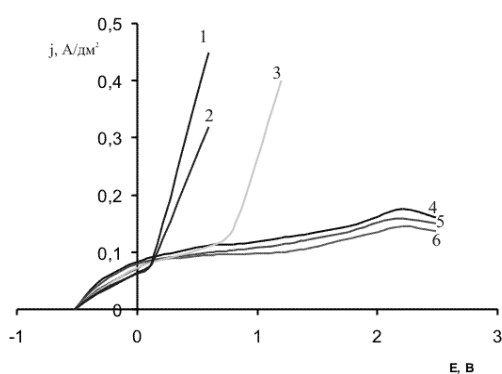
2. Результати дослідження

Вплив концентрації електроліту на швидкість процесу анодного окиснення алюмінію у розчинах сульфатної та оксалатної кислот вивчали методом вольтамперометрії. Результати досліджень проілюстровані за допомогою поляризаційних кривих рис. 1



1 – 2 М; 2 – 1 М; 3 – 0,5 М; 4 –
0,25 М.

а



1 – 0,125 М; 2 – 0,25 М; 3 – 0,35 М; 4 –
2 М; 5 – 1 М; 6 – 0,5 М.

б

Рис. 1. Поляризаційні залежності окиснення алюмінію в розчинах: а – сульфатної кислоти; б – оксалатної кислоти різної концентрації

Характер залежностей, що були одержані у розчині сульфатної кислоти свідчать про підвищення напруги, а відповідно і швидкості процесу формування анодної оксидної плівки, із збільшенням концентрації кислоти.

В оксалатному електроліті (рис. 1б) при концентрації кислоти менше 0,5 М відбувається розчинення алюмінію, а формування плівки Al_2O_3 спостерігається при концентрації вище 0,5 М.

На підставі аналізу отриманих результатів, для подальших досліджень обрали розчини 1 М сульфатної та 0,5 М оксалатної кислот. В цих електролітах по методиці одностадійного окиснення, були синтезовані плівки поруватого АОО, що використовувались в подальшому як темплати.

Дослідження кінетики росту поруватого оксиду алюмінію проводили в гальваностатичному режимі з варіюванням параметрів анодування (сила струму та напруга). Одержані залежності наведені на рис. 2.

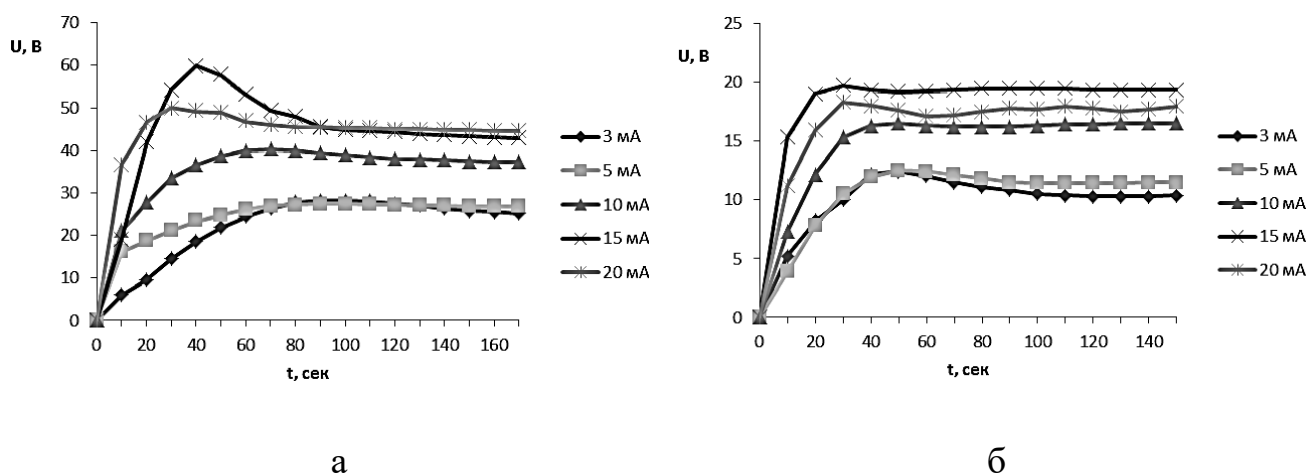


Рис. 2. Залежність зміни напруги від часу анодування в розчині: а – 0,5 М оксалатній; б – 1 М сульфатній кислоті при різній силі струму

Залежність структурних характеристик АОО, які формували у розчинах 1 М сульфатної, та 0,5 М оксалатної кислоти, при різних умовах синтезу наведена у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики поруватої структури синтезованих АОО

Розчин	Густина струму j , mA/cm^2	Напруга U , В	Діаметр комірки D_c , нм	Діаметр пори D_p , нм	Поруватість P , %
1 М H_2SO_4	5	20	54,3	18,1	10,2
0,5 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	5	60	166,3	55,4	7,1

Мікроструктуру сформованих плівок досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) із використанням мікроскопу JSM-7001F. Як видно із отриманих показників, поруватість АОП на алюмінії залежить від природи електроліту і умов анодування. Дослідження структури отриманих плівок підтверджують, що більший діаметр пор сформований в оксалатній кислоті (рис. 3).

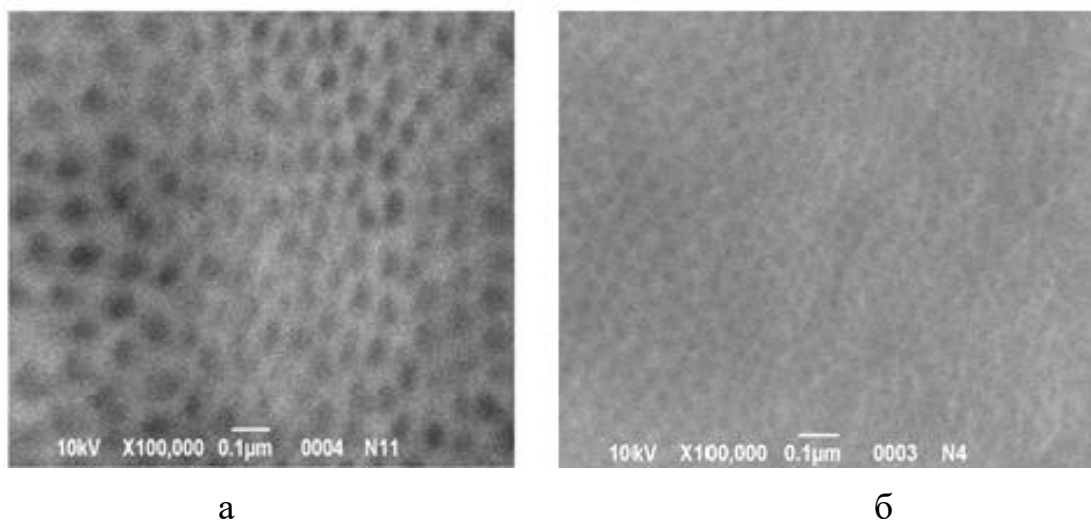


Рис. 3. Мікрофотографії поруватого АОА синтезованого в:
а – 0,5 М оксалатній, б – 1 М сульфатній кислоті

З наведених рисунків видно, що синтезовані плівки мають упорядковану порувату структуру з однорідним розподілом пор за розмірами.

3. Висновки

Таким чином, у роботі досліджений процес одностадійного отримання АОА із впорядкованою структурою пор. Задана геометрія пор виходить при застосуванні оптимальних для цього режимів.

Література

- [1] Napol'skiy K. S. In-situ yzuchenye protsessa samoorhanyzatsyy porystoy struktury anodnoho oksyda alyumynyya. MHU ym. M.V. Lomonosova kafedra neorhanycheskoy khymyy, Peterburhskyy ynstitut yadernoy fyzyky ym. B.P. Konstantynova RAN, h. Hatchyna, Debye Institute for Nanomaterials, University of Utrecht, The Netherland, 2009.
- [2] Coz F.L., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials characterization*. 2010. V. 61. P. 283–288.
- [3] Holovan A.L., Tymoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Optycheskiye svoystva nanokompozytov na osnove porystykh system. *Uspekhy fizycheskykh nauk*. 2007. T. 177. C. 619–638.
- [4] Afanas'ev A.V., Yl'yn V.A., Moshnykov V.A. y dr. Syntez nano- y mykroporystykh struktur elektrokhymycheskymy metodamy. *Byotekhnosfera*. 2011. T. 1-2. C. 39–45.
- [5] Belov A.N. Protsessi formyrovaniya nanostruktur na osnove porystykh anodnykh oksydov metallov. Avtoreferat. M. – 2011 h.
- [6] E.O. Gordeeva, I.V. Roslyakov, A.I. Sadykov, T.A. Suchkova, D.I. Petukhov, T.B. Shatalova, K.S. Napolskii, 2018, published in *Elektrokhimiya*, 2018, Vol. 54, No. 11, pp. 999–1009.

ANODIC OXIDATION OF CUPPER-ZINC ALLOY

^aDatsenko V., ^aKhobotova E., ^bLarin V.

^a *Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, Yaroslava Mudrogo st. 25, 61002, Ukraine*

^b *Research Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Svobody sq. 4, Kharkiv, 61022, Ukraine*

The process of anodic oxidation of the copper-zinc alloy was discussed. The process of intensification of alloy C25 dissolution is caused by varying the composition and concentration of the electrolyte was shown. The areas of passivation and complete passivation of the alloy C25 in chloride and sulphate solutions was determined.

Keywords: copper-zinc alloy; anodic oxidation; passivation

АНОДНЕ ОКИСНЕННЯ МІДНО-ЦИНКОВОГО СПЛАВУ

^aДаценко В.В., ^aХоботова Е.Б., ^bЛарін В.І.

^a*Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків вул. Ярослава Мудрого, 25, 61002, Україна*

^b*Науково-дослідний інститут хімії, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, пл. Свободи 4, 61077, Україна*

Анодна обробка поверхні металів і сплавів є досить складним розділом електрохімії як в теоретичному, так і прикладному плані. Складнощі, що виникають при анодній обробці поверхні мідно-цинкових сплавів, вимагають детального вивчення анодної поведінки латуней в розчинах електролітів різного складу. Закономірності початкових стадій анодного розчинення мідних сплавів мають першорядне значення для розуміння механізму їх корозії. Анодні процеси, що відбуваються на цих сплавах, визначають кінетику корозії і характер корозійного ураження. Тому, вивчення анодних процесів в системах «сплав – поверхнева плівка – електроліт» вимагає особливої уваги, тому що

правильна їх трактування дозволить обґрунтувати вибір електроліту і режим анодної обробки металів.

Розчинення сплавів міді досліджено в роботах [1 – 6]. Їх авторами відзначено, що розчинення і пасивація мідних сплавів є складними електрохімічними процесами, що включають низку паралельних і послідовних стадій, перебіг яких залежить від різних факторів. Для мідних сплавів визначено селективність, основні стадії процесу, причини їх лімітування та впливу співвідношення компонентів у сплавах на кінетику та механізм активного розчинення та пасивації поверхні у разі корозії й анодного розчинення [1 – 4]. Показано, що шляхи інтенсифікації розчинення латуні пов'язані з варіюванням складу розчинів та із зменшенням ступеня пасивації поверхні сплаву [1, 2].

Незважаючи на велику кількість теоретичного матеріалу по анодному розчиненню сплавів [1 – 6], залишається багато невирішених питань. Зокрема, немає однозначного трактування активного розчинення сплавів, що супроводжується зміною поверхневого шару. В літературі недостатньо представлені експериментальні дані, в яких розглядаються питання впливу фазового складу на кінетику анодних процесів у широкому спектрі фазового складу й у широкому діапазоні потенціалів.

Отже, визначення зв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом є безсумнівно актуальною задачею як з наукового, так і з практичного погляду.

Мета роботи: дослідження процесу анодного окиснення α -латуні у розчинах електролітів різного складу; вивчення впливу складу та концентрації електроліту на розчинення α -латуні.

1. Методи експерименту

Електрохімічне розчинення мідно-цинкових сплавів ($Zn_{39}Cu$ і $Zn_{38}Cu$) було досліджено в розчинах електролітів $NaCl$, $NaClO_4$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$ різної концентрації. Методом електронно-зондового мікроаналізу встановлено елементний склад зразків сплавів. Для $Zn_{39}Cu$: Cu – 60,954 %, Zn – 38,99 %;

для Zn38Cu: Cu – 61,3 %, Zn – 37,97 %, Al – 0,24 %, Sn – 0,19 %. Таким чином, за результатами проведеного аналізу обрані зразки латуні повністю відповідають марці α -латуні.

Анодне розчинення α -латуней вивчали поляризаційним методом у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата ПИ – 50 – 1.1 і програматора ПР – 8, на стаціонарному електроді $\omega = 0$ об/с. Інтервал змінення потенціалу (E) – $-0,2 \div +2,0$ В; швидкість розгортки потенціалу ($S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; температура електроліту (t) – 25 °С; електрод порівняння – хлорсрібний електрод; допоміжний – платиновий. Значення потенціалів (E) електродів наведено відносно стандартного водневого електроду. Точність підтримки потенціалу $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Похибка встановлення струму поляризації ± 2 %.

2. Результати експерименту та їх обговорення

На підставі анодних поляризаційних кривих (рис. 1 – 4) визначено параметри анодного окиснення сплавів Zn39Cu і Zn38Cu у розчинах NaNO₃, NaClO₄, NaCl, Na₂SO₄. Ідентичність характеру розчинення сплаву Zn39Cu спостерігається в електролітах NaNO₃, NaClO₄ (рис. 1, 2), на відміну від розчинів NaCl, Na₂SO₄ (рис. 3, 4).

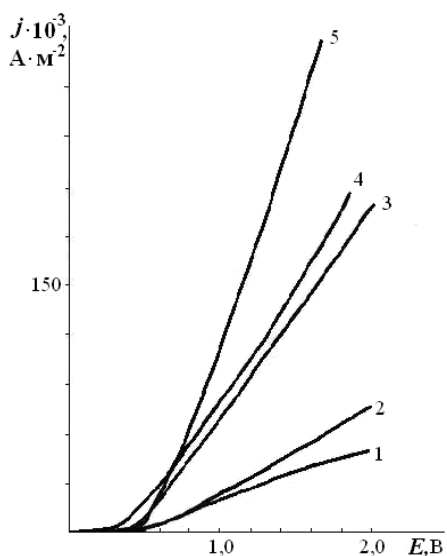


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn39Cu у розчинах NaNO₃ з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

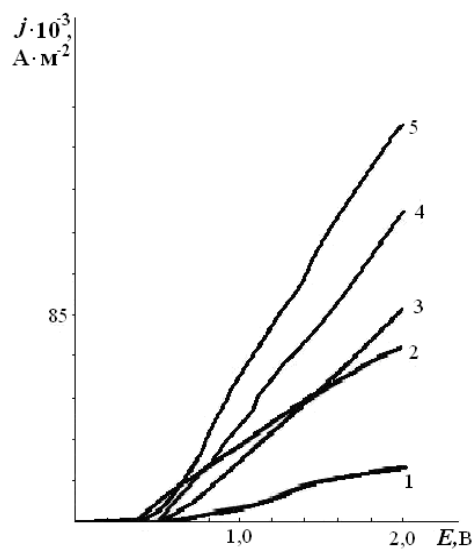


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn39Cu у розчинах NaClO₄ з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

Так само, аналогічний процес окиснення сплаву, а саме пасивація поверхні латуні, відбувається в розчинах NaCl , Na_2SO_4 (рис. 3, 4). В електролітах NaNO_3 , NaClO_4 активність розчинення латуні (рис. 1, 2) збільшується з підвищенням щільності струму j у всьому заданому інтервалі потенціалів ($E = 0 - 2,0$ В). В електролітах NaCl , Na_2SO_4 зареєстровані екстремуми j (рис. 3, криві 1 – 5 і рис. 4, криві 4 – 7).

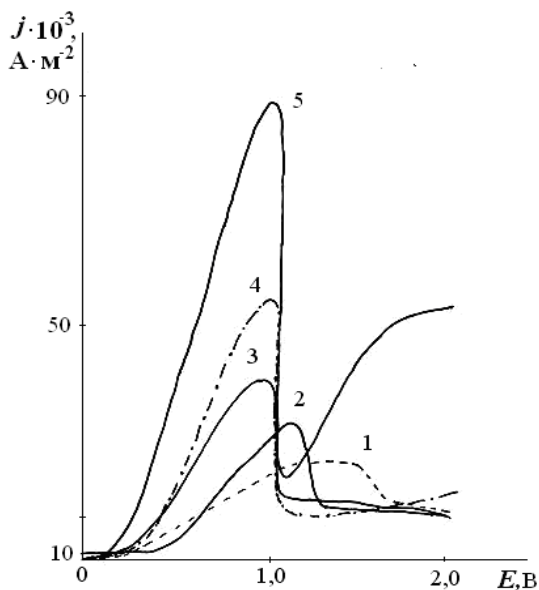


Рис. 3. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn_{38}Cu у розчинах NaCl з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

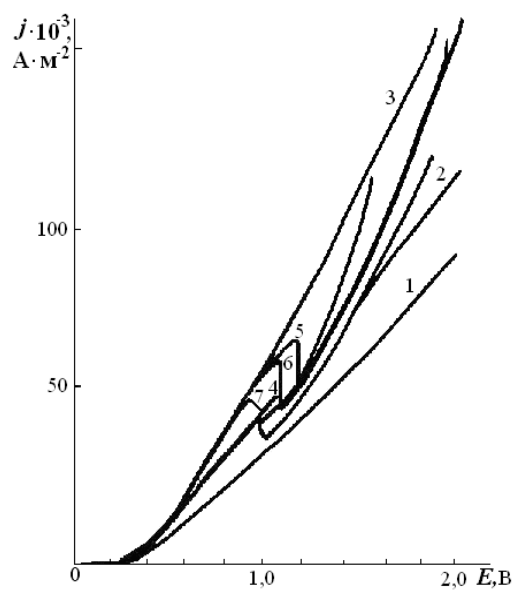


Рис. 4. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn_{39}Cu у розчинах Na_2SO_4 з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1,0; 6 – 1,25; 7 – 1,5

У хлоридних розчинах з $C_{\text{Cl}^-} = 0,5 - 2,0$ моль/л (рис. 3, кр. 1 – 5) активність окиснення сплаву спостерігається в інтервалі потенціалів $E = 0 - 0,8$ В, а при більш високих значеннях E настає пасивація його поверхні. У сульфатних електролітах з $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 - 0,5$ моль/л (рис. 4, кр. 1 – 3) активність розчинення протікає протягом інтервалу потенціалів, що досліджуються. В електролітах з $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,75 - 1,5$ моль/л (рис. 4, кр. 4 – 7) активне розчинення спостерігається до $E = 0,8 - 1,3$ В. При подальшому підвищенні потенціалу E настає пасивація поверхні аноду, про що свідчить поява максимумів щільності струму j на відповідних кривих (рис. 3, 4).

Різниця характеру окиснення α -латуні у розглянутих електролітах пояснюється незначною тенденцією нітрат- і перхлорат-іонів до комплексоутворення, тобто в об'ємі розчину стійких комплексів з катіонами металів не утворюється. Внаслідок активуючої дії іонів ClO_4^- і NO_3^- компоненти сплаву в розчинах NaClO_4 і NaNO_3 не переходять у пасивний стан, однак присутність в електроліті іонів Cl^- і SO_4^{2-} (при високих концентраціях) сприяє пасивації його поверхні.

Область активного окиснення. Як видно на кривих залежностей (рис. 1 – 3) збільшення кутів нахилу j , E -кривих в електролітах NaNO_3 , NaClO_4 і NaCl відбувається паралельно зі збільшенням концентрації відповідних аніонів у розчині, що супроводжується зростанням швидкості розчинення металевої фази [6].

У розчинах Na_2SO_4 збільшення кутів нахилу j , E -кривих спостерігається тільки з концентрацією іонів $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 - 0,5$ моль/л (рис. 4, кр. 1 – 3). При подальшому збільшенні вмісту аніона SO_4^{2-} (рис. 4, кр. 5 – 7) кут нахилу практично не змінюється.

Більш активна іонізація сплаву Zn39Cu відбувається у розчинах NaNO_3 . Це підтверджують залежності наведені на рис. 5.

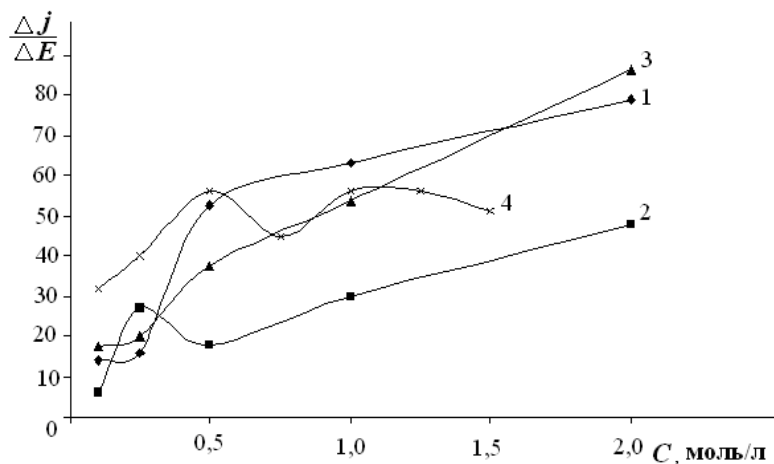


Рис. 5. Залежність $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ від концентрації електроліту C при $E = +0,95$ В для розчинів: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaClO_4 ; 3 – NaCl ; 4 – Na_2SO_4

Крива 1 (рис. 5) має більший кут нахилу ділянки активного розчинення при $C_{\text{NO}_3^-} = 0,25 - 0,5$ моль/л і більш високі значення $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ з ростом концентрації аніону в порівнянні з кривими 2 – 4 (рис. 5). На кривих 1, 3 (рис. 5) в області концентрацій електроліту 0,1 – 0,25 моль/л є ділянки з постійним значенням $\frac{\Delta j}{\Delta E}$, що свідчить про рівномірне прискорення іонізації сплаву при зазначених концентраціях аніону незалежно від його природи.

Збільшення швидкості окиснення сплаву спостерігається в області концентрацій електролітів, моль/л: $\text{NaNO}_3 \approx 0,25 - 0,5$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \approx$ до 0,5; $\text{NaCl} \approx 0,25 - 0,5$; $\text{NaClO}_4 \approx$ до 0,25. Однак зі збільшенням концентрації електроліту хід кривих змінюється. Зростання швидкості розчинення сповільнюється зі зростанням концентрації NaNO_3 і NaCl (рис. 5, кр. 1, 3). Той самий характер іонізації сплаву спостерігається і в електроліті NaClO_4 (рис. 5, кр. 2). Після деякого уповільнення процесу при $C_{\text{ClO}_4^-} = 0,25 - 0,5$ моль/л з ростом концентрації аніону ClO_4^- спостерігається подальше підвищення активності розчинення. У розчинах Na_2SO_4 (рис. 5, кр. 4) після інтенсифікації розчинення сплаву в області низьких концентрацій $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 - 0,25$ моль/л відзначено уповільнення процесу з підвищенням вмісту іона SO_4^{2-} .

Збільшення швидкості анодного процесу окиснення латуней у електролітах NaClO_4 , NaNO_3 , NaCl в порівнянні з аналогічним процесом у розчинах Na_2SO_4 може бути обумовлено поведінкою мідної складової сплаву при його розчиненні. Таким чином, по збільшенню активності окиснення сплавів Zn39Cu і Zn38Cu зазначені аніони можна розташувати в ряд



Тобто, іони SO_4^{2-} є інгібітором корозії не тільки для чистих металів, а й для α -латуней.

Область пасивації. На відповідних поляризаційних кривих у розчинах електролітів NaCl і Na_2SO_4 (рис. 3, кр. 1 – 5 і рис. 4, кр. 4 – 7) поява максимумів

j викликано утворенням пасивного шару на поверхні сплаву при підвищенні потенціалу. На анодних поляризаційних кривих з різним вмістом іонів Cl^- і SO_4^{2-} спостерігається зміщення потенціалів як початку, так і повної пасивації в позитивний бік. Пасивація поверхні сплаву в розчинах NaCl відбувається протягом всього дослідного концентраційного інтервалу (рис. 3, кр. 1 – 5). У сульфатних електролітах поява пасивації поверхні сплаву відбувається, коли $C_{\text{SO}_4^{2-}} \geq 0,75$ моль/л (рис. 4, кр. 5 – 7)

У хлоридних розчинах, на відміну від сульфатних, швидкість іонізації сплаву в пасивній області майже не залежить від потенціалу (рис. 3, кр. 1 – 4). Це пов'язано зі збільшенням кількості пасивних сполук, що утворюються на поверхні сплаву. Для розчинів NaCl потенціал пасивації ($E_{\text{п}}$), при якому починається перехід металу з активного стану в пасивний має інтервал $E_{\text{п}} = 0,8 - 0,9$ В (рис. 3, кр. 3 – 5). Для розчинів Na_2SO_4 (рис. 4, кр. 4 – 7) – $E_{\text{п}} = 0,8 - 1,3$ В.

Залежності потенціалів пасивації $E_{\text{п}}$, повної пасивації $E_{\text{пп}}$ і струмів пасивації $J_{\text{п}}$ і повної пасивації $j_{\text{пп}}$ α -латуні від вмісту іонів Cl^- і SO_4^{2-} наведено на рис. 6 і 7.

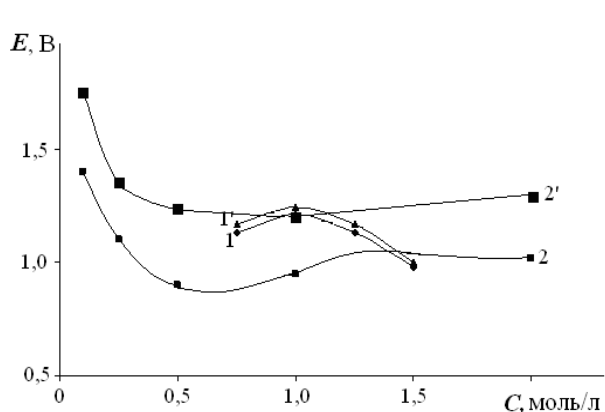


Рис. 6. Залежність потенціалів 1, 2 – пасивації $E_{\text{п}}$ і 1', 2' – повної пасивації $E_{\text{пп}}$ α -латуні від концентрації електроліту, моль/л:
1, 1' – Na_2SO_4 ; 2, 2' – NaCl

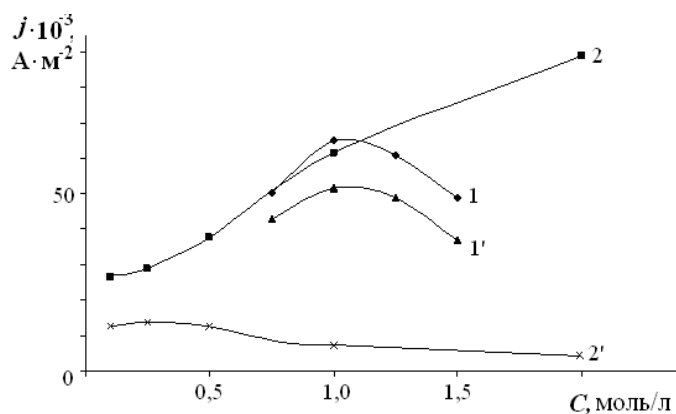


Рис. 7. Залежності 1, 2 – щільності струму пасивації $j_{\text{п}}$ і 1', 2' – повної пасивації $j_{\text{пп}}$ α -латуні від концентрації електроліту, моль/л:
1, 1' – Na_2SO_4 ; 2, 2' – NaCl

На представлених залежностях рис. 6, 7 спостерігаються деякі відмінності в зміні ходу кривих $E_{\text{п}}$ і $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{п}}$ і $j_{\text{пп}}$ від вмісту Cl^- і SO_4^{2-} . Однак, на всьому інтервалі концентрацій в електролітах Na_2SO_4 зміна ходу $E_{\text{п}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – (рис. 6, кр. 1) і $E_{\text{пп}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – залежностей (рис. 6, кр. 1'), а також $j_{\text{п}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – (рис. 7, кр. 1) і $j_{\text{пп}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – залежностей (рис. 7, кр. 1') відзначена подібність. Збільшення $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ до 1,0 моль/л призводить до зростання $j_{\text{п}}$ і $j_{\text{пп}}$, що супроводжується зсувом $E_{\text{п}}$ і $E_{\text{пп}}$ в анодну область. При подальшому збільшенні $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ і зростанні $j_{\text{п}}$, $j_{\text{пп}}$ потенціал зсувається у катодну область. Визначений максимум $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{пп}}$ свідчить про ускладнення процесу пасивації поверхні α -латуні.

При іонізації α -латуні у розчинах NaCl хід зміни залежностей $E_{\text{п}} - C_{\text{Cl}^-}$ і $E_{\text{пп}} - C_{\text{Cl}^-}$ подібні між собою (рис. 6, кр. 2, 2'). Із збільшенням C_{Cl^-} відбувається зростання $j_{\text{п}}$, що супроводжується зсувом $E_{\text{п}}$ у катодну область. Збільшення C_{Cl^-} і зростання $j_{\text{п}}$ призводить до незначного зсуву потенціалу в анодну область з подальшою стабілізацією значення. При низьких концентраціях іонів Cl^- величини $j_{\text{п}}$ і $j_{\text{пп}}$ близькі. Однак, при збільшенні у розчині електроліту C_{Cl^-} значення $j_{\text{п}}$ – підвищується, а $j_{\text{пп}}$ – зменшується (рис. 7, кр. 2, 2'). Відсутність певних максимумів $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{пп}}$, а також зниження значень $j_{\text{пп}}$ зі збільшенням C_{Cl^-} свідчить про значну пасивацію латуні.

Пасивацію при менших $E_{\text{п}}$ і більш широкій інтервал пасивації в області високих концентрацій Cl^- (рис. 3, кр. 1 – 3) можна пояснити реакцією хімічного розчинення сплаву, що відбувається паралельно [2]. Однак, пасивний стан сплаву порушується при збільшенні концентрації аніонів Cl^- і SO_4^{2-} . Про це свідчить короткий інтервал пасивації в області високих концентрацій Cl^- (рис. 3, кр. 5) і SO_4^{2-} (рис. 4, кр. 4 – 7) [2]. Процес порушення пасивності поблизу потенціалу повної пасивації $E_{\text{пп}}$ автори [2] пов'язують з виникненням у дефектних місцях пасивного шару швидкого розчинення, яке потім перетворюється у пітинги. Для виникнення пітингів рішуче значення має конкуренція між пасивною дією води и активуючою дією аніонів.

Продукти анодного окиснення α -латуні. Для визначення природи пасивних сполук α -латунь анодно поляризували в потенціостатичному режимі в розчинах електролітів NaCl і Na₂SO₄. Вибір концентрації розчинів, в яких відбувалась поляризація латуні, обумовлено найменшим значенням j_p поляризаційних кривих (рис. 3 і рис. 4).

Рентгенофазовим аналізом визначено природу поверхневих фаз сполук пасивації сплаву: у NaCl – CuOHCl; у Na₂SO₄ – Na₂SO₄, Na₂Zn(SO₄)₂·4H₂O, Na₂Cu(SO₄)₂(H₂O)₂.

Результаті електронно-зондового мікроаналізу поверхні латунного електроду наведено на рис. 8.

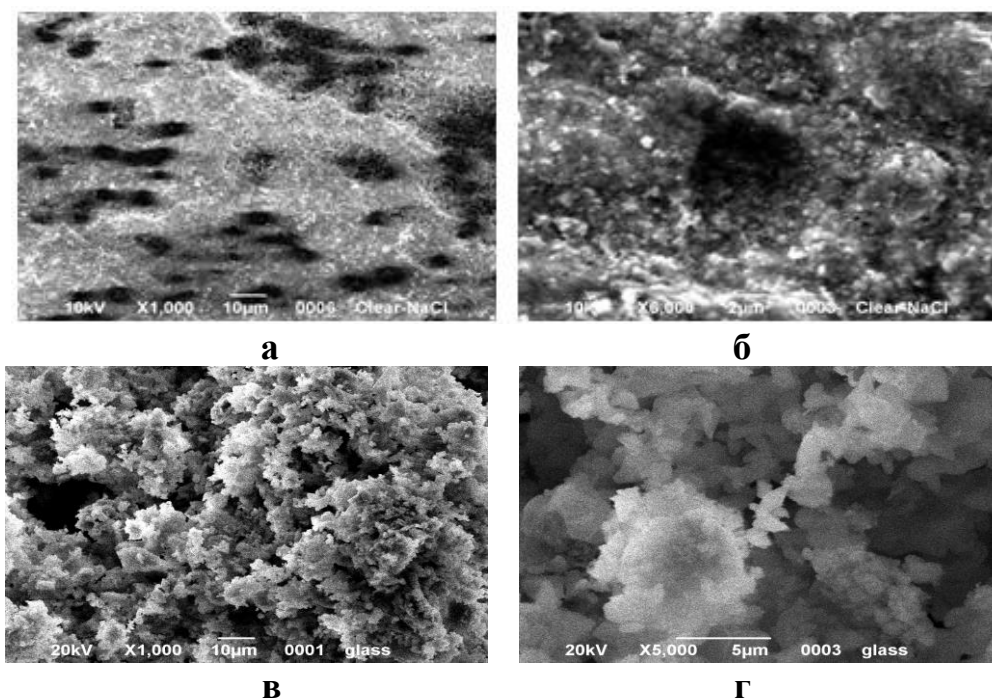


Рис. 8. Поверхня α -латуні після анодного окиснення в розчині 0,5 М NaCl (а, б); у розчині 1,5 М Na₂SO₄ (в, г). (Збільшення: а, в – 1000; б – 6000; г – 5000)

Пасивний шар поверхні латуні після травлення у хлоридних розчинах має достатньо високу повноту покриття, з одночасним зменшенням рихлості і пористості поверхневих шарів (рис. 8 (а, б)). Поверхневий шар після травлення в сульфатному розчині має пухку, пористу структуру з множинними порожнинами, складається з окремих конгломератів (рис. 8 (в, г)).

3. Висновки

У роботі розглянута залежність характеру анодного окиснення α -латуней від складу та концентрації електроліту. За інтенсифікацією активного анодного окиснення α -латуні обґрунтовано ряд аніонів $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$.

Встановлено, що в розчинах електролітів NaCl збільшення C_{Cl^-} призводить до збільшення пасивації поверхні сплаву. Для розчинів Na_2SO_4 з ростом $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ навпаки відзначено ускладнення процесу пасивації. Визначено природу поверхневих фаз пасивних шарів: у NaCl – CuOHCl; у Na_2SO_4 – Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Література

[1] L.V. Petrenko, Kinetics of anodic dissolution and passivation of doped zinc coatings: dis. Cand. chem Sciences: 02.00.05 "Electrochemistry". Dnipropetrovsk: DNU, 2015, 164 pp.

[2] V.I. Larin, E.B. Hobotova, V.V. Datsenko, L.M. Yegorova, M.A. Dobryan, Electrochemical dissolution of copper and its alloys in solutions of different composition and creation of technological processes of regeneration of waste etched solutions: monograph. Kh.: KhNU named after VN Karazin, 2009, 204 pp.

[3] M.N. Mitskaya, Ye.A. Leninskaya, Inhibition of anodic dissolution of Ni-Zn, Cu-Zn alloys in neutral and acid media: monograph. Rostov-on-Don: Growth. state builds, un-t, 2015, 117 pp.

[4] G.V. Kharina, L.V. Aleshina, A.S. Vedernikov, Corrosion behavior of the alloy LS59-1 in a solution of sodium carbonate. *Technique. Technology. Engineering*, 2 (2017) 61 – 65.

[5] C. Meudre, J. David, L. Ricq, Elaboration of copper-tin alloys coatings: effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (7) (2015) 1834 – 1839.

[6] M.M. Murtazin, D.S. Eliseev, T.M. Kitaeva, S.N. Grushevskaya, A.V. Vvedensky, Anodic formation and properties of copper oxides on Cu,Zn(α)-alloy with a structurally disordered surface layer. *Condensed media and interphase boundaries*, 1, 19 (2017) 98 – 109. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/181>

COMBINED CATHODE PROCESSES IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE

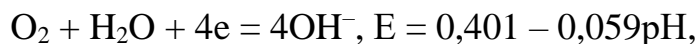
K.S. Rutkovska, G.G. Tulskeyi , I.H Chahine, A.G. Tulska

*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

Electrochemical synthesis of sodium hypochlorite is limited by the content of NaClO within 10...14 g·dm⁻³. Sodium hypochlorite can be reduced at the cathode of an electrolytic cell without diaphragm.

Application of gas diffusion cathode, obtained by the electrolysis of aqueous solution of NaCl without diaphragm is a promising way of increasing the concentration of sodium hypochlorite [1].

Aims and scope of research. Electrochemical reduction of molecular oxygen proceeds by the following reaction:



and is an alternative to the hydrogen reaction:

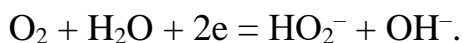


To intensify the electrochemical reduction of molecular oxygen, it is necessary to select electrode materials with low oxygen overvoltage and high hydrogen overvoltage.

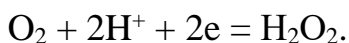
Electrochemical reduction of molecular oxygen may be proceeded through the following parallel-sequential mechanisms [2]: through the intermediate formation of hydrogen peroxide, immediately to the formation of water. That's why according to the references [2], a large attention should

be paid to research of staging of the electrochemical reduction of molecular oxygen on various types of electrode materials.

Analysis of stationary potential, which is set on electrodes during the depolarization of the cathode process by oxygen, allows us to estimate the thermodynamic possibility of various mechanisms realization. In [3] it has been shown the equilibrium in alkaline solutions on graphite, pyrographite, soot and activated carbon electrodes for the following reactions:



In acidic solutions, equilibrium has been set for the reaction:

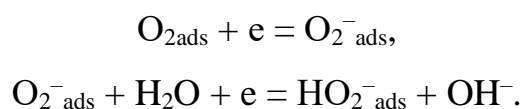


The reactions presented above indicate that the electrochemical reduction of molecular oxygen proceeds through an intermediate formation of hydrogen peroxide. The decomposition of hydrogen peroxide is the second stage.

The polarization curves on the pyrographite electrode in alkaline solution have well-defined areas of current limits that corresponds to the adherence of two and four electrons.

Using the method of a rotating disk electrode has made it possible set that in the region of the first wave molecular oxygen is reduced without breaking the O – O bond to hydrogen peroxide, which is a stable product of reaction in a wide range of potentials. Reduction of hydrogen peroxide begins in the range of second wave. Thus, the process of electrochemical reduction of molecular oxygen proceeds only through the intermediate formation of hydrogen peroxide.

On porous carbon activated by metal oxides [4], the rate of catalytic decomposition of hydrogen peroxide is much higher than on graphite. So the stage of hydrogen peroxide formation is the limiting stage on these types of electrodes. Therefore, on porous carbon activated by metal oxides, it is possible to implement a kinetic mechanism of oxygen reduction without the concentration polarization. For the most carbon materials, in neutral and slightly alkaline solutions, the reaction rate of electrochemical reduction of molecular oxygen does not depend on pH and the slope of the field with electrochemical kinetics is $2b_0$. That indicates that the process is limited by the transition of the first electron to an oxygen molecule adsorbed on the cathode surface:



It is necessary to use a gas diffusion electrode with an equally accessible surface for research the kinetic parameters of the electrochemical reduction of molecular oxygen. The equal distribution of activator materials over the surface of the gas diffusion electrode is an important factor. The most equal distribution can be achieved by impregnating the gas diffusion electrode with solutions containing activator metal salts, followed by the decomposition of the salts to the corresponding oxides..

1. Experimental technique

A gas diffusion cathode with a special current lead has been used for the cathodic oxygen reduction. This electrode has a well-developed surface for increasing the efficiency of the electrolysis process, as well as a high catalytic activity of the main process. [5].

Graphite PG-50 has been applied as a porous base. The gas diffusion cathode consists of a titanium current and gas lead and a graphite electrode fixed in a lead. The cylindrical graphite electrode has a diameter 15 mm and thickness 5 mm. The oxygen has been supplied from the air compressor from the back of the graphite electrode[4].

Voltage-current curves were obtained with a pulse potentiostat PI-50-1. The potential sweep rate is 10 mV/s. Polarization research has been performed in an electrochemical cell at 293 K. Porous graphite has been used as a cathode, anode has been made titanium with oxide ruthenium and titanium coating (ORTA). The graphite electrode has been activated by treatment in oxidizing solutions to create a layer of active carbon compounds on its surface. Nickel oxides were obtained by thermal decomposition of nickel nitrate [1].

The reference electrode is silver chloride. All potential have been recalculated according to the hydrogen electrode.

Electrochemical synthesis of sodium hypochlorite has been performed in a electrolyzer without diaphragm at 290 K in $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl on an activated cathode, and also using air supply through a gas diffusion cathode.

The determination of the NaClO content has been carried out using an iodometric method based on the oxidation of potassium iodide. The released iodine has been titrated with sodium thiosulfate solution.

2. Results and discussion

The influence of the electrode material on the cathode polarization dependences has been studied in aqueous solution of NaCl on porous graphite and graphite activated by nickel. It has been found out hat the air

supply to the gas diffusion electrode changes the character of current-voltage curves.

The current-voltage dependence for all studied cathode materials has two sections. The first section is located in the range from equilibrium potential to $-0.3\dots-0.4$ V. The second section is located at more negative potentials. Equilibrium potentials for the studied graphite electrode without coating and with an activating coating in an aqueous solution of $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl at 290 K were 0.07 V and 0.314 V respectively.

The standard potential of the oxygen reaction for described conditions is about 1.01 V. A significant shift of the equilibrium potential into the negative direction indicates the effect of adsorption processes during the formation of an electrical double layer at the electrode-electrolyte boundary.

The standard potential of the hydrogen reaction at the described conditions is about 0.42 V. Therefore, the realization of the oxygen reaction is possible for the first potential range. Current density of oxygen reduction increases with cathode polarization. A transitional region of combined oxygen and hydrogen reduction appears. Graphite activated by nickel oxides presents great catalytic activity in the oxygen reduction reaction.

However, nickel oxides have had a catalytic effect not only in the oxygen reduction reaction, but also in the hydrogen reduction reaction.

The shift from the first to the second potential ranges has been most clearly observed at current-voltage curves for the process performed without air supply. In this case oxygen dissolved in an aqueous solution has been reduced. The abrupt change shift of the current-voltage curve has been associated with the displacement of adsorbed oxygen from the surface of a

graphite cathode by water molecules at potentials more negative than 1.1 V.

The amount of oxygen increases when air is supplied through a gas diffusion cathode. The gas diffusion construction of cathode complicates the adsorption of water molecules onto the cathode surface. The oxygen reduction current increases in 2...2.5 times.

Activation of the PG-50 surface by nickel oxides contributes to an increase of the rate of cathode processes. In the first potential range, the current of oxygen reduction (without air supply) increased by 3 times. The current of oxygen reduction on the activated gas diffusion cathode increases by 2 times, compared to the non-activated cathode.

An electrochemical synthesis of sodium hypochlorite has been carried out with an activated cathode with air supply through a gas diffusion cathode.

Table 1. Concentration and current efficiency of NaClO at $j = 0,2 \text{ A/sm}^2$;
 $T = 290 \text{ K}$; $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of NaCl

Duration of electrolysis, hours	Without depolarization		With depolarization	
	C_{NaClO} , $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Current efficiency, %	C_{NaClO} , $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Current efficiency, %
1	7,9	56,1	10,1	62,2
2	11,9	42,2	15,8	55,8
4	14,7	25,9	20,1	55,5
6	14,7	17,2	23,2	51,8
8	14,7	12,8	26,4	38,2
10	14,7	10,2	27,2	27,3

In the first case, the current efficiency of sodium hypochlorite gradually decreases down to a maximum concentration of NaClO $14 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. When air is supplied to the gas diffusion electrode, the concentration of sodium hypochlorite exceeds the amount of this concentration in the first case. The limiting concentration of NaClO was about $27 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, with the gas diffusion mode.

The obtained results have shown the inhibition of supply of ClO^- ions to the cathode surface which helped to reduce the loss of ClO^- due to their cathode reduction.

3. Conclusion

The application of a gas diffusion cathode makes it possible to slow down the process of cathode reduction of hypochlorite ions. In 3 hours the current efficiency increased from 29 % to 55 %. This obstacle had a positive impact on the specific electricity consumption.

The oxygen reduction current in the gas diffusion mode, increases by 2 times due to the using of a porous graphite cathode PG-50 activated by nickel.

Changing the air supply modes in the gas diffusion cathode allows to control the combined cathode processes. The limiting concentration of NaClO raised up from 14 to $27 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ due to the activation of the surface of graphite gas diffusion cathode.

Thus, the balance electrochemical synthesis of sodium hypochlorite has proved the effectiveness of the proposed technical solution.

References

- [1] B.I. Bayrachny, A.G. Tulskeya, V.B Bayrachny, *Journal of Applied Chemistry* 86 (2013) 1780–1785.
- [2] P.A. Christensen, T. Yonar, K Zakaria, *Ozone: Science & Engineering* 2013, 35(3), 149–167.
- [3] T. Reier, H. N. Nong, D. Teschner, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017), 1601275.
- [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.
- [5] Y. Sha, T.H. Yu, B.V. Merinov, P. Shirvanian, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011), 572–576.

TERNARY Fe-Co-Mo ALLOYS AS CATALYTIC MATERIALS IN OXIDATIONS REACTIONS OF LOW MOLECULAR WEIGHT ALCOHOLS

Yu.I. Sachanova, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M.N. Volobuyev

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",

2 Kyrpychova St., 61002 Kharkiv, Ukraine

The electrocatalytic properties of ternary Fe–Co–Mo alloys synthesized from complex Fe(III) –citrate electrolytes are discussed. The relationship between the composition and surface morphology of electrolytic alloys is considered. It was found that the optimal content of molybdenum in the alloy ranges from 12 to 18 at.%. The increase in the content of this component is not possible, since it can lead to cracking and wear of the surface due to the occurrence of internal stresses. The formation of the globular structure of the alloy Fe-Co-Mo is due to the presence of a refractory metal. The resulting alloys exhibit electrocatalytic activity in the oxidation reactions of methanol and ethanol, as evidenced by the high values of currents in the anodic and cathodic regions of cyclic voltammetric dependencies with maximum values at 0.56 V and 0.6 V, respectively. The course of adsorption of methanol and ethanol on the surface of the alloy Fe-Co-Mo has been established.

Keywords: molybdenum, complex citrate electrolytes, galvanic alloys, electrooxidation, electrocatalyst, fuel cell.

ТЕРНАРНІ СПЛАВИ Fe-Co-Mo ЯК КАТАЛІТИЧНІ МАТЕРІАЛИ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПИРТІВ

Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Волобуєв М.Н.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",

вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна

Перспективним напрямком світової енергетики є розробка альтернативних джерел енергії, серед яких чільне місце посідають паливні елементи, а одним із пріоритетних завдань в цьому напрямку є синтез електродних матеріалів. До числа таких матеріалів відносять і електролітичні покриття сплавами на основі

металів групи феруму, що пов'язано як із простотою їх нанесення з водних розчинів, так і наявністю значної сировинної бази. Саме ці чинники зумовлюють значний інтерес світової спільноти до синтезу електролітичних покривів означеними сплавами з аморфною структурою через притаманну їм високу каталітичну активність, керувати якою можна варіюванням співвідношення між компонентами сплаву або додаванням компонентів-аморфізаторів. В ролі останніх найчастіше використовують тугоплавкі метали, які суттєво впливають на структуру, морфологію та функціональні властивості синтезованих матеріалів. Втім, розв'язання поставлених задач вимагає встановлення зв'язків між хімічним складом електролітичних покривів і їх експлуатаційними характеристиками та визначення кінетичних закономірностей перебігу електродних реакцій, що дозволить розширити сферу застосування таких сплавів, як каталітичних матеріалів паливних елементів, на галузь електрохімічної енергетики.

Найчастіше паливні елементи (ПЕ) розглядають як джерела електричної енергії для портативних пристроїв та живлення негабаритних пристроїв стаціонарного базування. Однією із головних задач при створенні ПЕ вважається розробка стабільних в роботі та ефективних каталітичних систем. До числа ПЕ, які набули широкого розповсюдження, відносять такі, що працюють на окисненні низькомолекулярних спиртів, головним чином – метанолу. Кращим каталізатором електроокиснення метанолу вважається платина, а головними недоліками її використання є отруєння поверхні продуктами реакцій та висока вартість самого каталітичного матеріалу. Таким чином, головна мета досліджень полягає в суттєвому зменшенні використання дефіцитних металів платинової групи та впровадженні в процес виготовлення стійких каталітичних матеріалів для ПЕ з більш дешевих металів, які б не поступались останнім за функціональними показниками.

Відомо [1-3], що високу активність в реакціях окиснення спиртів виявляють системи PtSn/C. Однак, використання таких каталізаторів обмежене як через

високу вартість основного компонента каталітичного матеріалу – платини, так і низьку корозійну тривкість вуглецевої основи, що призводить до руйнування підкладки та наступного відшарування металевої системи від носія і, як наслідок, руйнування каталізатора. Для окиснення спиртів у лужних середовищах розроблено каталітичні матеріали на основі паладію [3, 4], які проявляють навіть кращі властивості у порівнянні з платиновмісними, а електролітичні сплави паладію з нікелем і кобальтом [5, 6] за властивостями не поступають зазначеним. Відомі роботи з дослідження електрокаталітичних властивостей бінарних і тернарних сплавів на основі металів групи феруму [7, 8], які цілком можуть бути альтернативою платиновмісним каталізаторам. Підвищення каталітичного ефекту при окисненні метанолу спостерігається при введенні до складу активної маси оксидів перехідних металів. Результати численних досліджень свідчать [9–11], що як каталітичний матеріал найчастіше застосовують сплави аморфної структури, які відрізняються від матеріалів кристалічної структури підвищеною активністю та селективністю в електродних реакціях.

Як паливо для ПЕ широко застосовують водень, бензин та інші вуглеводневі сполуки. Значення енергетичної ємності для водню складає 32,95 кВт·год/кг, що значно вище ніж для вуглеводнів, однак труднощі, пов'язані із зберіганням водню у стисненому стані, завантаженням в ПЕ, небезпечність транспортування підвищують інтерес до пошуку інших видів рідкого палива. Такі органічні види палива, як метанол і етанол почали доволі часто використовувати в означених розробках, що безпосередньо пов'язано з їх фізико-хімічними характеристиками. Доволі висока енергетична ємність спиртів (метанол – 6,07 кВт·год/кг, етанол – 8,1 кВт·год/кг), порівняна з існуючими видами подібного палива (наприклад, бензин – 10,5 кВт·год/кг), дає підстави вважати ці спирти альтернативою вуглеводневому паливу. Ще однією перевагою використання саме етанолу слід вважати його екологічну та хімічну безпеку, меншу токсичність [1], а також можливість отримання з рослинних матеріалів.

В свою чергу, альтернативні безплатинові електродні матеріали, як електрокаталізатори окиснення цих речовин, можуть знайти застосування для аналізу повітря на наявність означених сполук, тобто в ролі сенсорних матеріалів.

Наведений аналіз науково-технічної інформації обумовив мету даної роботи – визначення каталітичної активності гальванічних покриттів Fe-Co-Mo в реакціях електроокиснення низькомолекулярних спиртів у лужному середовищі та встановлення механізму анодних реакції за участю метанолу і етанолу.

1. Методика експерименту

Покриття тернарним сплавом Fe-Co-Mo наносили на плоскі зразки з маловуглецевої сталі. Попередня обробка зразків включала шліфування, знежирення в розчині карбонату натрію при 50 °С, промивання, травлення в суміші хлоридної та сульфатної кислот при температурі 20 °С і ретельну промивку в проточній воді [12]. Покриття сплавом формували з комплексних цитратних електролітів [13, 14] при рН 4,2 – 4,5. Електроліти готували з аналітично чистих реагентів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчини змішували в певній послідовності. Кислотність розчинів контролювали рН-метром рН-150М зі скляним електродом ESL-6307. Сплави наносили в гальваностатичному режимі при густині струму 3 А/дм² і температурі розчинів 28 – 30 °С. Як анод використовували пластину з нержавіючої сталі, відношення площі катода до анода становило 1 : 7 – 1 : 10.

Морфологію поверхні покриттів вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM) з використанням сканівного зондового мікроскопу NT-206. Хімічний склад покриттів встановлювали рентген-флуоресцентним аналізом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ» [15]. Верифікацію результатів здійснювали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованому в систему SEM.

Електрокаталітичну активність багатокomпонентного сплаву в реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів оцінювали при температурі 25 °С в модельних лужних розчинах складу 0,1М NaOH + 1М C₂H₅OH (1М CH₃OH) методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) при швидкостях розгортки потенціалу в діапазоні 0,002...0,050 В/с. Вимірювання проводили в стандартній трьохелектродній комірці ЯСЕ–2. Як електрод порівняння використовували хлоридсрібний, допоміжний – платинову спіраль.

2. Результати та їх обговорення

Передумовою використання сплаву, як каталітичного матеріалу, є відповідна морфологія поверхні, а утворення аморфної структури є чинником його високої ефективності. В основі аморфізації сплаву головна умова – відмінність у розмірах атомів та вміст сплавотвірних компонентів у складі покривів. Атомний радіус молібдену (0,139 нм) більше, ніж у феруму (0,126 нм) та кобальту (0,125 нм), тому цей факт, як і різниця будови кристалічних ґраток, сприятимуть утворенню аморфної структури. Спираючись на позитивний досвід отримання сплавів, до складу яких входять тугоплавкі компоненти [12, 16–18], можна сподіватись, що збільшення вмісту такого тугоплавкого компоненту, як молібден, також буде сприяти утворенню не кристалічної, а аморфної структури.

Дослідження морфології покривів методом сканівної електронної мікроскопії свідчить (рис. 1), що гальванічні покриття сплавом Fe-Co-Mo мають рівномірно розвинену глобулярну поверхню. Наявність у складі покривів до 18 ат. % молібдену сприяє утворенню суцільних покривів та формуванню саме глобулярної поверхні. Подальше збільшення вмісту компонента-аморфізатора є недоцільним, тому що призводить до появи внутрішніх напружень [14, 19, 20] та, як наслідок, розтріскування покривів і погіршення стану поверхні.

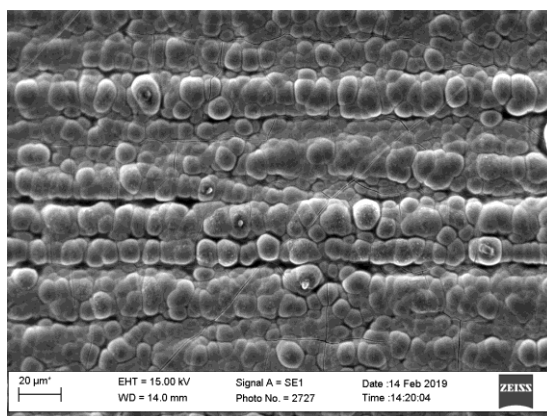
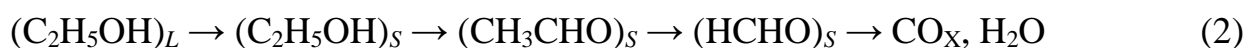
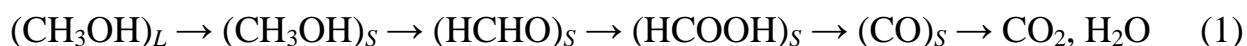


Рис. 1. Морфологія покриттів Fe-Co-Mo, осаджених в гальваностатичному режимі, $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$

Морфологія та ступінь розвинення поверхні покриттів сплавом Fe-Co-Mo забезпечують високу питому площу поверхні та її глобулярний характер і, на нашу думку, можуть бути сприятливими чинниками високої активності сплаву, як електрокаталізатора. Іншим вектором визначення синтезованого сплаву, як електродного матеріалу в реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів – метанолу і етанолу, є його прогнозована електрокаталітична активність.

Процес окиснення метанолу (1) та етанолу (2), як послідовність перетворень, можна надати наступними ланцюгами :



де $()_L$ – частинки у розчині, $()_S$ – адсорбовані проміжні продукти реакцій.

В брутто-формі окиснення низькомолекулярних спиртів є сукупністю спряжених парціальних реакцій [21], що перебігають на електродах (табл.). Цілком істотно, наведені схеми не відбивають повною мірою механізм реакцій, на перебіг яких суттєво впливає матеріал електрода.

Визначення механізму окиснення цих речовин на Fe-Co-Mo електродах ґрунтується на результатах системного аналізу ЦВА та застосуванні кінетичних критеріїв реакцій [22]. Встановлено, що у діапазоні потенціалів електроокиснення низькомолекулярних спиртів спостерігається один пік

струму i_p (рис. 2) – максимуми зафіксовані за прямої (анодної) та зворотної поляризації при потенціалах 0,56 В та 0,6 В, відповідно.

Таблиця. Електродні реакції в процесі електроокиснення етанолу та метанолу

Електродні реакції	Метанол	Етанол
анод	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_2 + 6e + 6\text{H}^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{CO}_2 + 12e + 12\text{H}^+$
катод	$3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12e \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$

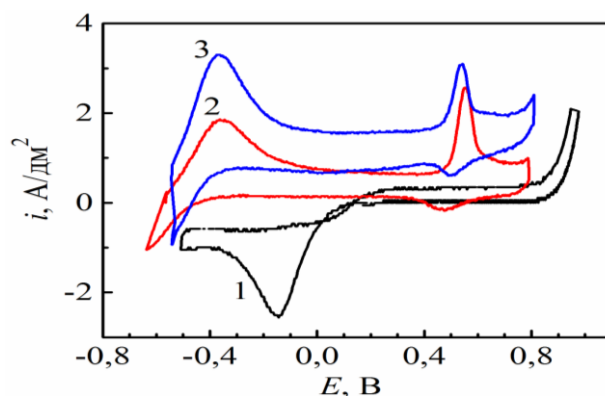


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми Fe-Co-Mo електродів у розчинах: 1 – 0,1 М NaOH; 2 – 0,1 М NaOH, 1М C₂H₅OH; 3 – 0,1 М NaOH, 1М CH₃OH

Співставлення циклічних вольтамперограм для сплаву Fe-Co-Mo у фоновому розчині (0,1 NaOH) та лужному розчині метанолу (етанолу) свідчить про активне окиснення цих речовин, тобто відбиває ефективність синтезованих покриттів в електрокаталітичних реакціях за участю низькомолекулярних спиртів.

Для визначення механізму сповільненої стадії проаналізовано залежності характеристичних критеріїв, за результатами яких встановлено лінійний характер залежності $\sqrt{i_p} - f(s)$ та її зростання з підвищенням швидкості розгортки потенціалу s , що є свідченням адсорбції реактанта, як і закономірне зростання піків струму прямої та зворотної поляризації зі збільшенням s .

Залежність значень піків струму i_p від s має лінійний характер та виходить з початку координат (рис. 3), що відбиває оборотність процесу з гальмуванням адсорбційної стадії.

Значення критерію Семерано X_s , який відбиває оборотність електрохімічних перетворень, для процесів окиснення метанолу і етанолу на досліджуваному сплаві становлять 0,78 і 0,77, відповідно, що є свідченням адсорбції реактанта на поверхні електроду.

Потенціали піків E_p прямої поляризації для сплаву Fe-Co-Mo мають більш позитивні значення, ніж на платиновому електроді, а графічна залежність $E_p - \lg s$ є лінійною, що також підтверджує роль адсорбційних явищ на поверхні тернарного сплаву. За кутовим коефіцієнтом k в координатах $E_p - \lg s$ було визначено добутки коефіцієнта переносу на число електронів (αz), які становлять 0,2 для метанолу та 0,5 для етанолу. Аналіз залежності відношення піків струму за прямої та зворотної поляризації від параметру s , зростання піка струму прямої поляризації у порівнянні зі зворотним і те, що відношення $i_{p(a)}/i_{p(k)} < 1$, свідчать про адсорбцію низькомолекулярного спирту на поверхні сплаву Fe-Co-Mo.

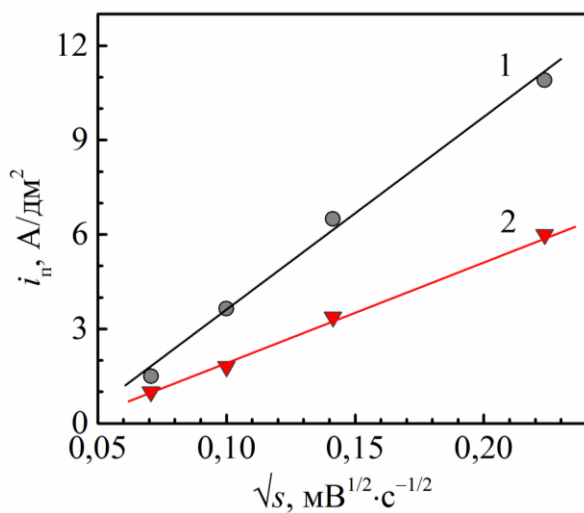


Рис. 3. Лінеаризація залежностей в координатах $i_p - \sqrt{s}$ для сплавів Fe-Co-Mo в розчинах: 1 – метанолу; 2 – етанолу

Помітний зсув потенціалів у бік більш позитивних значень, що спостерігається на електродах з тернарним сплавом (2) (рис. 4), та динамічне зростання густини струму анодного і катодного піків також свідчать про оборотність процесу окиснення спиртів.

Співставлення циклічних вольтамперограм окиснення досліджуваних спиртів (рис. 4) на платиновому електроді (1) та тернарному сплаві (2) відбиває ефективність електродів із активним шаром Fe-Co-Mo, оскільки значення струму окиснення на сплаві навіть вищі, ніж при використанні платинового електроду. Наявність таких максимумів на залежності (2) та їх відсутність на залежності (1) дозволяє дійти висновку щодо безпосередньої участі сплаву Fe-Co-Mo в реакціях електроокиснення метанолу та етанолу. Зазначимо, що струми окиснення метанолу на сплаві Fe-Co-Mo ($2,3 - 2,8 \text{ A/дм}^2$) нижчі, ніж етанолу ($4,5 - 5,5 \text{ A/дм}^2$), в той же час за майже однакових потенціалів початку окиснення спиртів, потенціали піків окиснення етанолу є негативнішими.

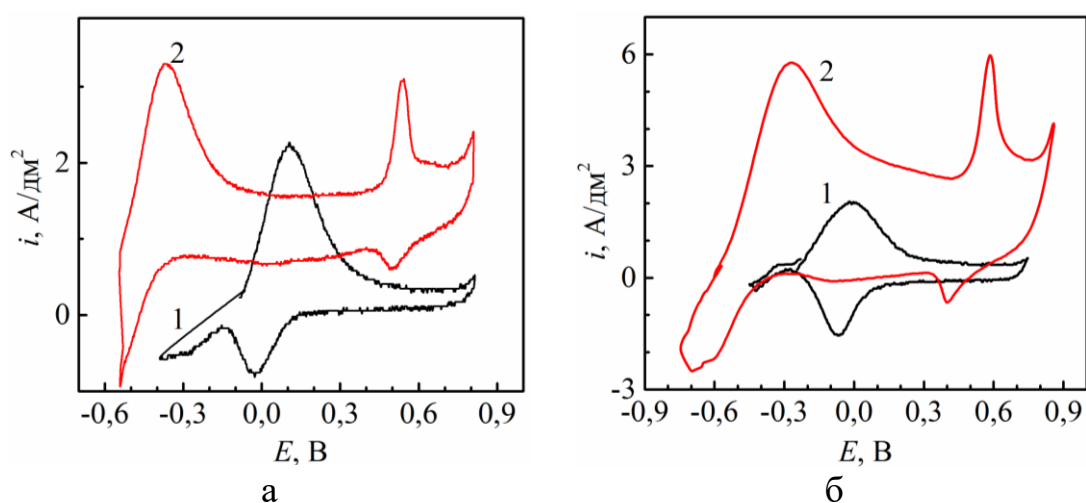


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми електроокиснення метанолу (а) і етанолу (б) на: 1 – Pt; 2 – Fe-Co-Mo; $s = 5 \text{ мВ/с}$

Із збільшенням числа циклів поляризації зростають піки струму при прямій поляризації, а потенціали, за яких фіксовані піки струму, зсуваються у бік більш позитивних значень (рис. 5).

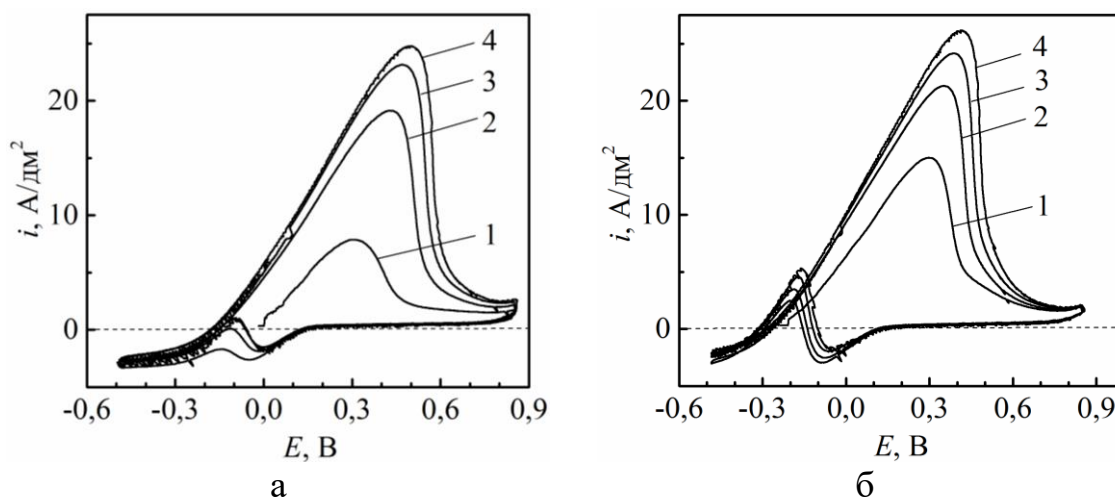


Рис. 5. Поліциклічні вольтамперограми електроокиснення метанолу (а) і етанолу (б) на сплавах Fe-Co-Mo, $s = 5$ мВ/с

Такий характер залежностей та зростання піків струму у кожному наступному циклі безпосередньо залежить від геометричного фактору – у процесі електроокиснення метанолу та етанолу відбувається розвинення поверхні електродного матеріалу (рис. 6), що можна вважати свідченням активної участі в процесах електроокиснення спиртів. Іншим чинником, крім розвинення поверхні, який зумовлює такий характер динаміки ЦВА, є збагачення поверхні електроду каталітично-активними центрами. В той же час фактична стабілізація густини струму піку після 5 – 6 циклів поляризації свідчить про завершення трансформації поверхні.

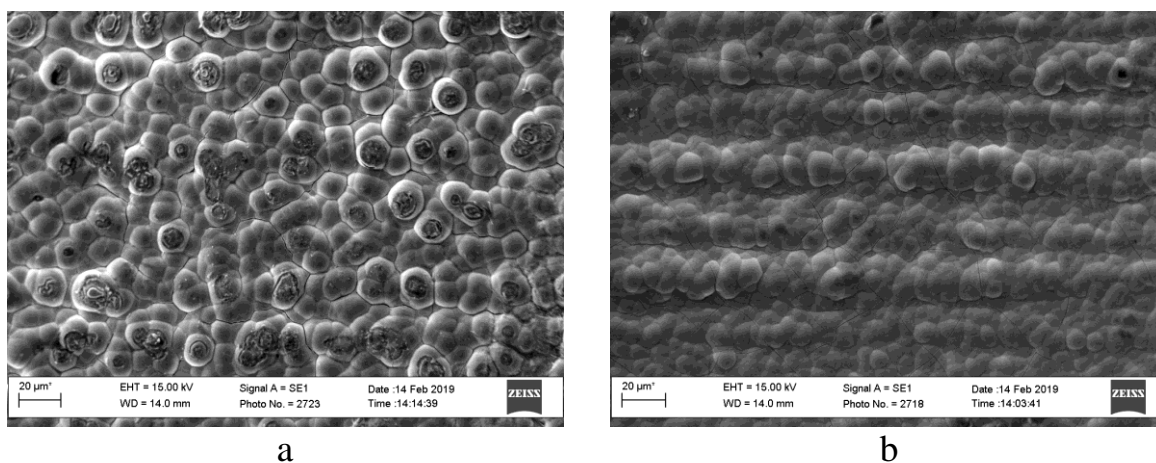


Рис. 6. Морфологія покриттів Fe-Co-Mo після поліциклічного електроокиснення етанолу (а) і метанолу (б)

Слід зауважити, що покрити тернарними сплавами Fe-Co-Mo виявилися більш стійкими анодними матеріалами при окисненні метанолу, ніж етанолу, відбитком чого є змінення характеру і морфології поверхні (рис. 6). Однак, зважаючи на стабільність електрохімічної поведінки і морфології поверхні електродів ПЕ в умовах тривалої роботи в агресивних розчинах низькомолекулярних спиртів, покрити тернарними сплавами Fe-Co-Mo можна вважати стійкими при роботі з означеним паливом.

3. Висновки

З комплексних цитратних електролітів одержано гальванічні покрити сплавом Fe-Co-Mo з вмістом молібдену до 18 ат. %, які утворюють рівномірно розвинену глобулярну поверхню. Дослідженням каталітичних властивостей тернарного сплаву в анодних реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів встановлено його високу електрокаталітичну активність, про що свідчать вищі, навіть у порівнянні із платиновим електродом, значення анодних і катодних піків струму на циклічних вольтамперограмах. На підставі аналізу кінетичних критеріїв встановлено, що електродний процес перебігає оборотно і контролюється стадією адсорбції спиртів. Досліджувані сплави виявилися більш стійкими анодними матеріалами в реакціях окиснення метанолу, ніж етанолу, за присутності якого відбувається незначне розвинення поверхні зі збагаченням поверхні електрода каталітично-активними центрами. Одержані результати свідчать, що гальванічні покрити сплавом Fe-Co-Mo можна розглядати як перспективні каталітичні матеріали для паливних елементів.

Література

- [1] I. Jiang, R. Chen, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **35** (1) (2010) 365–372.
- [2] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* **55** (2005) 65–72.
- [3] Y. Wang, S. Zou, W-B Cai, *Catalysts*, **5**(3) (2015) 1507–1534.
- [4] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 3431–3450.
- [5] M.S. Ahmed, S. Jeon, *ACS Catalysis*, **4**(6) (2014)1830–1837.

- [6] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Järås, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 139–150.
- [7] H.V. Karakurkchi, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M.D. Sakhnenko, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52(1) (2016) 43–49.
- [8] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science*, 445 (2018) 298–307.
- [9] Chao Xu, Jian-ming Li, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **41**(31) (2016) 13341–13349.
- [10] T. Ioroi, T. Akita, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, and K. Yasuda, *Electrochim Acta*, **52**(2) (2006) 491–498.
- [11] B. Rajesh, R. Thampi, J.-M. Bonard, *J. Power Sources*, **141**(1) (2005) 35–38.
- [12] M. Ved', M. Glushkova, N. Sakhnenko, *Functional Materials*, 20(1) (2013) 87–91.
- [13] M.V. Ved', I.Yu. Ermolenko, N.D. Sakhnenko, S.I. Zyubanova, Yu.I. Sachanova, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **53**(6) (2017) 525–532.
- [14] I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, Y.I. Sachanova, *Nanoscale Research Letters*, 12 (2017) 352.
- [15] A.V. Karakurkchi, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko, S.I. Zyubanova, Z.I. Kolupayeva, *Functional Materials*, 22(2) (2015) 181–187.
- [16] T.Y. Morante-Catacora, Y. Ishikawa, C.R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 103–112.
- [17] I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov, E.A. Bugaev, *Instruments and Experimental Techniques*, **56**(1) (2013) 84–86.
- [18] L. Silveira Parreira, J.C. Martins da Silva, M. D'Villa-Silva, F. Carmona Simoes et. al., *Electrochim. Acta*, 96 (2013) 243–252.
- [19] M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko, T.A. Nenastina, Springer International Publishing AG, part of Springer Nature (Chapter 1), (2018) 3–34.
- [20] I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, L.P. Fomina, I.G. Shipkova, *Functional materials*, 25(2) (2018) 274–281.
- [21] M.R. Tarasevich, A.V. Kuzov, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 7 (87) (2010) 86
- [22] J. Allen Bard, R. Larry Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., 2001, John Wiley & Sons, 850 p.

MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF CERAMIC-LIKE PEO-COATINGS ON Al ALLOYS

Karakurkchi A.V., Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Gorokhivskiy A.S.,
Bohdanova K.B., Stepanova I.I.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The results of studies the PEO of Al alloys in alkaline electrolytes are presented. It is established that the presence of alloying components in the alloys composition complicates the formation of the surface ceramic-like layer. To homogenize the surface and obtain oxide coatings, doped with Co and Mn, electrolytes based on KOH and $K_4P_2O_7$ with the addition of manganate- and cobalt(II) ions were used. PEO in these electrolytes allows to obtain mixed oxide coating $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ and $Al_2O_3 \cdot CoO_y$. The rational modes of PEO aluminum alloys were substantiated to obtain coatings with high transition metals oxides contents. It is shown that the incorporation of MnO_x and CoO_y changes the morphology and structure of oxide layers.

Keywords: PEO; Al alloy; mixed oxides; ceramic-like coating; morphology; phase structure; catalytic activity.

МОРФОЛОГІЯ ТА СТРУКТУРА КЕРАМІКО-ПОДІБНИХ ПЕО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ АІ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С.,
Богданова К.Б., Степанова І. І.

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний
інститут", Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Розвиток науко- і матеріалоемних галузей промисловості,

підвищення складності, точності, надійності, універсальності технічних пристроїв та їх елементів обумовлює широке використання покривів різного функціонального призначення для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів. З цією метою широко використовуються технології інженерії поверхні, які включають методи спрямованих змін характеристик поверхневих шарів [1–3], зокрема нанесення захисних шарів, плівок та покривів; модифікування (зміна фізико-хімічних властивостей) поверхневих шарів основного матеріалу; комбіновані методи (поєднання модифікування та нанесення покривів); управління морфологією та мікротопографією поверхонь. Із використанням зазначеного підходу на даний час вирішуються питання підвищення зносостійкості, протикорозійного захисту, зменшення забруднення навколишнього середовища, а також багато інших проблем.

Тому, одним із актуальних практичних завдань є розробка високоефективних екологічно чистих способів інженерії поверхні металевих носіїв з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик.

Перспективним комбінованим методом, що використовується для модифікування поверхні з одночасними нанесенням оксидного шару, є плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) у водних електролітах [4, 5]. Особливістю ПЕО є формування наноструктурованих композиційних покривів, що складаються із матриці оксиду основного металу, в яку інкорпоровані компоненти та переплави робочого розчину.

На даний час технологія ПЕО-обробки достатньо повно опрацьована для вентильних металів (алюміній, титан, магній), про що свідчить значна кількість робіт з результатами досліджень як іноземних, так і вітчизняних вчених. Сформованим ПЕО-покривам притаманні висока механічна міцність, термічна стійкість, корозійна тривкість, а також каталітичні властивості в реакціях знешкодження токсичних компонентів у рідкій та газовій фазах [6, 7].

Алюміній та сплави на його основі використовуються як конструкційні матеріали та носії для активних систем різноманітного призначення, що обумовлено комплексом їх фізико-механічних і хімічних властивостей. Легування алюмінію магнієм, манганом, залізом, кремнієм, міддю і іншими компонентами підвищує міцність, твердість, сприяє набуттю жароміцності та інших властивостей. В той же час відбуваються також і небажані зміни: неминуче знижується електропровідність, у багатьох випадках погіршується корозійна стійкість в агресивних середовищах, підвищується відносна щільність. Причиною цього є гетерогенність структури і поверхні матеріалів, зумовлена утворенням інтерметалічних сполук легувальних компонентів з основним металом і домішками. Це, в свою чергу, ускладнює процес обробки алюмінієвих сплавів, особливо з нанесенням покривів значної товщини.

Тому розробка способів поверхневої обробки складнолегованих сплавів алюмінію є актуальним завданням, розв'язанню якого і присвячено дане дослідження.

Метою роботи ставилось вивчення особливостей ПЕО алюмінієвих

сплавів у лужних електролітах з формуванням допованих манганом та кобальтом керамікоподібних покривів, а також дослідження складу, морфології та структури синтезованих оксидних систем.

1. Методика експерименту

Керамікоподібні покриви формували на зразках промислових сплавів алюмінію Д16 (ГОСТ 4784), АМц (ГОСТ 4784), АК12М2МгН (ГОСТ 1583) методом ПЕО в гальваностатичному режимі. Для нанесення покривів використовували лабораторну установку, яка включала промислове стабілізоване джерело постійного струму Б5-50 (Україна), електролітичну комірку з примусовим охолодженням і перемішуванням робочого електроліту (рис. 1).

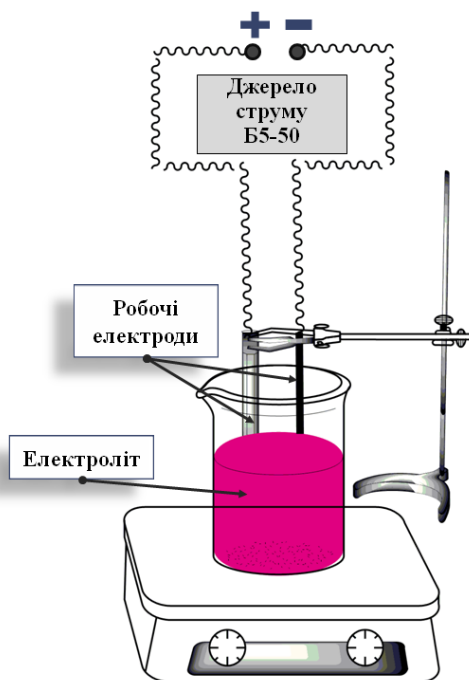


Рис. 1. Схематичне зображення лабораторної установки для формування ПЕО-покривів

Як робочі параметри процесу ПЕО фіксували хронограми струму і напруги на комірці, стадії ПЕО контролювали візуально та за показниками приладів. Густина струму поляризації становила 5–20 А/дм², кінцева напруга окиснення – 120–240 В. Температуру електроліту підтримували в межах 20–25°C.

Поверхню зразків перед нанесенням покривів шліфували наждачним папером, знежирювали, промивали водою та сушили при температурі 30°C.

Покриви формували із водних розчинів електролітів на основі КОН або K₄P₂O₇, до складу яких вводили добавки KMnO₄ і CoSO₄, відповідно. Для приготування робочих розчинів використовували реактиви марки “хч” або “чда” та дистильовану воду.

Морфологію поверхневих шарів досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопу ZEISS EVO 40 XVP. Хімічний склад сформованих покривів визначали з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350.

Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому Co-K α випроміненні ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Ідентифікацію фаз проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , А) і відносних інтенсивностей експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Процесу формування покривів на сплавах алюмінію в зазначених розчинах притаманні всі основні закономірності класичного ПЕО. Хронограми напруги в цьому випадку мають класичний вигляд із

поділом на характерні області: доіскрову (формування фазового оксиду), іскрову (люмінесценція та іскріння), мікродугових (запалювання мікродугових розрядів) і дугових розрядів (перехід мікродугового розряду в дуговий) [4, 8].

До складу оксидних шарів, що формуються методом ПЕО, можуть бути введені сполуки перехідних, благородних, рідкісних металів, деякі неметали. Прогнозовано, природа допантів впливатиме на функціональні властивості сформованих оксидних шарів [7, 9].

Вибір мангану та кобальту, як допуючих компонентів оксидних покривів, обумовлений їх високими каталітичними властивостями в реакціях нейтралізації токсичних компонентів [10, 11]. При цьому важливим фактором є форма існування електродноактивних частинок компонентів електроліту в електрохімічних та хімічних перетвореннях під час ПЕО.

Оброблювані матеріали містять у своєму складі значну кількість зміцнювальних фаз та інтерметалічних сполук. Відтак, поверхня сплавів характеризується високою гетерорезистивністю, що зумовлює певні відмінності в електрохімічній поведінці основного металу та легувальних компонентів.

Нами висловлено припущення, що ефективність анодного оксидування сплавів типу Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mn-Fe та Al-Si буде значно вищою, якщо в процесі анодної обробки парціальні процеси окиснення складових розпаралелити. Таку процедуру можна надати схемою (рис. 2), що враховує одночасний перебіг декількох реакцій, зокрема анодного оксидування алюмінію з основної матриці сплаву $(Al)_s$ та

його інтерметалідів $(Al-Cu-Mg)_s$ і $(SiCuAl_2)_s$, а також іонізацію сплавотвірних компонентів з утворенням комплексів, що здатні розчинятися в об'ємі електроліту.

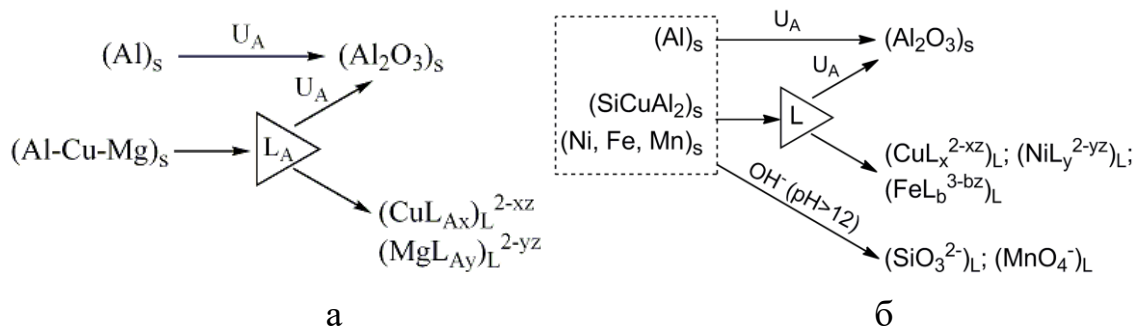


Рис. 2. Схема паралельних реакцій при анодному окисуванні сплавів алюмінію Д16 (а) та АК12М2МгН (б) при напрузі U_A в лужному розчині за присутності ліганду L

Це можливо за умови введення до складу електроліту сильного окисника або ліганда L , який повинен задовольняти ряду вимог (сумісність з компонентами електроліту, термічна і хімічна стабільність, тощо). Для окисника важливим параметром є висока окиснювальна здатність, в той же час як для ліганда – утворення міцних комплексів зі сплавотвірними компонентами та інтерметалічними сполуками.

Реалізація запропонованого підходу дозволить гомогенізувати склад поверхневого шару оброблюваних сплавів шляхом зменшення вмісту легувальних компонентів, а також створити умови для формування рівномірного шару оксиду основного металу.

Для інкорпорації мангану до складу оксидних покривів в ролі електродноактивної частинки запропоновано використовувати манганат(VII)-іон і додавати його в електроліти на основі КОН. Такий підхід ґрунтується на результатах попередніх досліджень [7]. Для інкорпорації кобальту пропонується використовувати електроліти на основі $K_4P_2O_7$ із додаванням Co^{2+} за аналогією оксидування сплавів Ті [12].

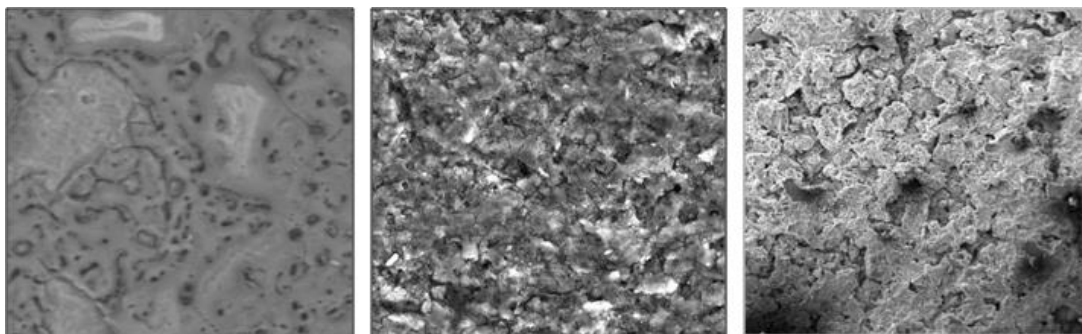
Результати ПЕО зразків сплавів Д16, АМц, АК12М2МгН підтверджують зроблені припущення.

ПЕО-покриви $Al_2O_3 \cdot MnO_x$

Встановлено, що у розчинах луґу ПЕО алюмінієвих сплавів проводити практично неможливо. Перебіг процесу відбувається з утворенням анодних оксидних плівок. Потенціали пробою та іскріння не досягаються. В той же час введення в електроліт добавок $KMnO_4$ призводить до окиснення легувальних компонентів сплавів та сприяє переходу процесу анодного оксидування в режим іскріння і мікродугових розрядів, що дозволяє сформувати оксидний покрив, допований манганом.

Для ефективного формування рівномірного оксидного шару $Al|Al_2O_3, MnO_x$ густина струму обробки повинна становити 15,0–20,0 А/дм², напруга формування 220–240 В.

В указаних режимах на всіх досліджуваних сплавах формується рівномірний коричнево-чорний покрив оксидів мангану (рис. 3).



$\omega(\text{Mn}) = 22,6 \text{ ат.}\%$

а

$\omega(\text{Mn}) = 28,1 \text{ ат.}\%$

б

$\omega(\text{Mn}) = 27,6 \text{ ат.}\%$

в

Рис. 3. Морфологія поверхні ПЕО-покривів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$:
а – Д16, б – АМЦ, в – АК12М2МгН. Збільшення $\times 500$.

Результати хімічного аналізу свідчать, що поверхневий оксидний шар містить переважно MnO_x , незначну кількість оксиду алюмінію та слідові кількості основних легувальних компонентів (не більше 1,0 ат.%). Таким чином, можна зробити висновок, що оксиди мангану інкорпорується в матрицю оксиду алюмінію і формують зовнішній шар покриття. Варіювання густин струму обробки дозволяє збільшити вміст мангану в межах 3,0–5,0 ат.%.

Рентгенограми сформованого оксидного шару (на прикладі ПЕО сплаву АК12М2МгН) підтверджують інкорпорацію змішаних оксидів мангану в матрицю Al_2O_3 (рис. 4).

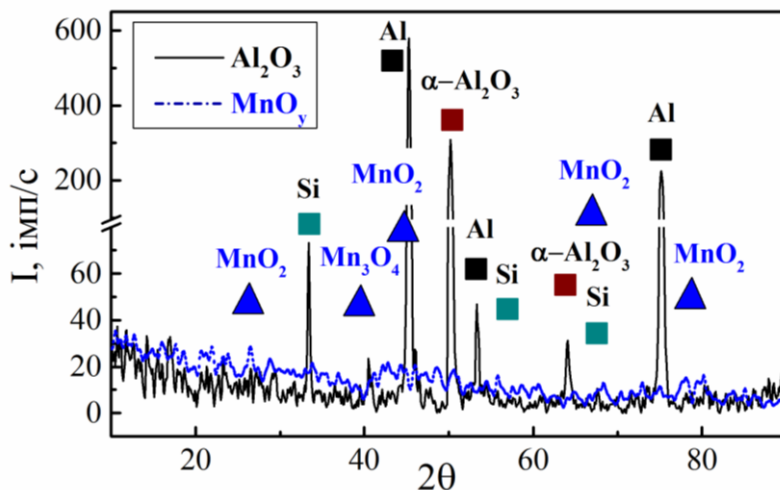


Рис. 4. Рентгенограма керамікоподібного покриття $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$, сформованого в електроліті $\text{KOH} + \text{KMnO}_4$

Формування ПЕО-покривів відбувається в нерівноважних умовах, про що свідчить наявність аморфного гало на кутах $2\theta \sim 20^\circ$, а також утворення оксидів мангану різного ступеня окиснення. Отримані результати корелюють з даними для оксидних ПЕО-систем на сплавах алюмінію та інших вентильних металах [6].

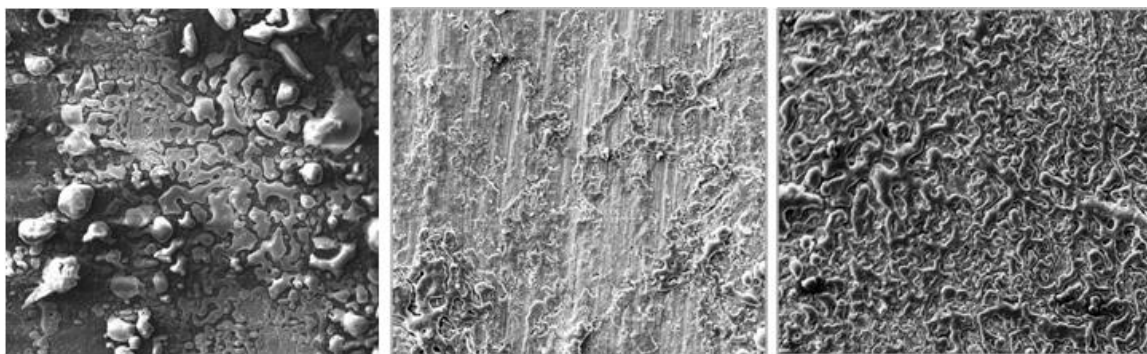
ПЕО-покриви $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$

Процес формування ПЕО-покривів на сплавах алюмінію в лужних електролітах, що містять катіони змінного ступеня окиснення, зокрема, кобальту, відрізняється від механізму реакцій, що протікають в розчинах манганатів(VII). Це зумовлено відмінностями анодної поведінки даних електрохімічних систем: катіони перехідних полівалентних металів (наприклад, Co^{2+}) схильні до подальшого окиснення, а оксометалати вже мають максимальну ступінь окиснення центрального атома.

Технологічно зазначені відмінності проявляються у більш низьких показниках густини струму під час ПЕО оброблених сплавів ($3\text{--}10\text{ А/дм}^2$) та напрузі мікродугового режиму ($140\text{--}180\text{ В}$).

Як і для манганвмісних систем, частина анодного струму витрачається на парціальні процеси окиснення компонентів сплаву, що у підсумку призводить до формування гомогенних еквіпотенційних поверхневих оксидних структур.

В запропонованих режимах на сплавах алюмінію формуються рівномірні міцноадгезовані синьо-фіолетові мікроглобулярні покритви $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ із високим ступенем розвинення поверхні (рис. 5).



$\omega(\text{Mn}) = 11,6\text{ ат.}\%$

а

$\omega(\text{Mn}) = 22,6\text{ ат.}\%$

б

$\omega(\text{Mn}) = 22,6\text{ ат.}\%$

в

Рис. 5. Морфологія поверхні ПЕО-покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$:

а – Д16, б – АМЦ, в – АК12М2МГН. Збільшення $\times 500$.

Варіювання густини струму оксидування дозволяє формувати покритви з різним вмістом кобальту (рис. 6). Оптимальною густиною струму для отримання збагачених кобальтом оксидних покриттів є $5,0\text{ А/дм}^2$.

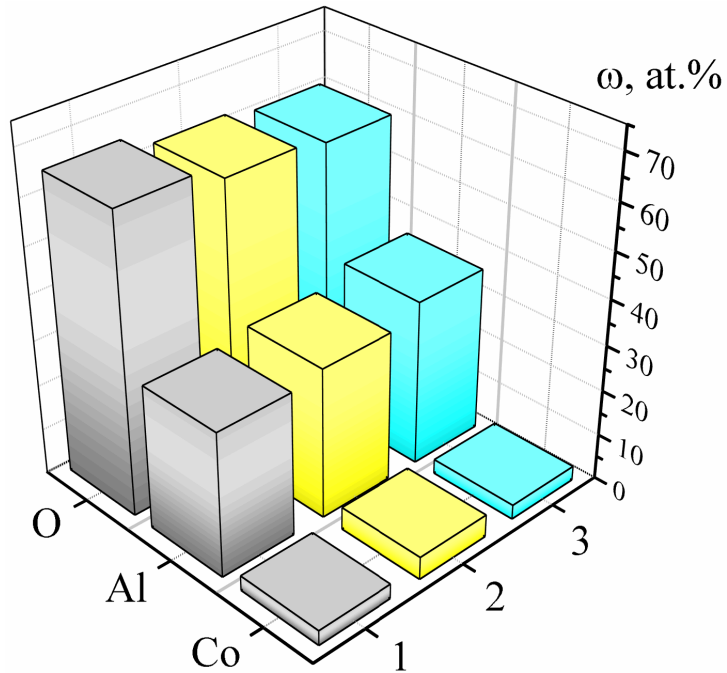


Рис. 6. Склад покриттів Al|Al₂O₃ CoO_x, сформованих в електроліті K₄P₂O₇ + CoSO₄ протягом 15 хв при густині струму, А/дм²: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10.

У той же час слід зазначити, що для отримання ПЕО-покриттів з вмістом кобальту понад 20 ат.% необхідно збільшити час формування до 30–60 хв [13].

Інкорпорація кобальту до складу оксидних покриттів при ПЕО в кобальто-дифосфатних електролітах підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу модифікованої поверхні (рис. 7).

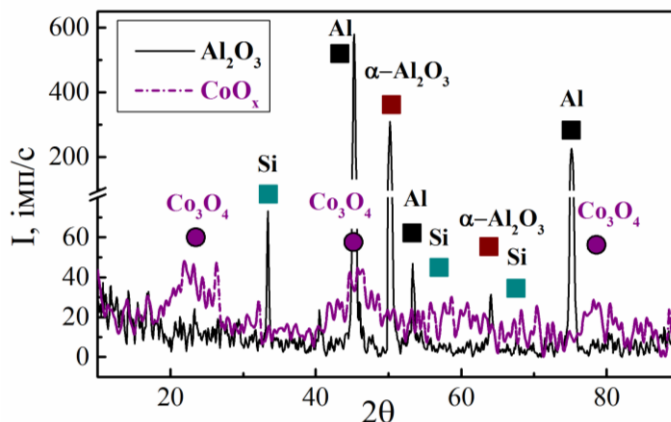


Рис. 7. Рентгенограма керамікоподібного покриття $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, сформованого в електроліті $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CoSO}_4$

Отримані результати дозволяють визначити оптимальні технологічні параметри процесів формування оксидних покриттів на сплавах алюмінію в лужних електролітах (табл. 1).

Особливості фазової структури сформованих ПЕО-систем у сукупності із розвиненою поверхнею та значним вмістом оксидів каталітичних компонентів є передумовою високих функціональних властивостей сформованих керамікоподібних покриттів, зокрема корозійної стійкості та каталітичної активності [14].

Таблиця 1. Рекомендовані технологічні параметри ПЕО сплавів алюмінію

Електроліт		Густина струму, $\text{A}/\text{дм}^2$	Напруга, В	
компоненти	концентрація, $\text{моль}/\text{дм}^3$		іскріння	максимальна
КОН KMnO_4	0,01...0,05 0,005...0,05	15...20	150...170	220...240
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ CoSO_4	0,4...1,0 0,05...0,1	3...5	115..120	140...160

Розроблений спосіб був використаний для формування ПЕО-покривів на кришці поршнів ДВЗ. Для обробки був використаний поршень, виготовлений зі сплаву АК12М2МгН (рис. 8).



Рис. 8. Загальний вигляд поршня ДВЗ зі сформованим покривом $Al|Al_2O_3 \cdot CoO_x$

Тестування каталітичної активності сформованих оксидних покривів показало, що використання керамікоподібних покривів $Al_2O_3 \cdot CoO_x$ дозволяє знизити викиди NO_x в межах 10% та CO – 15-18%. Для системи $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ ці показники є нижчими на 5-7%. Це пояснюється як високими теплоізоляційними властивостями сформованого оксидного шару, так і значним вмістом каталітичних компонентів у складі сформованих покривів [15]. Відмінності показників кобальто- та манганвмісних систем обумовлені різною спорідненістю кобальту і мангану до кисню, а також диференціацією термічної стабільності відповідних нестехіометричних оксидів.

3. Висновки

Запропоновано підхід до поверхневої обробки алюмінієвих сплавів методом ПЕО. Показано, що використання електролітів із добавками лігандів сприяє гомогенізації поверхні та зниженню її гетерорезистивності. ПЕО в указаних електролітах в інтервалі густин струму 5...20 А/дм² дозволяє формувати змішані оксидні покриття складу $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ та $Al_2O_3 \cdot CoO_x$. Обґрунтовано раціональні режими ПЕО сплавів алюмінію для формування покриттів із вмістом мангану та кобальту до 25,0 ат. %.

Сформовані оксидні системи мають розвинену поверхню, високу адгезію до основного металу та є перспективним для застосування в системах повітря- і водоочищення, а також нейтралізації відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання.

Література

[1] A.G. Suslov, V.F. Bezjazychnyj, Ju.V. Panfilov, S.G. Bishutin, *Inzhenerija poverhnosti detalej: Monografija* [Surface engineering of details: Monograph]. М.: Mashinostroenie, 2008, 320 p.

[2] K.A. Yushchenko, Yu.S. Borysov, V.D. Kuznetsov, V.M. Korzh, *Inzheneriia poverkhni: Pidruchnyk*. [Surface engineering: Tutorial]. К.: Nauk. dumka, 2007, 559 p.

[3] I.V. Suminov, A.V. Epelfeld, V.B. Lyudin, B.L. Krit, A.M. Borisov, *Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tehnologiya, oborudovanie)*. [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. М.: ЕКОМЕТ, 2005, 368 p.

[4] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(21), 8746–8760.

[5] Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. I. V. Suminov (ed.) [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface: in 2 vol.]. M.: Tehnosfera Publ., 2011. T. 2, 512 p.

[6] V.S. Rudnev, I.V. Lukiyanchuk, M.S. Vasilyeva, M.A. Medkov, M.V. Adigamova, V.I. Sergienko, *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307(Part C), 1219–1235.

[7] M.V. Ved', M.D. Sakhnenko, *Katalitychni ta zakhysni pokryttya splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichnyy syntez, prohnozuvannya vlastyvostry: Monohrafiya* [Catalytic and protective coatings by alloys and composite oxides: electrochemical synthesis, properties prediction: Monograph]. Kharkiv, Novoe slovo Publ., 2010, 272 p.

[8] M.K. Sharma, Y. Jang, J. Kim, H. Kim, J. P. Jung, *Journal of Welding and Joining*, 2014, Vol. 32, No. 3, p. 27–33.

[9] F.C. Walsh, C.T.J. Low, R.J.K. Wood, K.T. Stevens, J. Archer, A.R. Poeton, A. Ryder, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2009, Vol. 87, No. 3, p. 122–135.

[10] M.S. Vasilyeva, V.S. Rudnev, A.Y. Ustinov, I.A. Korotenko, E.B. Modin, O.V. Voitenko, *Applied Surface Science*. 2010, vol. 257, is. 4, p. 1239–1246.

[11] M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, T.Yu. Myrna, *Functional materials*. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303 – 310.

[12] N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, A.V. Karakurkchi, In: O. Fesenko, L. Yatsenko (eds) *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*. Springer Proceedings in Physics, 2017, vol 195. p. 507–531.

[13] A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, Ved M., Galak A., Petrukhin S. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 5/10 (89), pp. 12 – 18.

[14] G.Sh. Yar-Mukhamedova, M.V. Ved', A.V. Karakurkchi, N.D. Sakhnenko, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, Vol.213, conference 1.

[15] I.V. Parsadanov, M.D. Sakhnenko, V.O. Khyzhniak, H.V. Karakurkchi, *Internal Combustion Engines*. 2016, Is. 2, p. 63–67.

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POROUS NIOBIUM OXIDE

L.V. Lyashok , S.A. Vodolazhchenko, , S.G. Deribo, V.P. Gomozov

*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Kyrpychova
Str. 2, 61002*

Self-organization of porous structures during electrochemical processing is most pronounced during the formation of porous anodic metal oxides (aluminum, titanium, tungsten, niobium, tantalum). Niobium foil with a thickness of 0.1 mm and a purity of 99.99 % was used as a working electrode. For the formation of niobium oxides, 1 M H₂SO₄ solutions with the addition of HF (0.1 M; 0.25 M; 0.5 M; 1 M) Polarization studies were carried out on a P-45X potentiostat. in potentiodynamic mode. The reference electrode is saturated silver chloride. The magnitudes of the potentials are given relative to the normal hydrogen electrode. The morphology of the obtained coatings was studied using scanning electron microscopy using a JSM-7001F microscope. It is shown that the use of fluoride ion activator and electrolytes of different nature allows at the initial stage of anodizing to provide conditions for the formation of a anodic oxide film with different surface morphology.

Keywords: electrochemical dissolution; anodic behavior; niobium; porous niobium oxide; electrolyte; oxidizer; synthesis.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Л. В. Ляшок, С. А. Водолажченко, С. Г. Дерибо В.П. Гомозов

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Нанопористый оксид ниобия, сформированный с помощью электрохимического метода, может иметь аморфную или кристаллическую структуру с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности и быть использован для создания композиционных материалов [1]. Анодная оксидная пленка (АОП) на ниобии обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость,

каталитическая активность и др.), что делает ее перспективной с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры [2], солнечные батареи [3], катализаторы [3], тонкопленочные литиевые аккумуляторы [3] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и исследование их свойств представляет существенную научно-практическую значимость.

Изучение анодного поведения ниобия проводили в растворах 1 М H_2SO_4 с добавлением HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М). Все электролиты были приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Поляризационные исследования осуществляли на потенциостате Р – 45Х. В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20 – 25°C) в растворе следующего состава: H_2SO_4 : HNO_3 : HF = 5 : 2 : 2. Материалом противоэлектрода служил свинец. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программы EIS Spectrum Analyse. Данная программа позволяет моделировать частотные зависимости, различных эквивалентных схем и сравнивать их с экспериментально полученными результатам на ниобиевых образцах с АОП, и таким образом, позволяет подобрать эквивалентную схему, которая максимально точно будет описывать поведение исследуемой системы [4]. Путем анализа рассчитанных параметров выбранной эквивалентной схемы проводили оценку синтезированных оксидных покрытий.

Установлено, что при анодировании ниобия в растворе 1 М H_2SO_4 с увеличением концентрации HF в исследуемом диапазоне наблюдается общая тенденция повышения плотности тока (рис. 1), что может быть обусловлено взаимодействием F^- с пленкой Nb_2O_5 , приводящим к активации поверхности оксида. На кривых (рис.1) наблюдается один максимум тока, что

свидетельствует о необратимости протекания процесса формирования оксида ниобия. Значение пика тока увеличивается с ростом концентрации фторид-ионов в электролите. Резкий подъем анодного тока и переход системы в пассивное состояние связаны с формированием монослоя оксида высшей степени окисления на границе с электролитом.

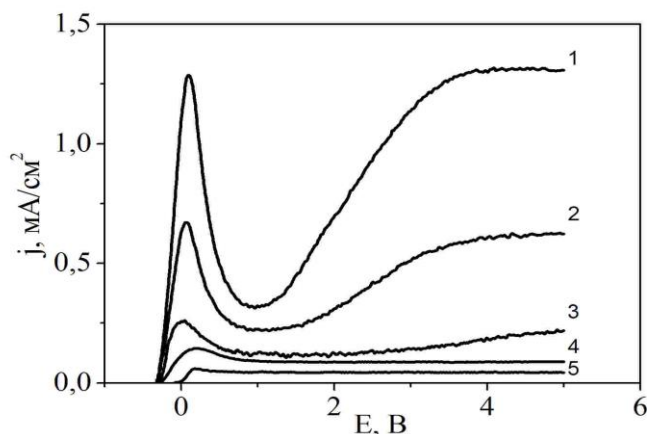


Рис. 1. Потенциодинамические анодные зависимости ниобия, которые получены в растворах: 1) 1M H₂SO₄ + 1M HF; 2) 1M H₂SO₄ + 0,5M HF; 3) 1M H₂SO₄ + 0,25M HF; 4) 1M H₂SO₄ + 0,1M HF; 5) 1M H₂SO₄.

Приведенные кривые показывают увеличение тока в диапазоне потенциалов от - 0,05 до + 0,45 В, что соответствует образованию барьерной пленки на ниобии. В электролитах 1 и 2 следующий рост тока, соответствующий росту пористого оксида, намного выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения центров активной поверхности в этих электролитах преобладает над скоростью образования АОП.

При увеличении напряжения от 20 до 60 В морфология поверхности оксидной пленки также меняется, что видно из сравнения рис. 2.1 и 2.2. Это может быть связано с повышением скорости растворения оксида из-за локального разогрева электролита в порах при высоких напряжениях. Толщина синтезированных аморфных пленок ПОН находится в диапазоне от 90 до 200 нм.

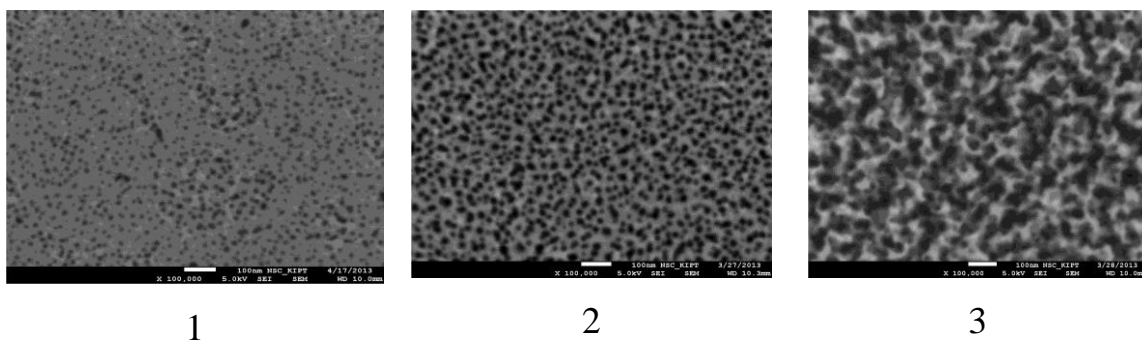


Рис. 2. СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч.: 1) 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF, 20 В; 2) 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF, 60 В; 3) 1 М H₂SO₄ + 0,5 М HF, 60В.

Выявленные совокупности особенностей морфологии синтезированных пленок является очень сложной научной задачей, для решения которой целесообразно использовать метод электрохимической импедансной спектроскопии. Изучая отклик системы на возмущающий синусоидальный сигнал малой амплитуды в широком диапазоне частот, можно получить информацию о структуре и свойствах границе раздела электрод / электролит.

В связи с тем, что пористые АОП состоят, как указано выше, из двух частей - внутреннего тонкого барьерного слоя и внешнего пористого, для моделирования границе раздела электрод / электролит была использована эквивалентная электрическая схема, которая обычно применяется для описания импедансных спектров двухслойных оксидных покрытий (рис. 3).

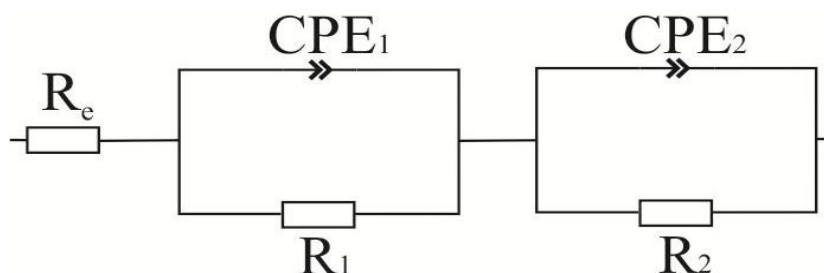


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема пористого анодного оксида ниобия

В этом случае высокочастотный отклик системы, описываемой элементами R₁-CPE₁, относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный, описываемый элементами R₂-CPE₂ - к внутреннему беспористому барьерному

слою (рис. 2). Аналогичная эквивалентная схема может адекватно применяться и к АОП пористого типа.

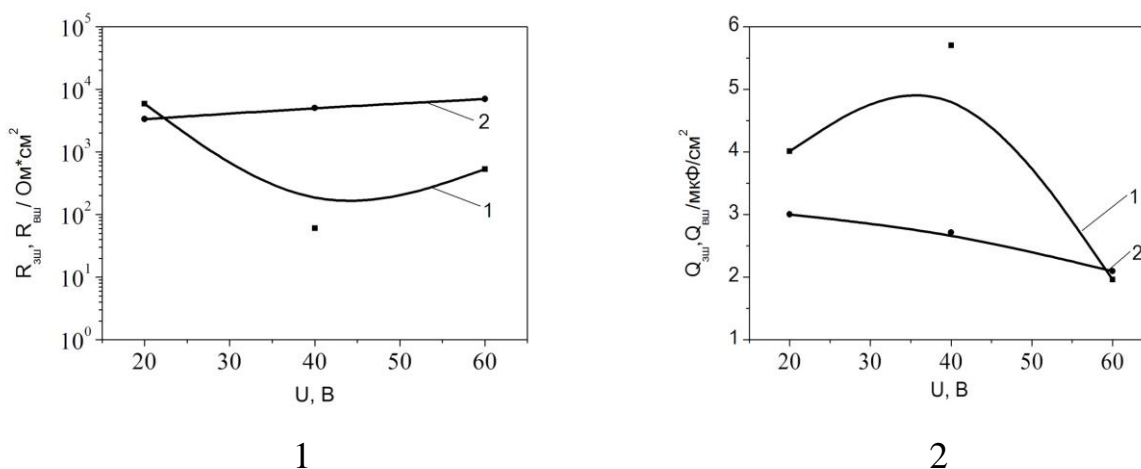


Рис. 4. Зависимость сопротивления и емкости пористого пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,25\text{M HF}$
1 - внутренний слой оксида; 2 - внешний слой оксида.

Сопротивление пористых пленок, сформированных в электролитах, содержащих фторид-ионы меньше на порядок, чем у барьерных пленок. Значение емкости барьерного слоя наоборот уменьшается с повышением напряжения анодирования (рис. 4.2), указывая на увеличение толщины оксида.

Таким образом, использование электрохимического моделирования позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах ниобия электрические параметры, соответствующие различным слоям покрытия, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок ниобия.

Литература

- [1] Получение нанопористого оксида ниобия / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева // Перспективные материалы. — 2014. — № 2. — С. 66–70.
- [2] Poinern G., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // Materials. – 2011. – Vol. 4, № 3. – P. 487-526
- [3] Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering B. – 2007. – Vol. 139. – P. 1–23.
- [4] Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb_2O_5 : a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // Acsnano. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045–4053.

RATIONALE FOR THE CHOICE OF LACTIC ACID WORKING CONCENTRATION FOR ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SULPHUROUS ACID

Vodolazchenko S.O., Deribo S.G., Chahine I.H., Pavlov B.V.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Kyrpychova
Str. 2, 61002*

Disadvantages of traditional methods of peroxolactic acid synthesis stimulate the search of new technological solutions which meet the requirements of modern production. A high-purity peroxolactic acid may be produced by electrochemical method. The aim of this work was to determine the nature of the substances involved in the combined processes on the platinum anode in a wide range of concentrations of lactic acid and the potential of the anode. The choice of staging of electrochemical synthesis of peroxolactic acid is substantiated. The E – pH diagram of the $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ system is constructed. It has been shown that the peroxo group can be formed by both the oxidation of the acetate ion at the anode-electrolyte interface and the action of the peroxo compound synthesized on the anode surface on lactic acid molecule. Anodic processes in the solutions of lactic acid in the concentration range of 0,5...8 mol/dm³ have been investigated by the voltammetry method on a platinum electrode. It has been shown that increasing the lactic acid concentration up to 6 mol/dm³ shifts the equilibrium potential on the platinum electrode in the positive direction which is caused by the increasing adsorption of organic compounds. It has been established that the working concentration of lactic acid at which the maximum current efficiency are in the range of 3...4 mol/dm³.

Keywords: lactic acid, peroxolactic acid, electrochemical synthesis, platinum anode, combined processes.

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ РОБОЧИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НАДМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ

Водолажченко С.О., Дерібо С. Г., Шахин И.Х., Павлов Б.В.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Пероксимолочна кислота (ПОМК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб в медицині та харчовій промисловості, як пастеризатор на пивоварнях та винних заводах, як вибілювальний агент в целюлозно-паперовому та текстильному виробництві, в промисловості для синтезу епоксидних з'єднань і т.п. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПОМК пов'язана з обмеженим виробництвом та нетривалим терміном зберігання. На теперішній час ПОМК одержують в промислових масштабах хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої молочної кислоти з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатора [1]. В якості кислотного каталізатору найчастіше використовують H_2SO_4 .

Процес утворення ПОМК хімічним способом проходить зі значними втратами пероксиду водню, протягом 8...12 діб, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання. Застосування електрохімічних технологій одержання ПОМК, в широкому діапазоні робочих концентрацій безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням, кислота виробляється у кількості, необхідній для споживання [2 – 4].

Мета роботи: Встановити природу речовин, які приймають участь у суміщених процесах на платиновому аноді, в широкому діапазоні концентрацій молочної кислоти та потенціалу аноду.

1. Методика експерименту

Електроліти готували з концентрованої молочної та сульфатної кислот марки «хч». Поляризаційні виміри проводили за допомогою потенціостату Р-45Х в електрохімічній комірці при температурі 291...295 К. В якості аноду використовували платинову пластину з робочою поверхнею 1,13 см². Платиновий анод мав сформовану оксидну плівку. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою

скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховано відносно водневого електроду.

Концентрацію напрацьованої ПОМК та пероксиду водню визначали методом йодометричного титрування.

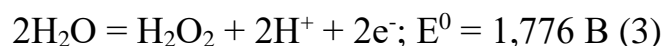
2. Результати експерименту та їх обговорення

При електролізі водних розчинів молочної кислоти на малозношуваному аноді протікають наступні суміщені процеси:

1. цільовий (утворення ПОМК):



2. побічні: $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-; E^0 = 1,228\text{ В} \quad (2)$



Наведені стандартні потенціали процесів (2) і (3) близькі один до одного. Тому електрохічний синтез ПОМК буде суміщений з процесами виділення кисню та утворення пероксиду водню. Пероксид водню, через низьку стабільність при контакті з платиною буде розпадатися з виділенням кисню.

Для визначення параметрів електрохімічного синтезу цільового продукту необхідно було встановити умови керування суміщеними анодними процесами та запропонувати можливі їх механізми при високих анодних потенціалах. Для досліджень використовували водні розчини молочної кислоти в діапазоні концентрацій 0,5...9 моль/дм³, що відповідає діапазону рН = 1,4...2,7.

Для досягнення високих анодних потенціалів для реалізації процесу (1) було обрано анодний матеріал з високою перенапругою виділення кисню, відполірована його поверхня, ізольовані тильна та торцеві сторони. Також кінетика анодного процесу на платині в водних розчинах добре досліджена в широкому діапазоні рН та потенціалів [3, 4].

На рисунку 2 представлені анодні потенціодинамічні залежності отримані на платиновому електроді в водних розчинах 0,5...8,0 моль/дм³ молочної кислоти.

Підйом густини струму для всього діапазону досліджуваних концентрацій молочної кислоти починається в діапазоні потенціалів 1...1,1 В (рис. 2, а). Рів-

новажний потенціал для рівняння (3) в цих умовах ($\text{pH} = 1,4 \dots 2,7$) складає 1,07 В. Тобто, зсув потенціалу в більш позитивну область призводить до активізації виділення кисню. До потенціалів 1,5...1,6 В виділення кисню перебігає зі значною перенапругою.

Зростання густини струму співпадає з досягненням потенціалів перебігу реакцій утворення пероксиду водню та ПОМК. При більш позитивних значеннях потенціалу, більших за 1,6 В, процеси (1) та (3) є суміщеними. Частину струму, яка витрачається на кожен з цих процесів, можна визначити за результатами аналізу кількості кисню, який виділювався, та ПОМК, що утворилася.

Збільшення концентрації молочної кислоти 2,0 моль/дм³ призводить до зростання анодної густини струму. При подальшому зростанні концентрації молочної кислоти анодна густина струму знижується. Зниження анодної густини струму можна пояснити витісненням молекул води молекулами молочної кислоти з поверхні аноду.

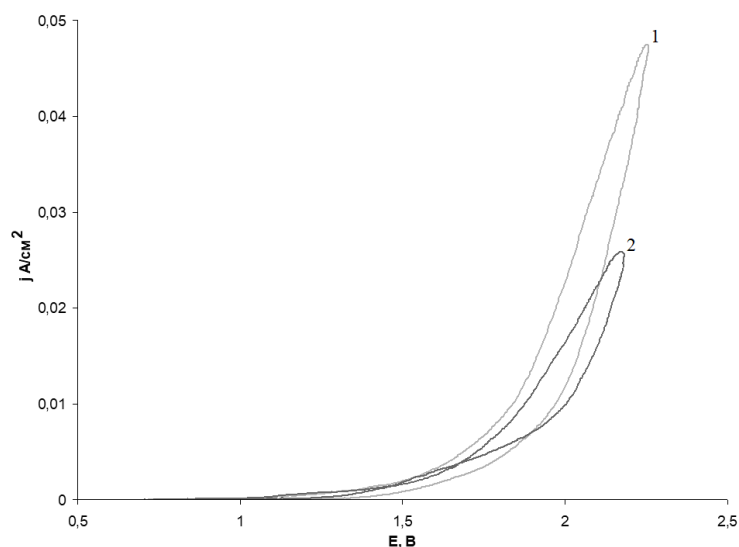


Рис. 1. Циклічні поляризаційні залежності на платиновому аноді в розчинах карбонових кислот, $C = 3$ моль/дм³: 1 – ацетатна кислота; 2 – молочна кислота;

Одержані циклічні поляризаційні залежності показують вплив природи карбонової кислоти на перебіг анодного процесу на платиновому електроді в обла-

сті високих потенціалів. Розчини оцтової кислоти проявляють більш високу активність у порівнянні з розчинами молочної кислоти. З іншого боку розчини молочної кислоти характеризуються іншою поведінкою зворотного ходу циклічної залежності. Якщо для оцтової кислоти спостерігається різниця між прямим і зворотнім ходом на всьому діапазоні від потенціалів початку перебігу реакції (3) до максимальних досліджувальних потенціалів. Що свідчить про переважну участь кисень вмістних часток радикального типу в адсорбційних процесах на поверхні платиногового аноду. То для молочної кислоти, при потенціалах $\approx 1,66$ В, спостерігається однакова густина струму для прямого і зворотного ходу. При більш негативних потенціалах густина струму зворотного ходу перебільшує густину струму прямого ходу.

Це вказує на відміну в природі часток адсорбованих на поверхні платиногового аноду. При потенціалах менших за 1,66 В на поверхні платиногового вже відсутні пероксид радикальні частинки. Тому таку відмінність в поляризаційних залежностях для наведених карбонових кислот можна пояснити в відмінністю в ступені адсорбції молочної кислоти у порівнянні з оцтовою. Перебіг адсорбційних процесів за участю молекул цих карбонових кислот потребує подальшого дослідження. Але одержанні результати дозволяють зробити висновок про безпосередню участь молекул молочної кислоти в процесах анодного окислення до пероксимолочної кислоти.

Зважаючи на невеликий анодний струм окиснення чистих розчинів карбонових кислот було досліджено вплив добавки $0,5$ моль/дм³ H₂SO₄ до розчинів молочної кислоти (рис. 2, б). Сульфатна кислота була обрана для додавання у електроліт через те, що вона використовується при хімічному синтезі ПОМК і її присутність у кінцевому розчині є допустимою за нормативними документами. Концентрація доданої сульфатної кислоти у кількості $0,5$ моль/дм³ була обґрунтована у роботі [4].

Підйом струму для 0,5...9 моль/дм³ молочної кислоти (рис. 2, а) починається при потенціалах 1,4...1,5 В та супроводжується суміщеними процесами утворення пероксиду водню по рівнянню (2), ПОМК по рівнянню (1) та виділення кисню по рівнянню (3). Збільшення концентрації з 0,5 до 4 моль/дм³ призводить до зростання швидкості анодного процесу, подальше збільшення концентрації призводить до зниження швидкості процесу. Із збільшенням концентрації молочної кислоти відбувається витіснення молекул води з границі розділу фаз і вода все менше приймає участь у перебігу анодного процесу.

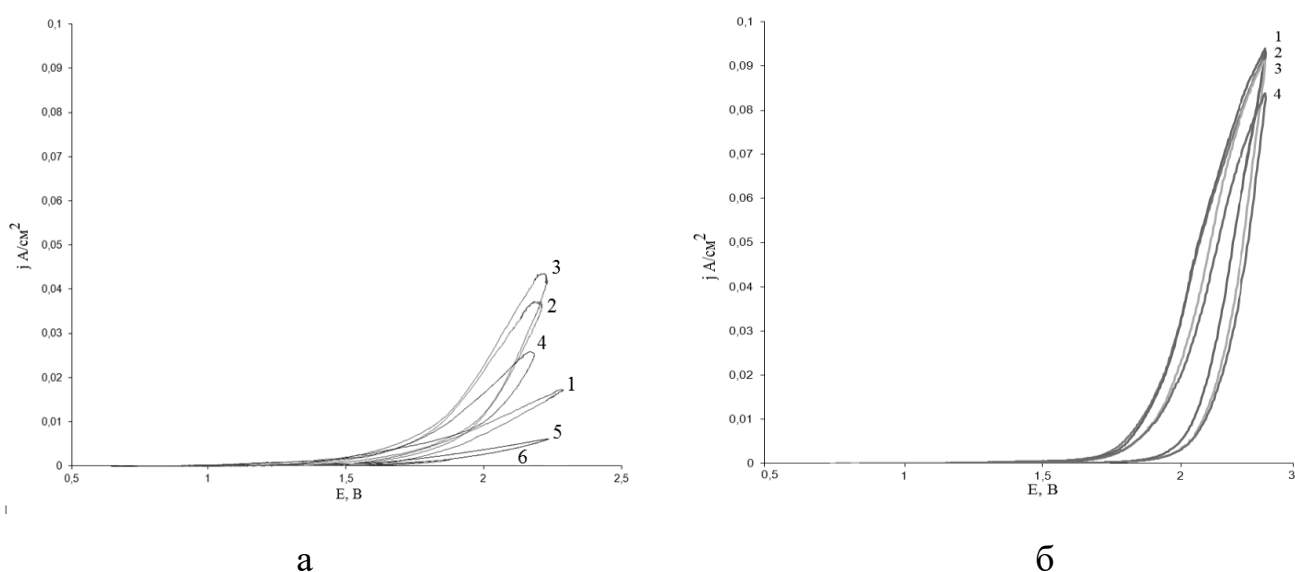


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності на платині в розчинах молочної кислоти (а), моль/дм³: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6, 6 – 8; та в розчинах молочної кислоти з 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ (б), моль/дм³: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5;

Для подальшого обґрунтування робочих концентрацій молочної кислоти в електроліті на рисунку 3 наведено залежність густини струму при потенціалі аноду 2,0 В від концентрації молочної кислоти. Такий хід залежності, та наявність максимуму вказує на конкурентний вплив адсорбції молекул молочної кислоти у порівнянні з молекулами розчинника, а саме води.

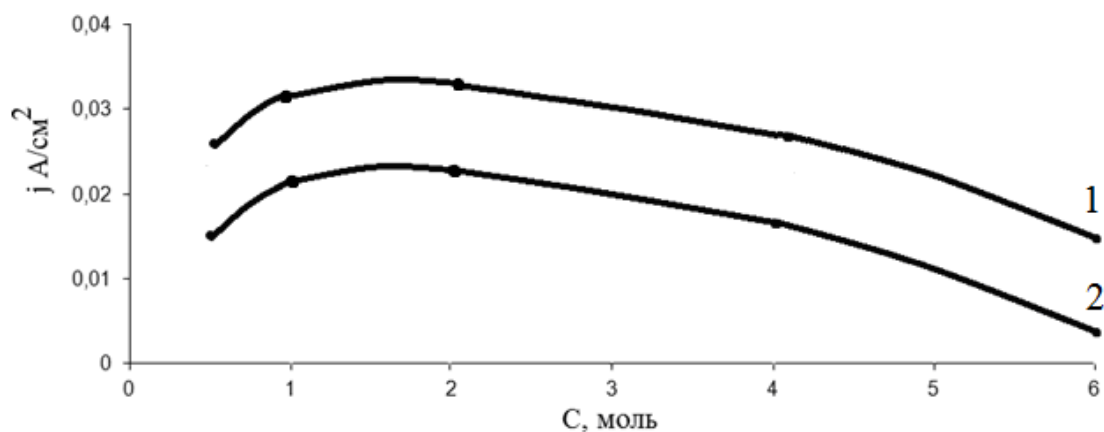


Рис. 3. Залежності анодної густини струму від концентрації молочної кислоти при потенціалі аноду 2,0 В
1: з 0,5 моль/дм³ H₂SO₄, 2: без додавання H₂SO₄

Враховуючи що при високих анодних потенціалах (більше 2,2...2,3 В) починається перебіг процесів які описуються реакціями Кольбе і реакції Гофера-Места, вважаємо за недоцільне проводити електроліз при таких потенціалах, та обрати, як доцільну по дальших досліджень концентрацію молочної кислоти 3 моль/дм³.

При додаванні до розчинів молочної кислоти сульфатної кислоти до концентрації 0,5 моль/дм³ хід поляризаційних залежностей змінюється через значне зростання анодної густини струму. Значне зростання анодної густини струму відбувається при потенціалах, що є позитивнішими за 1,75...1,80 В, що вказує на можливість утворення пероксиду водню та ПОМК.

3. Висновки.

Електрохімічний синтез ПОМК суміщений з анодними процесами виділенням кисню та пероксиду водню. Потенціали синтезу ПОМК досягаються при застосуванні платиного аноду, вкритого шаром PtO₂, стійкого до анодної поляризації при високих анодних потенціалах в розчинах кислот. Обґрунтовано склад електроліту для Електрохімічного синтезу ПОМК: 3,0 моль/дм³ молочної кислоти, 0,5 моль/дм³ сульфатної кислоти. Анодний потенціал не повинен перебільшувати значення потенціалів перебігу реакції Кольбе для цих умов.

Література

[1] Kolyagin G.Y., Vasilyeva I.S., Kornienko V.L. Obrazovanye nadkyslot yz sootvetstvuiushchykh orhanycheskykh kyslot pry əlektrovsstanovlenyy kysloroda v hazodyffuzyonnom əlektrode [The formation of peracids from the corresponding organic acids during the electroreduction of oxygen in the gas diffusion electrode]. *Electrochemistry*. 2010, vol. 46, no 8, pp. 1018 – 1020.

[2] Bilous T. A., Tulskaya A. G., Matrunchyk O. L. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.

[3] Bilous T.A., Tulskaya A.G., Chahine I.H., Samoylenko S.A. Obgruntuvannia vyboru promotoriv utvorennia perokso-hrup dlia elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoi kysloty [Justification of promoters of peroxide-particles formation for electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”], Kharkov, NTU “KhPI” Publ., 2018, no 39 (1315) , pp. 14 – 18.

[4] Bilous T. A. Obgruntuvannya skladu elektrolitu dlya elektrohimichnogo syntezu peroksiotovoyi kisloti / T. A. Bilous, G. G. Tulskij, O. L. Matrunchik // *Visnik Nac. tehn. un-tu "HPI" : zb. nauk. pr. Ser. : Himiya, himichna tehnologiya ta ekologiya.* – Harkiv : NTU "HPI", 2017. – № 49 (1270). – S. 10-14.

HIGH-EFFICIENT ANODIC TREATMENT OF STAINLESS STEEL AISI 304 FOR MEDICAL PURPOSE IN DEEP EUTECTIC SOLVENT ETHALINE

Kityk A.A., Bannik N.G., Kyn O.V.

Ukrainian State University of Chemical Technology,

Dnipro, Gagarin ave., 8, 49005

It is shown that deep eutectic solvent Ethaline can be used for the process of anodic treatment of authentic stainless steel AISI 304. Anodic treatment conditions were selected under which an improvement in surface properties of steel samples is achieved. Steel samples of AISI 304 after electropolishing in Ethaline are characterized by insignificant weight loss and a significant increase in microhardness and surface hydrophobicity.

Keywords: electropolishing; eutectic mixture; roughness coefficient; wettability; microhardness.

ВИСОКОЕФЕКТИВНА АНОДНА ОБРОБКА НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ AISI 304 МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ ETHALINE

Кітик А.А., Банник Н.Г., Кун О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

Дніпро, просп. Гагаріна, 8, 49005

В даний час AISI 304 є одним з найпопулярніших типів сталі. За своєю сумісністю та властивостями вона є аналогом вітчизняної марки 08X18H10. Особливістю даного матеріалу є знижена концентрація вуглецю, натомість в складі AISI 304 хрому до 10 мас.%, а нікелю – 8÷10 мас.%. Такий компонентний склад і особливості обробки забезпечують високу міцність і хороші технологічні характеристики нержавіючої аустенітної сталі AISI 304 [1,2].

Гігієнічність та екологічність при високих показниках еластичності та міцності дозволяють використовувати AISI 304 в процесі виробництва обладнання і різних виробів хімічної, харчової промисловості та для медицини [2]. До медичних виробів з AISI 304 висуваються достатньо високі вимоги якості та безпеки, саме тому необхідною є ретельна попередня підготовка аустенітної сталі AISI 304. Технологічний процес підготовки поверхні AISI 304 для медичних виробів має бути не лише високоефективним з точки зору максимального покращення фізико-механічних та антикорозійних показників матеріалу, але й відповідати високим вимогам екологічної безпеки та безпеки для здоров'я людей.

Електрохімічне полірування зарекомендувало себе як один з найкращих та найефективніших типів попередньої підготовки поверхні металів і спалів, нержавіючі сталі типу AISI 304 не є винятком. Проте «класична» технологія електрополірування сталевих виробів з AISI 304 і AISI 316 передбачає використання висококонцентрованих водних розчинів сульфатної, хлоридної, флуоридної кислот, іноді з додаванням гліколів та хромового ангідриду [3-7]. Звісно, що така агресивна і токсична композиція реагентів не може бути використана для електрохімічного полірування матеріалів медичного призначення. Саме тому представлена робота спрямована на вирішення важливого питання пошуку екологічнобезпечного та високоефективного середовища для електрополірування біомедичних сталей, зокрема AISI 304.

У якості перспективної альтернативи «класичним» електролітам запропоновано використання низькотемпературної евтектичної суміші Ethaline (суміш холін хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні 1 до 2 відповідно), що вирізняється цілою низкою привабливих властивостей. Розчинник Ethaline не тільки є представником «зелених» систем, а й характеризується хімічної, термічної стабільністю, легкістю синтезу, доступністю компонентів і до того ж унікальним співвідношенням високої в'язкості і порівняно високої, як для іонних рідин, електропровідності [8-10].

Саме остання комбінація властивостей може стати запорукою ефективності процесу електрополірування в Ethaline.

1. Методика експерименту

Низькотемпературну евтектичну суміш Ethaline готували шляхом змішування холін хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні компонентів 1 до 2 відповідно, суміш витримували за температури 70°C протягом години до повної гомогенізації, після чого охолоджували і використовували для експериментів; зберігали Ethaline у герметичному посуді в ексікаторі з метою позбавити евтектичну суміш тривалого контакту з повітрям.

Для отримання вольтамперограм та анодної обробки використовували зразки нержавіючої сталі марки AISI 304 ($S=4\text{cm}^2$), елементний склад якої наведено у таблиці. Попередня підготовка зразків передбачала протравлення у розчині HCl (1:1) та знежирювання магnezієвою сумішшю.

Таблиця. Елементний склад нержавіючої сталі AISI 304

Компонент	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Cu
Мас. %	Max 0,08	18÷20	66,345÷74	Max 2	8÷10,5	Max 0,045	Max 0,03	Max 1

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) отримували у термостатованій триелектродній скляній комірці з використанням потенціостату Gamry Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 виробництва США. Сталевий електрод AISI 304 використовували як робочий, у якості допоміжного електроду використовували графітовий електрод з високорозвиненою поверхнею, електродом порівняння була срібна проволока, яку зазвичай використовують, як квазі електрод порівняння 2-го роду, у неводних розчинниках типу Ethaline. Швидкість сканування потенціалу дорівнювала 2 мВ/с, що у першому наближенні відповідає стаціонарним умовам. Анодну обробку сталевих зразків проводили у потенціостатичному режимі з використанням тієї самої електрохімічної комірки та потенціостату.

Контроль якості процесу анодної обробки проводили з використанням мікротвердоміру ПМТ-3 та оптичного мікроскопу SuperEyes з відповідним програмним забезпеченням.

2. Результати та обговорення

Циклічна вольтамперограма зразка нержавіючої сталі AISI 304 у розчиннику Ethaline наведена на рис. 1. Умови за яких отримано ЦВА ($v=2$ мВ/с) у першому наближенні відповідають стаціонарним умовам реалізації процесу електрохімічної обробки. Розгортку потенціалу проводили від стаціонарного значення (-0,5 В) в анодну ділянку до потенціалу 6 В, а потім у катодну до потенціалу -2 В.

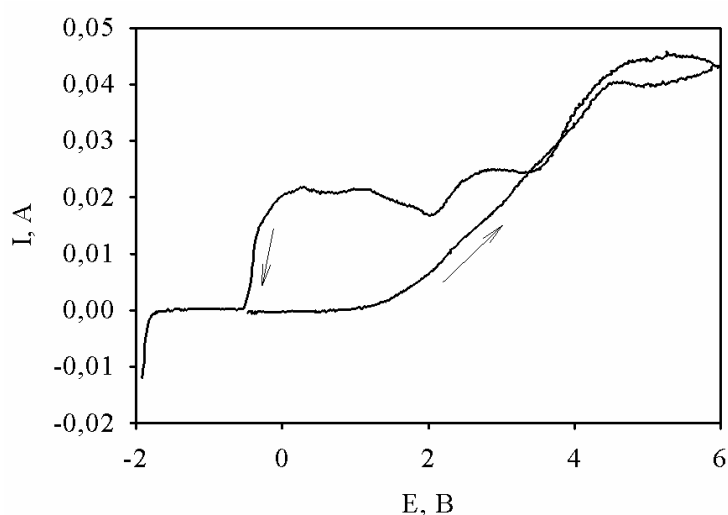


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма AISI 304 у розчиннику Ethaline ($s=4$ см², $t=20^{\circ}\text{C}$, $v=2$ мВ/с)

Як видно з рис. 1, активне розчинення зразка AISI 304 починається при потенціалах позитивніших за 0,75 В, про що свідчить стрімке збільшення анодного струму. Проте, при потенціалі близькому до 4 В спостерігається дещо невиразний максимум струму після чого струм залишається практично незмінним до $E = 6$ В. Звертає увагу неспівпадіння струмів прямого та зворотного ходу ЦВА на анодній ділянці. Пояснити це можна спираючись на досвід попередніх робіт з електрополірування хромвмісних сталей. Відомо, що у процесі активного розчинення зразків нержавіючої сталі домінує розчинення саме заліза. Таким чином, поверхня зразка збагачується нікелем і

хромом, що присутні у сплаві. Сконцентровані на поверхні зразків сплаву нікель та хром можуть утворювати захисні оксидні плівки, які здатні покращувати зовнішній вигляд та антикорозійні властивості сплаву.

На катодній ділянці ЦВА при потенціалах електронегативніших за $-0,5$ В спостерігається струм відновлення іонів Fe^{2+} , що накопичились у електроліті після розчинення AISI 304.

Використовуючи дані ЦВА для процесу електрополірування зразків AISI 304 було обрано потенціали $1, 1,5, 2, 4$ та 6 В. Процес анодної обробки проводили у потенціостатичному режимі при температурі $20^{\circ}C$ протягом 20 хвилин. Фотографії зразків після анодної обробки наведено на рис. 2. Відмітимо, що втрата маси зразків після такої обробки не перевищувала $1,5$ % за найбільшого потенціалу.

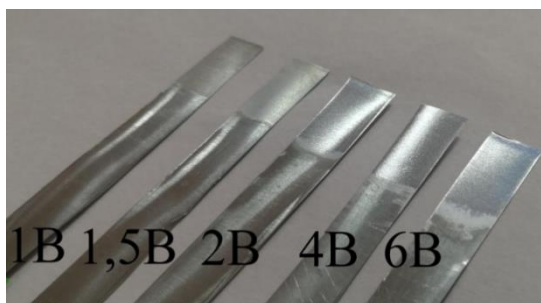


Рис. 2. Зразки AISI 304, що пройшли електрохімічне полірування у потенціостатичному режимі за різних значень потенціалу з використанням розчинника Ethaline ($s = 4 \text{ см}^2$, $t = 20^{\circ}C$, час обробки 20 хв.)

З рис. 2 добре видно, що потенціал електрополірування значною мірою впливає на зовнішній вигляд поверхні AISI 304. Зі збільшенням потенціалу полірування поверхня стає більш блискучою і набуває привабливого голубуватого кольору.

Ретельне дослідження зразків до та після електрополірування продемонструвало, що поверхня набуває не тільки привабливого зовнішнього вигляду, а й стає більш рівномірною, про що свідчить зменшення коефіцієнту шорсткості поверхні. У процесі полірування відбувається вирівнювання мікропрофелю поверхні зразків: зникають глибокі подряпини та сліди прокату сталевого листа (див. рис. 3).

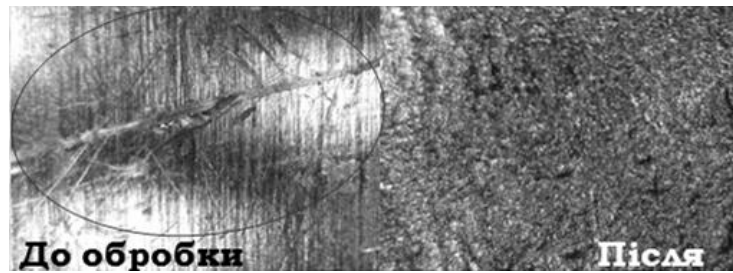


Рис. 3. Фотографії збільшеної поверхні зразка AISI 304 до та після електрополірування у розчиннику Ethaline ($\times 500$ збільшення, умови обробки: $E = 4 \text{ В}$, $t = 20^\circ\text{С}$, $\tau = 20 \text{ хв.}$)

Зміна структури та складу поверхні AISI 304 після процесу електрополірування викликають зміну у фізико-механічних властивостях. По-перше, для електрополірованих зразків спостерігалось підвищення мікротвердості на $20\div 40 \%$ в залежності від потенціалу обробки, що узгоджується з теорією збагачення поверхні зразків нікелем та хромом.

По-друге, після електрополірування відмічено гідрофобізацію поверхні AISI 304 (рис. 4).

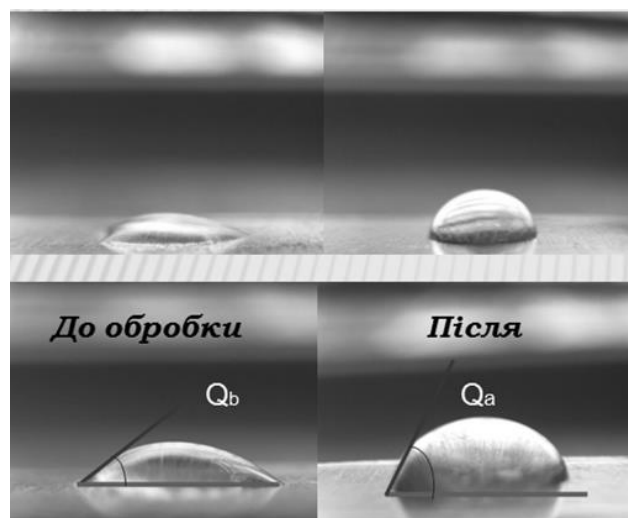


Рис. 4. Фотографії краплини дистильованої води ($V = 0,1 \text{ мл}$), нанесеної на поверхню зразка AISI 304 до та після електрополірування у розчиннику Ethaline (умови обробки: $E = 4 \text{ В}$, $t = 20^\circ\text{С}$, $\tau = 20 \text{ хв.}$)

Як видно з рис. 4, крайовий кут змочування сталевій поверхні водою збільшується після електрохімічного полірування, що свідчить про більшу гідрофобність обробленої поверхні. Отримані результати дозволяють припустити, що більш рівномірна гідрофобізована поверхня зразків AISI 304

після електрополірування буде володіти більшим опором процесу корозії аніж поверхня до обробки.

3. Висновки

Екологічнобезпечний розчинник Ethaline є високоефективним середовищем для електрополірування нержавіючої сталі AISI 304. Зразки AISI 304 після анодної обробки у запропонованому розчиннику набувають привабливого зовнішнього вигляду, стають більш рівномірні та характеризуються більшою мікротвердістю та гідрофобністю у порівнянні з необробленими зразками.

Література

[1] Newson T. Stainless Steel for Hygienic Applications // BSSA Conference – Stainless Solutions for a Sustainable Future. Magna Science Adventure Centre. Sheffield. April 2003, 11–13 pp.

[2] D. Peckner, I.M. Bernstein (1977). Handbook of Stainless Steels. McGraw Hill. ISBN 0-07-049147-X.

[3] L. Ponto, M. Datta, D. Landolt, Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid - sulphuric acid electrolytes, Surface and Coatings Technology 30 (1987), 265–276 pp.

[4] V.B. Singh, U. Arvindt, Electrodisolution of AISI 304 stainless steel in concentrated acids leading to electropolishing, Indian Journal of Chemical Technology 2 (1995), 211–216 pp.

[5] L. Chi-Cheng, H. Chi-Chang, Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model, Electrochimica Acta 53,8 (2008), 3356–3363 pp.

[6] L. Chi-Cheng, H. Chi-Chang, L. Tai-Chou, Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology, Surface and Coatings Technology 204, 4 (2009). 448–454 pp.

[7] P. Lochynski, M. Kowalski, B. Szczygiel, K. Kuczewski, Improvement of the stainless steel electropolishing process by organic additives, Polish Journal of Chemical Technology 4 (2018), 76–81 pp.

[8] E.L. Smith, Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now?, Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings 91, 5 (2013), 241–248 pp.

[9] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, Chemical reviews 114, 21 (2014), 11060–11082 pp.

[10] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2, 5 (2014), 1063–1071 pp.

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF REDUCING ABILITY OF PLANT EXTRACTS

Vasyliiev G.S., Vorobyova V.I., Kuzmenko O.M., Skiba M.I.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Prosp. Peremohy, 37, Kyiv-03056, Ukraine.

Agricultural by-products are widely used as a source of cheap and environmentally friendly reagents in "green" chemistry. The chemical composition and reducing ability of water extracts of black currant, grape and apricot wastes were studied. Application of LC-MS revealed that all the extracts contained large amount of natural reducing agents – polyphenols and flavonoids. The electrochemical technique of cycling voltamperometry was used to investigate the reducing ability of the extract. Recorded voltamperograms showed anodic current rise at the potentials above +0.4 V/SSCE meaning the extracts can be used as reducing agents in green synthesis of silver nanoparticles.

Keywords: green synthesis; cycling voltamperometry; glassy carbon; extract.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОЦІНКА ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ РОСЛИННИХ ЕКСТРАКТІВ

Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Кузьменко О.М., Скиба М.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр-т. Перемоги 37, 03056

На сьогоднішній день одним із широко досліджуваних видів наноматеріалів є наночастинки срібла (НЧ Ag), що обумовлено їх поліфункціональними властивостями. Світове виробництво НЧ Ag, за різними оцінками, становить в межах 360–450 тон на рік [1-10] та відповідно до прогнозів до 2025 року зросте до 800 т/рік. Наразі вже достовірно встановлено, що НЧ Ag проявляють антимікробні, протигрибкові, антивірусні, каталітичні та інші властивості. Це обумовлює можливість їх практичного застосування в різних галузях: водоочищенні та водопідготовці, текстильному, харчовому, хімічному

виробництвах, медицині тощо [11-13]. Наразі існує широкий спектр методів синтезу наночастинок срібла, що дозволяють здійснювати формування стабільних дисперсій. При всіх їх перевагах більшість існуючих способів вимагає застосування токсичних реагентів-відновників/стабілізаторів, підтримки температурного режиму, здійснення декількох технологічних стадій тощо. З огляду на це, надзвичайно актуальним наразі є розвиток продуктивних екологічно-безпечних та економічно доцільних методів синтезу наночастинок, що дозволяють зменшити кількість реагентних складових та замінити токсичні складові.

В останні роки сформувався новий самостійний напрям у нанотехнологіях – «зелена технологія» синтезу НЧ з використанням біовідновників/фітохімічних органічних сполук. Ці методи синтезу НЧ мають безумовні переваги перед фізичними та класичними методами синтезу НЧ.

Для відновлення (синтезу НЧ) використовують широкий перелік лікарських та інших видів цінної рослинної сировини. Однак більш пріоритетним напрямком досліджень у світі є розвиток інноваційних, енерго- та ресурсозберігаючих технологій, тому перспективним є використання «зелених»/фітохімічних сполук з відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини для синтезу НЧ. Більш того, на сьогоднішній день в Україні відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, на державному та регіональному рівні підтримуються наукові дослідження з питань системного підходу до поводження з агропромисловими відходами.

Використання фітохімічних/«зелених» органічних сполук екстрактів для синтезу наночастинок срібла зумовлене рядом позитивних якостей останніх в порівнянні з традиційними хімічними відновниками. До найголовніших переваг рослинних екстрактів можна віднести їх низьку вартість, доступність та не токсичність, а також наявність в екстракті стабілізаторів, які перешкоджають агрегації наночастинок. Відновлення іонів срібла та стабілізація наночастинок

за допомогою рослинних екстрактів пояснюється комбінацією різних речовин, що містять останні — різні амінокислоти, полісахариди, терпени, алкалоїди, феноли, сапоніни та вітаміни, які виявлені в рослинних екстрактах [13].

Кінетика відновлення іонів срібла рослинними екстрактами значно вища в порівнянні з відновленням хімічними реагентами. Наночастинки срібла були синтезовані використовуючи різні рослинні екстракти: *oryza sativa* (рис посівний), *helianthus annuus* (соняшник однорічний), *saccharum officinarum* (цукрова тростина), *aloe vera*, *capsicum annuum* (овочевий перець) та ін [14].

В літературі описано приклади синтезу колоїдного наносрібла шляхом змішування розбавлених розчинів нітрату срібла (0,1 – 0,001 моль/л) та відповідного об'єму рослинних екстрактів. Так з водного екстракту листя квіткової рослини *Parthenium hysterophorus* (поширена в Індії, Пакистані, Австралії та частині Африки) та одномілімолярного розчину нітрату срібла було одержано наночастинки срібла розміром від 30 до 80 нм [15].

Важливу роль при синтезі наночастинок відіграє рН. Різна концентрація іонів гідроксонію призводить до отримання наночастинок різної форми та розміру. Спостерігалось, що більші частинки утворювались при низькому значенні рН [16, 17]. Наночастинки великої стрижневої форми (25-85 нм) утворювались при рН 2 з екстракту *avena sativa*, тоді як при рН 3 і 4 з цього ж екстракту були отримані менші наночастинки (5-20 нм) [18]. Аналогічно, наночастинки більшої сферичної форми при більших значеннях рН (5 і вище) отримували з екстракту *Cannamom zeylanicum* (кориця) [19].

Зафіксовано, що температура специфічно впливає на форму і розміри наночастинок. При використанні екстракту листя *ymborogon flexosus* (лимонна трава) в синтезі наночастинок золота було виявлено, що при низьких температурах утворюються здебільшого наночастинки у формі трикутників, тоді як при вищих температурах утворювались наночастинки більш сферичної форми [20].

Також виявлено, що підвищення тиску прискорює швидкість відновлення іонів срібла рослинними екстрактами [21].

Час синтезу в більшості випадків впливає на розміри наночастинок. Чим довше витримують розчин нітрату срібла з рослинним екстрактом за певної температури, ти більший розмір мають утворені наночастинок [22].

Помітним чином впливає тип розчинника на розмір наночастинок. Для прикладу [23-54] при синтезі наночастинок хлориду срібла зі зміною розчинника зростає і розмір наночастинок в такому порядку: 1-пропанол (113 нм), ізопропанол (116 нм), етанол (122 нм), метанол (197 нм), трет-бутанол (288 нм). Помітно, що розмір отриманих наночастинок зростає зі збільшенням довжини ланцюга для первинних спиртів.

При використанні «зеленого» способу синтезу НЧ з використанням рослинних екстрактів, необхідно враховувати певні характеристики екстрактів, що в першу чергу обумовлені компонентним складом, і безпосередньо впливають на їх відновлювальну здатність. Тому до характеристик екстрактів, що впливають на відновні властивості рослинних екстрактів, можна віднести загальний вміст певних класів сполук: поліфенольних сполук та флавоноїдів, конденсованих танінів, тощо, а також антиоксидантні властивості екстрактів.

Способи визначення антиоксидантної активності поділяють, залежно від форми реєстрації, на методи оптичної спектроскопії (флуориметричні, хемілюмінесцентні, фотоколориметричні, спектральні), електрохімічні (амперометричні, вольтамперометричні, потенціометричні), специфічні — хроматографічні, титриметричні, методи біохімічного аналізу), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ЕПР зі спіновими пастками, мас-спектрометричні тощо. Усі методи мають переваги й недоліки.

При розгляді електрохімічних методів для характеристики антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів досліджують відновні властивості розчинених в екстрактах речовин на інертному електроді. Відновлювальну здатність антиоксидантів характеризує потенціал при якому відбувається їх

окиснення (більші відновні властивості мають речовини з менш позитивним потенціалом окиснення). Факт, що антиоксидант є відновником при взаємодії з вільними радикалами, означає, що він може бути окисненим на електроді. Але тут нема чіткої взаємовідповідності. Різні антиоксиданти реагують з різними вільними радикалами та різними окисниками і їх відновні властивості також залежатимуть від поверхні робочого електроду. Незважаючи на це, встановлений електродний потенціал окиснення характеризує відновну здатність екстракту і дозволяє кількісно оцінити його відновні властивості та порівняти з іншими еталонними антиоксидантами.

В сфері електроаналітичної хімії органічних компонентів було досягнуто значного прогресу в зв'язку з розвитком потенціостатів і точному контролі та вимірюванні потенціалу та струму робочого електроду. Головний акт переносу електрона відбувається на межі поділу фаз, де електрод контактує з розчиненими в електропровідному розчині речовинами. Швидкість переносу електронів, виміряна як сила струму електроду, визначається як швидкість реакції при даному потенціалі. Ця швидкість також може визначатись швидкістю з якою реагенти підводяться до електроду шляхом дифузії та конвекції або швидкістю відведення продуктів реакції від поверхні електроду. Робочий електрод зазвичай виготовляють з таких матеріалів як золото та платина та амальгами цих металів або ж з скловуглецю, які є ідеально поляризованими електродами і дозволяють точно визначати силу струму при певному потенціалі. Скловуглецевий електрод є найбільш придатним для використання при роботі з органічними речовинами. Він, на відміну від металів, є стійким до дії різних розчинників та дає змогу отримувати низькі значення фонових струмів на циклічних вольтамперограмах.

Найбільш використовуваними методами являються циклічна вольтамперометрія (ЦВА), амперометрія і потенціометрія.

Метод ЦВА являє собою тип потенціодинамічного електрохімічного вимірювання. Робочий електрод потенціал якого лінійно змінюється в

залежності від часу від початкового значення до кінцевого значення і назад. Для отримання вольтамперограми будується графік залежності струму від прикладеної напруги.

Важливі параметри, отримані із циклічної вольтамперограми, являються інтенсивності катодних і анодних піків I_a , I_c , потенціал анодного окиснення (E_a) і потенціал катодного відновлення (E_c). У випадку оборотної системи, значення інтенсивності катодних і анодних піків рівні. Метод ЦВА використовувався для визначення антиоксидантної активності речовин з низькою молекулярною масою, плазми крові і рослинних екстрактів. Аналіз вольтамперограми дає значення потенціалу біологічного окиснення, E і $E_{1/2}$, які мають відношення до характеру конкретної молекули, інтенсивність анодного струму (I_a), і площа анодної хвилі (S) [24].

Описано, що антиоксидантну активність сухих рослинних екстрактів (виражену в мг еквівалентів аскорбінової кислоти) визначали за допомогою циклічної вольтамперометрії виконаної на робочому електроді із скловуглецю. Методом ЦВА були досліджені: зелений чай, чорний чай, розмарин та кава. Для екстрактів, отриманих з кожної матриці, антиоксидантну активність визначали шляхом вимірювання площі анодної циклічної вольтамперограми.

Сухі екстракти досліджуваних речовин із метанолу, в порівнянні показали наступну антиоксидантну активність: зелений чай > чорний чай > кава > трав'яний чай > розмарин > ацерола > асаї. З іншої сторони, сухі водні екстракти тих же речовин, в порівнянні показали наступну антиоксидантну активність: зелений чай > чорний чай > кава > трав'яний чай > розмарин > ацерола > асаї. Із цього слідує, що два цих розчинника не завжди мають одну і ту ж екстракційну ємність для всіх антиоксидантних речовин, що містяться в різних рослинних зразках.

Результати визначення антиоксидантної активності методом циклічної вольтамперометрії в гречаній продукції показали хорошу кореляцію з даними, отриманими за допомогою спектрофотометрії.

Амперометричний метод: метод, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності струму, який протікає між робочим електродом та електродом порівняння, при фіксованому значенні потенціалу. Струм генерується шляхом окиснення аналізуючої речовини. Величина потенціалу підтримується при заданому значенні відносно електрода порівняння [27-35].

Метою даної роботи було провести аналіз відновлювальної здатності екстрактів продуктів переробки харчової промисловості українського походження, а саме жмихів смородини, абрикоса та винограду методом циклічної вольтамперометрії для подальшого використання екстрактів в синтезі наночастинок срібла.

1. Методика експериментів

Для приготування рослинних екстрактів використовувались висушені жмихи плодової частини смородини, винограду та абрикоса. Дана сировина являється відходами при виробництві соків, джемів та іншої харчової продукції.

Екстракцію проводили дистильованою водою беручи на одну масову частку сухої сировини десять об'ємів розчинника. Для підвищення ефективності процесу екстракції використовували ультразвукову ванну з частотою 27 кГц, що призводить до виникнення ультразвукової кавітації в розчині та інтенсифікації процесу екстракції. Екстракцію проводили дві години при цьому розчин постійно продувався повітрям. В кінці екстракції температура піднімалась від 25 до 40 °С за рахунок дії ультразвуку. Отриману суспензію фільтрували через паперовий фільтр.

Компонентний складу екстрактів досліджували методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії (Liquid chromatography-massspectrometry, LC-MS). Використовувався спектрометр FinniganMAT (SanJose, CA, USA) SpectraSystemP4000 в поєднанні з діодним детектором UV6000LP. Аналіз було проведено на рідинній колонці 4 мкм (Macherey-Nagel, Germany) з картриджем RP-18, 125×2 мм. Аналізи проводили з використанням іонізаційним розпиленням електричному полі (ESI) в режимі позитивного іона з набором 12

і 50 еВ, напругою капіляра на 4 кВ, напругою джерела на 4,9 кВ, напругою детектора при 650 В і температурі зонда при 400 °С. Елюенти А та елюенти В складали 2,5% оцтової кислоти та метанолу відповідно. Швидкість потоку становила 0,33 мл/хв, а використовувана програма елюції: 0-5 хв, 0% В; 5 - 30 хв, 100% В; 30–35 хв, 100% В.

Поляризаційні криві знімали у водних розчинах рослинних екстрактів. При цьому додавали 2% перхлорату натрію для підвищення електропровідності та 28 % ацетатного буферу. Ацетатний буфер призначений для підтримки сталого значення рН. Для підтримання рН рівного 4, готували ацетатний буфер такого складу: 18 % 0.2 М ацетату натрію та 82 % 0.2 М оцтової кислоти.

Зняття поляризаційних кривих проводили в трьохелектродній комірці. Робочим електродом слугував скловуглецевий електрод, електродом порівняння – хлорид срібний (х.с.е), а допоміжним – платиновий електрод. Електрод порівняння сполучали з досліджуваним розчином через сифон, заповнений насиченим хлоридом калію. Всі три електроди підключалися до потенціостату PGstat500n. Швидкість розгортки потенціалу становила 100 мВ/с, діапазон сканування 0...+1 В/х.с.е. Для підтримки стандартної температури використовували водяну баню.

2. Результати та їх обговорення

2.1 Дослідження компонентного складу рослинних екстрактів методом рідинної хромато-мас-спектрометрії (РХ-МС)

Згідно з отриманими даними хромато-мас-спектрального аналізу в складі екстракту чорної смородини у в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 18 сполук, присутніх в кількості більше 0,1% (табл. 1., рис. 1).

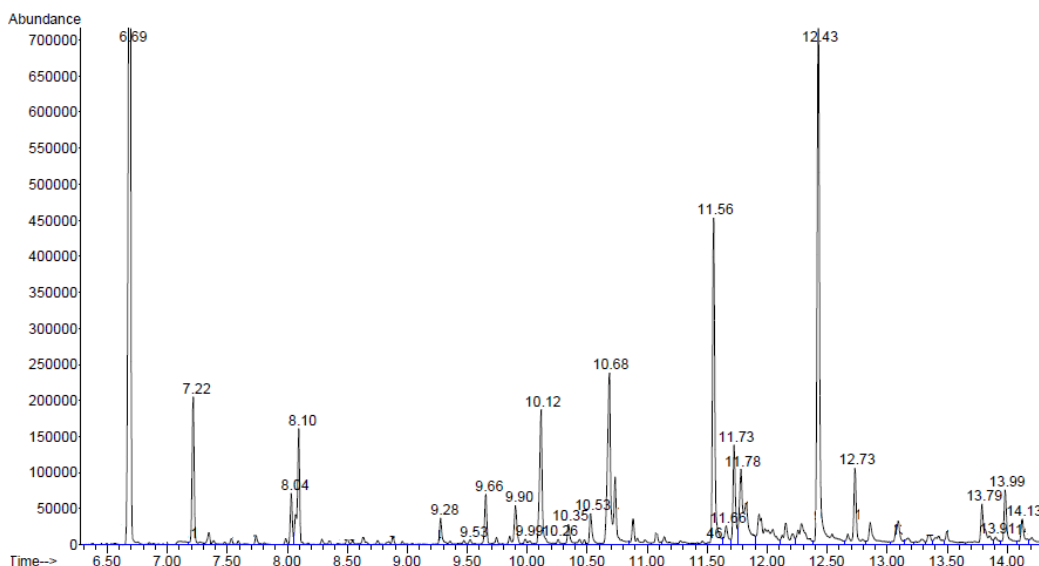


Рис. 1. Хроматограма водного екстракту жмиха чорної смородини (*Ribes*)

Всі вони є відомими сполуками і легко ідентифікуються за мас-спектрами і лінійними індексами утримування. Основними компонентами екстракту є органічні кислоти: хлорогенова, кавава, кумаринова, ферулова, а також флавоноїди, що представлені гідроксильованими флавонами (апегенін) (2,7 %), флаванонами (нарінгенін) (3.1%) та флаванами (катехін, ціанідин), флавоноли (рутин, кверцетин та кемпеферол). Ідентифіковані антоціанові сполуки представлені: дельфінідином і ціанідином а саме їх агліконами (дельфінідин-3-о-глюкозид та дельфінідин-3-о-рутинозид, ціанідин-3-о-глюкозид та ціанідин-3-о-рутинозид). Слід зазначити, що у водного екстракту жмиха чорної смородини переважають полі фенольні сполуки та флавоноїдів, які і обумовлюють відновлювальну активність рослинного екстракту.

В екстракті жмиха абрикоса було виявлено 17 сполук (рис. 2, табл. 2), серед яких в значній кількості присутні: катехін (15.9 %), кофеїнова кислота (7.1 %), протокатехінова кислота глюкозид (9.8 %), дільфілідин (7.8 %), кемпферод-О-глюкозид (5.9 %) та інші. У водному екстракті жмиха абрикоса також переважають поліфенольні сполуки, які і обумовлюють відновлювальну активність цього екстракту.

Таблиця 1. Компонентний склад водного екстракту жмиха чорної смородини (*Ribes*)

Компоненти	Час утримання RT (min)	Відсотковий вміст Percentage (%)
Ванілін	2.14	0.6
Протокатехова кислота	6.69	15.6
Кофеїнова кислота-О-глюкозид	7.22	6.8
Хлорогенова кислота	8.04	5.4
Ціанідин-3-о-глюкозид	8.10	8.8
2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота	9.28	4.1
Ферулова кислота-О-глюкозид	9.53	0.8
п-кумароїлхінова кислота	9.66	1.1
Кверцетин-3-О-глюкозид	9.90	0.9
Нарингенін-О-гексозид	10.12	7.1
Нарирутин (нарінген-7-О-рутинозид)	10.35	1.4
Фелурова кислота	10.53	8.7
Ізокверцитрин (кверцетин-3-О-глюкозид)	10.68	10.1
Галова кислота	10.78	2.4
Цинарозид (лютеолін-7-О-глюкозид)	11.56	16.9
Кемпферол-О-глюкозид	11.73	5.8
Нарингенін	12.43	3.1
Апігенін	12.73	2.7

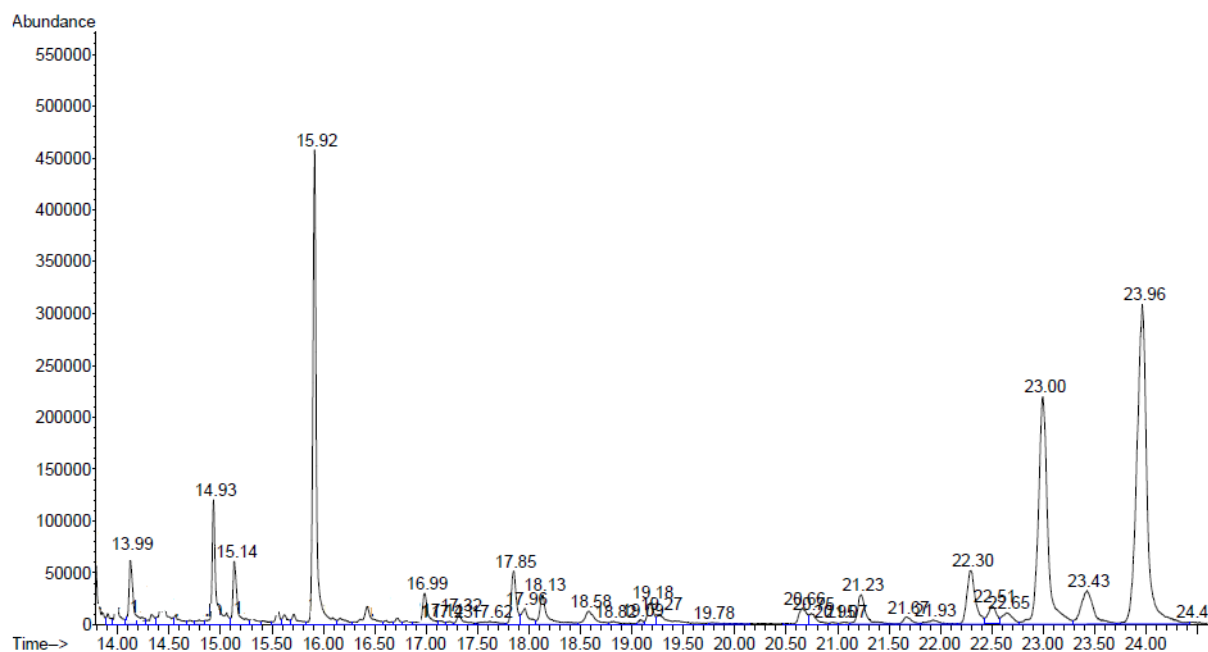


Рис. 2. Хроматограма водного екстракту жмиха екстракту абрикоса (*Prunus armeniaca*)

Таблиця 2. Компонентний склад водного екстракту жмиха абрикосу

Компоненти	Час утримання RT (min)	Відсотковий вміст Percentage (%)
Гідроксибензойна кислота	13,99	4.1
3,4-діоксибензойна кислота (Протокатехінова кислота)	14,93	4.9
Кемпферол	15,14	2.4
Кофеїнова кислота	15,92	7.1
Катехін	16,99	15.9
Епікатехін	17,86	3.7
Протокатехіновий альдегід	18,13	2.8
Хлорогенова кислота	18,58	1.4
Протокатехінова кислота глюкозид	19,18	9.8
Кофеїнової кислоти-О-глюкозид	19,27	4.6
Неохлорогенова кислота	19,78	2.5
Хінінова кислота	21,30	2.1
Мірицитин	22,51	1.6
Дільфілідин	22,55	7.8
Нарінгінін	22,66	2.1
Кемпферол-О-глюкозид	23,00	5.9
Рутин	23,96	2.4

У рідкій фракції водного екстракту жмиху винограду методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії виявлено 32 сполуки (табл. 3, рис. 3), серед яких домінують фенольні кислоти, а саме: галова кислота (9.1%), гідроксиметилфурфураль (8.7%), 3,4-дигідроксибензойна кислота (6.5%), 4 - гідроксибензойна кислота (4.8%), 3,4-діоксикорічна кислота (2,2%), антоціани (34%), що структурно представляють собою глікозиди. Група флавоноїдів представлена – кверцетином та його похідним кверцетин-3-О-глюкозидом. В значній кількості присутні: катехін, епікатехіни та епікатехінгалат.

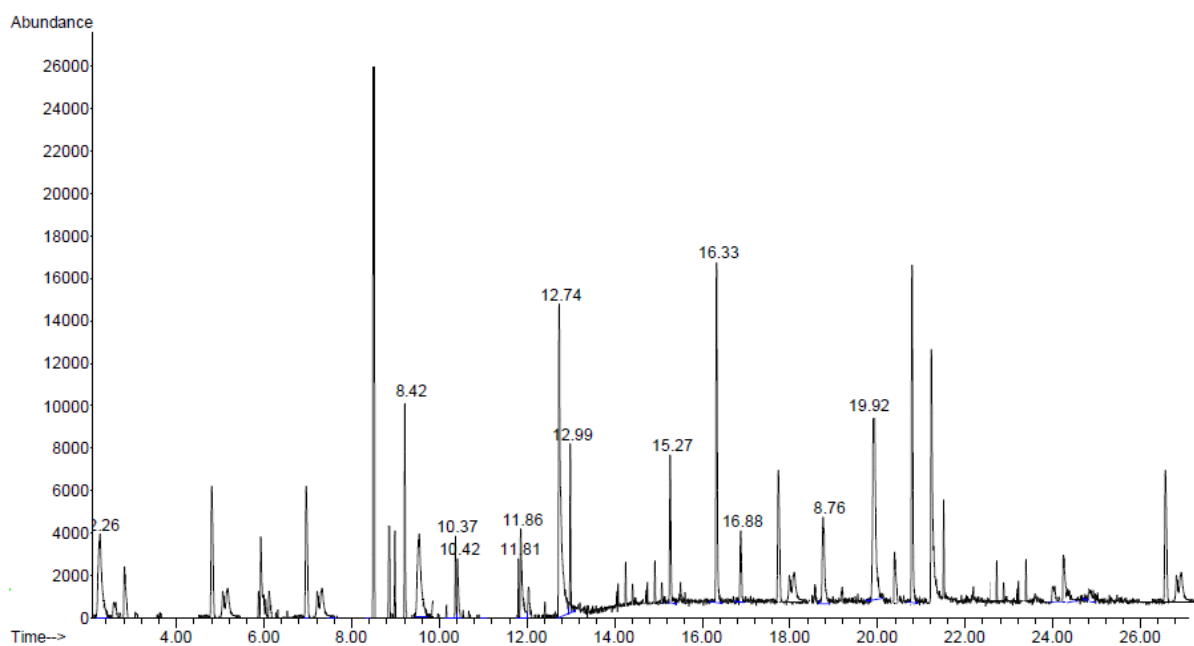


Рис. 3. Хроматограма водного екстракту жмиха винограду (*Vitis*)

Таблиця 3. Компонентний склад водного екстракту жмиха винограду (*Vitis*)

Назва сполуки	Час утримання RT (min)	Відсотковий вміст Percentage (%)
Антоціани		
Дельфінідин-3-О-глікозид	9,7	1,2
Ціанідин-3-О-глікозид	12,8	1,1
Петунідин-3-О-глікозид	13,2	1,5
Пеонідин-3-О-глікозид	15,6	0,7
Мальвідин-3-О-глікозид	16,8	1,2
Дельфінідин-3-О-(ацетил-глікозид)	18,2	1,4
Петунідин-3-О-(ацетил-глікозид)	22,3	1,5
Пеонідин-3-О-(ацетил-глікозид)	24,6	1,6
Мальвідин-3-О-(ацетил-глікозид)	25,8	1,3
Фенольні кислоти		
Галова кислота	5,9	5,1
Гідроксиметилфурфураль	7,7	4,7
3,4-дигідроксибензойна кислота	12,7	4,5
(2R,3R)-2-[(E)-3-(3,4- Дигідроксифеніл)про-2-енол]окси-3- гідроксибутандіонова кислота	13,8	2,3
4-Гідроксибензойна кислота	18,0	3,2
(2R,3R)-2-Гідрокси-3-(((E)-3-(4- гідроксифеніл)акроїл)окси)сукцинова кислота	20,8	4,1
3,4-діоксікорична кислота (кавова кислота)	23,4	2,2
2-гідрокси-3-[(2E)-3-(4-гідрокси-	24,3	4,2

3-метокси-4-гідроксифеніл)проп-2-еноїл]окси}бутандіонова кислота (Фертарова кислота)		
3-метокси-4-гідроксикорична кислота		2,3
4-гідрокси-3,5-діметоксибензойна кислота (Бузкова кислота)	25,7	3,6
(2E) -3- (4-гідроксифеніл) проп-2-еноєвая кислота (пара-кумарова кислота)	27,8	3,3
3,5-диметокси-4-гідроксикорична кислота (Синапінова кислота)	27,1	2,4
3-метокси-4-гідроксикорична кислота (Ферулова кислота)	27,5	1,8
Антоксантини та Стільбени		
Процианідин В1	13,7	2,3
Катехін	17,5	8,4
Процианідин В2	21,4	2,9
Епікатехін	25,4	7,8
Епікатехінгалат	41,9	4,2
Кверцетин-3-О-глюкозид	50,4	1,6
Кемпферол 3-О-глюкозид	55,6	2,9
Транс- Резвератрол	59,2	4,2
Кверцетин	66,2	3,6
Кемпферол	71	3,6

2.2 Дослідження окисно-відновлювальної характеристики рослинних екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих

Електрохімічним методом циклічної вольтамперометрії досліджена окисно-відновлювальна характеристика (відновлювальна здатність) рослинних екстрактів. Розчин екстракту, в який попередньо додавали ацетатний буфер для стабілізації рН та перхлорат натрію для підвищення електропровідності розчину, поміщали в трьохелектродну комірку та проводили анодну поляризацію від 0 до 1 В відносно хлорсрібного електрода порівняння.

На рис. 4 зображено циклічну криву отриману з екстракту чорної смородини.

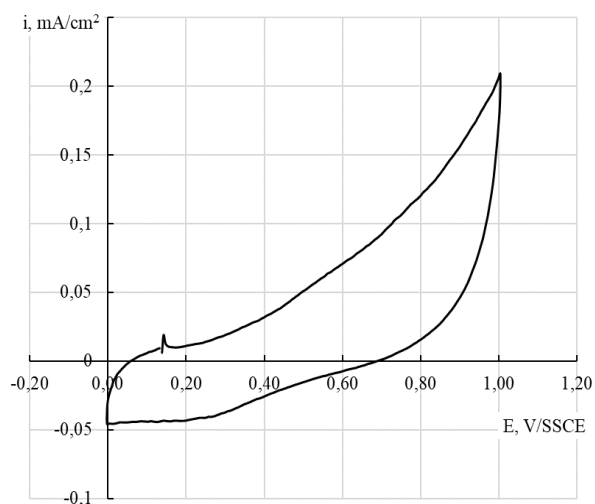


Рис. 4. Циклічна крива отримана з екстракту чорної смородини

На кривій відсутні чіткі піки, спостерігається стрімке підвищення анодного струму після потенціалу 0,3 В (відносно хлорсрібного електроду порівняння).

На кривій знятій з екстракту винограду (рис. 5) спостерігається ріст струму після потенціалу 0,35 (відносно хлорсрібного електроду). В області потенціалів від 0,5 до 0,8 В струм має стале значення. Надалі підвищення анодного струму спостерігається після 0,8 В.

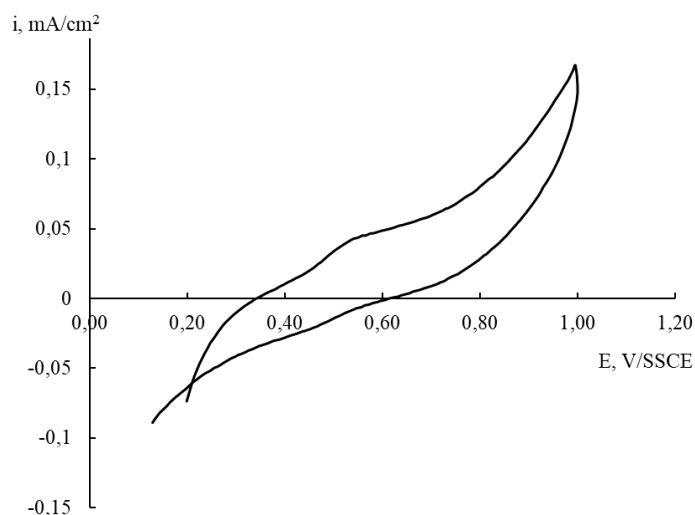


Рис. 5. Циклічна вольтамперна крива, знята з екстракту винограду

На кривій, знятій з екстракту абрикоса (рис. 6) спостерігається різке підвищення анодного струму після потенціалу 0,7 В.

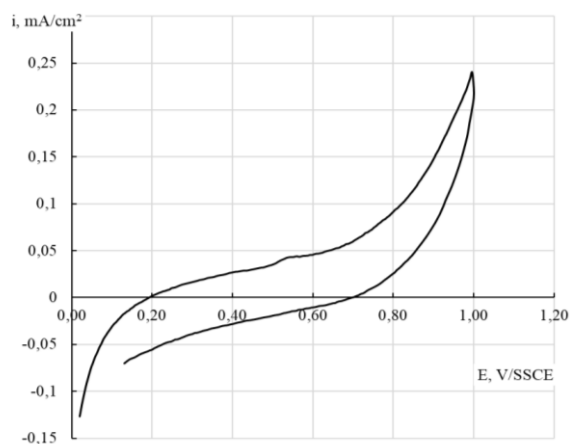


Рис. 6. Циклічна крива, знята з екстракту абрикосу

Аналіз літературних даних вказує, що у ході окисно-відновної реакції основні сполуки, що містяться у рослинних екстрактах можуть виступати в якості донора протонів або електронів. Яким шляхом буде йти процес, багато в чому залежить від компонентного складу екстракту, структури компонентів, природи їх вільнорадикальної частинки.

Узагальнюючи отримані результати можна зробити висновок, що всі розглянуті екстракти мають відновлювальну здатність і можуть слугувати потенційними «зеленими» відновниками для синтезу наночастинок. Відновлювальна здатність розглянутих екстрактів зменшується у напрямку екстракт жмиха винограду > екстракт жмиха смородини > екстракт жмиха абрикосу.

2.3 Зняття циклічних вольтамперних кривих на модельних речовинах

Визначивши склад рослинних екстрактів, було знято вольтамперні циклічні криві у розчинах чистих речовин, які переважають в розглянутих екстрактах. Так, у розчині галової кислоти (рис. 7) спостерігається різке підвищення густини анодного струму від 0.02 до 0.15 мА/см² в діапазоні потенціалів від 0,35 до 0,55 В (відносно хлорсрібного електроду).

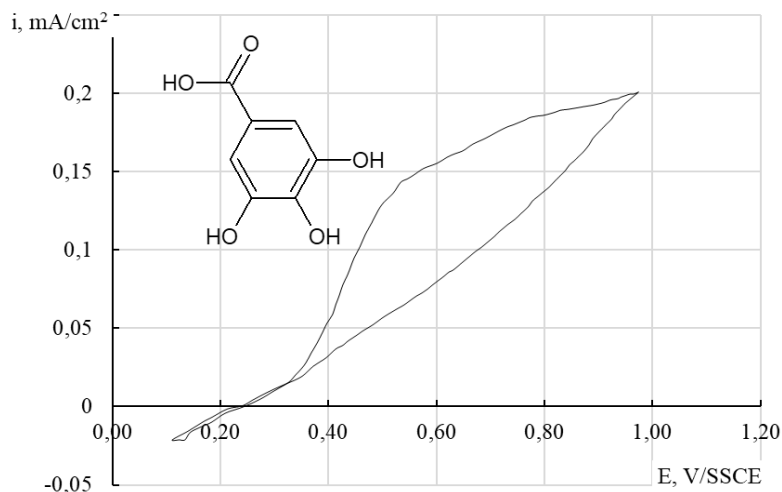


Рис. 7. Циклічна вольтамперна крива, знята в розчині галової кислоти (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

Аналіз отриманої циклічної вольтамперної кривої свідчить, що отримані результати узгоджуються з літературними даними, відповідно до яких у кислому розчині пік, що відповідає окисненню галової кислоти, спостерігається при потенціалі близько $E = + 0,58 \text{ В}$ ($\text{pH} = 3$). Варто зазначити, що в нейтральних та основних розчинах спостерігалися два піки окиснення, про які детально описано у літературних даних. Два піки окиснення відповідають двом етапам окиснення відповідно, як введено на схемі 3.1. Галова кислота спочатку зазнає реакції передачі електронів (за електронно-протонним механізмом) і утворює напівхіноновий радикал, який потім може бути додатково окиснений з утворенням кінцевого продукту - хінону.

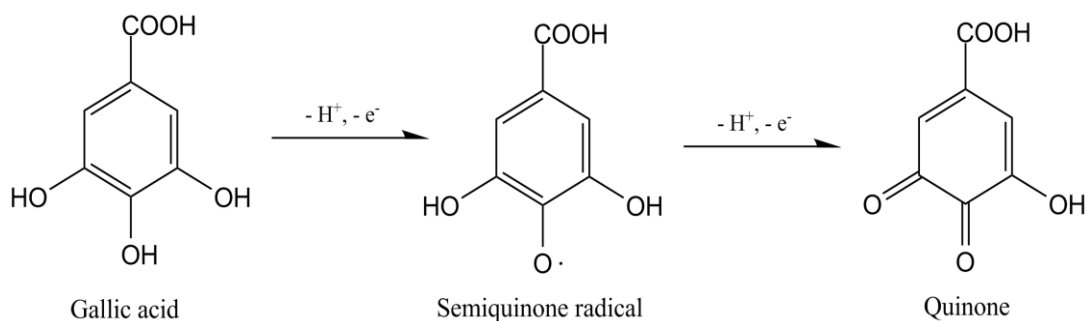


Схема 1. Реакція електрохімічного окиснення галової кислоти

Також у роботі досліджено представник монотерпенових фенолів, а саме тимол (2-ізопропіл-5-метилфенол).

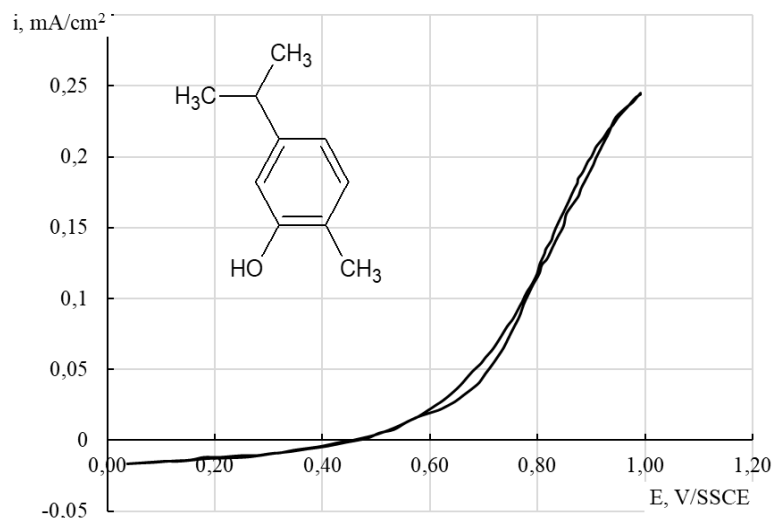


Рис. 8. Циклічна крива, знята в розчині тимолу (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

На циклічній кривій, отриманій з розчину тимолу, помітно різке підвищення анодного струму від 0.03 до 0.25 мА/см² при потенціалах від 0,6 до 1 В.

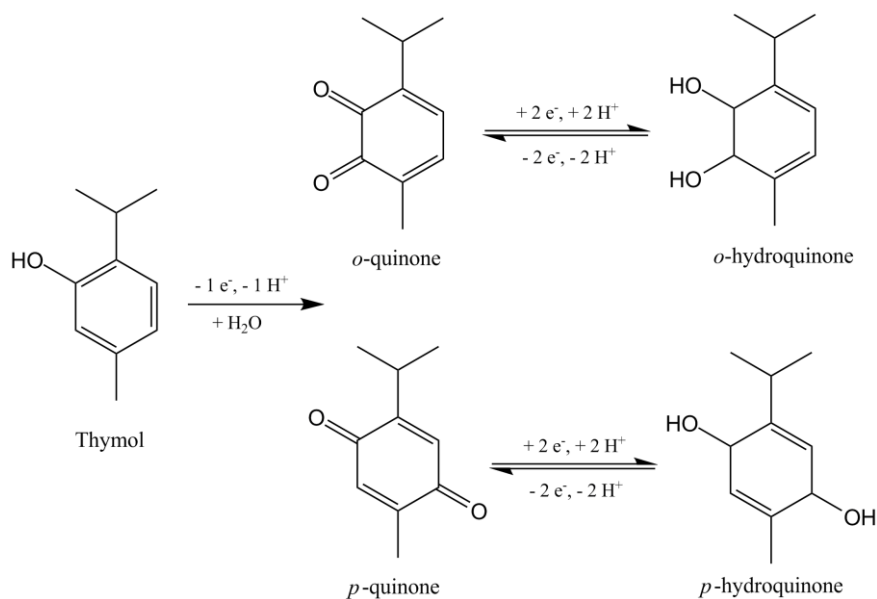


Схема 2. Електрохімічне окиснення тимолу.

Відповідно, до літературних даних для тимолу, потенціал окиснення в значній мірі залежить від рН розчину. Так для тимолу при рН = 7 значення E_{pa} дорівнює +0.48 В і відбувається за схемою 2. При цьому рН тимол зазнає прямого ступінчастого окиснення і при потенціалі $E = + 0,48$ В під час прямого (позитивного) ходу вольтамперної кривої, відбувається утворення двох хінон похідних (тобто похідні *o*-хінону та *p*-хінону) з монофенольною групою тимолу, як показано на схемі 2.

При негативному (зворотному) скануванні відбувається утворення двох послідовних піків (при $E = +0,35$ В та $E = -0,054$ В), що відповідають відновленню *o*-хінону і *p*-хінону до *o*-гідрохінону та *p*-гідрохінону відповідно, як показано на схемі 3.1.

Однак в деяких літературних джерелах зафіксовано, що потенціал окиснення тимолу $E = 1,24$ В і реакція відбувається за схемою за схемою 3.

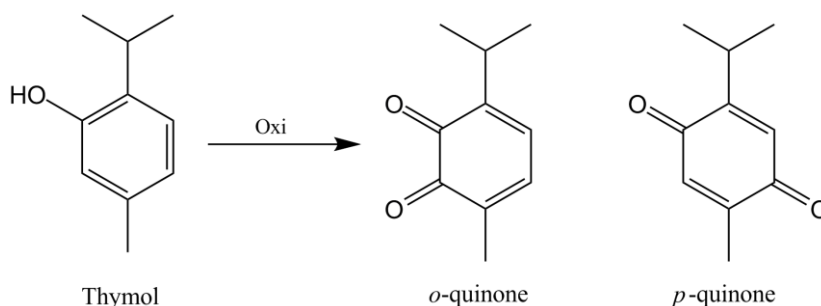


Схема 3. Електрохімічне окиснення тимолу.

Відповідно до досліджень авторів тимол необоротно окиснюється, ймовірно, з утворенням фенокисьного радикала з наступною димеризацією і полімеризацією.

На циклічній кривій, отриманій з розчину аскорбінової кислоти (Рис. 9), помітний пік росту анодного струму від 0 до 0.09 мА/см² при потенціалах від 0,15 до 0,6 В (відносно хлорсрібного електроду).

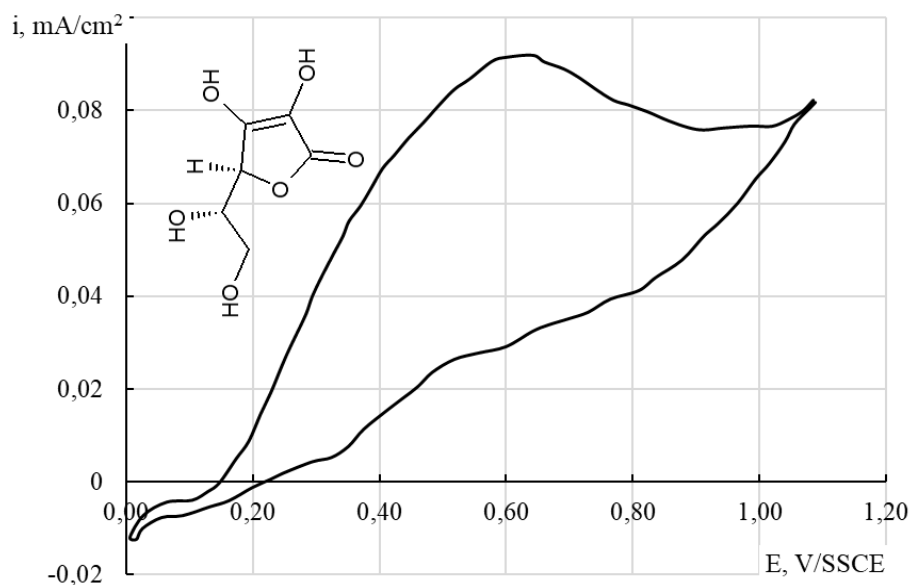


Рис. 9. Циклічна крива, знята в розчині аскорбінової кислоти (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

Також у роботі досліджено представник поліфенольних сполук, саме кавова кислота (3,4-діоксікорічна кислота) (Рис. 10).

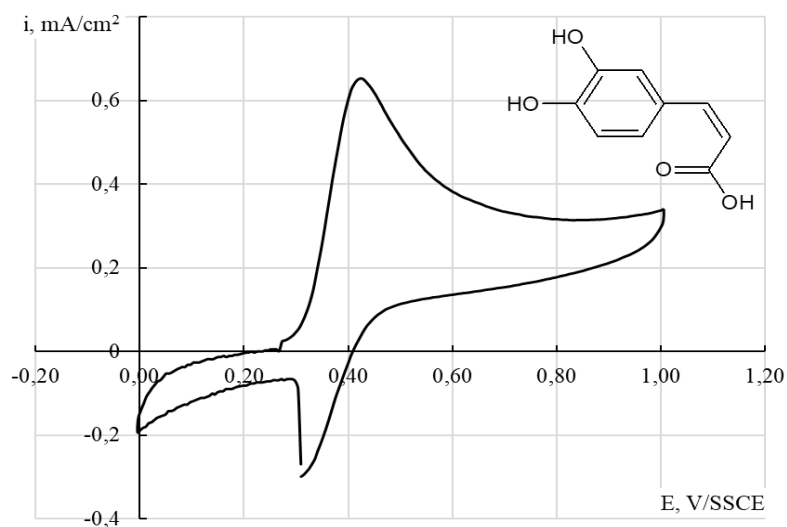


Рис. 10. Циклічна крива, знята в розчині кавової кислоти (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

Отримані результати свідчать, що на циклічних вольтамперограмах спостерігається чіткий пік окислення та пік відновлення, що можна пояснити окисленням похідних *o*-гідрокінону до похідних *o*-хінону, як показано на схемі 4.

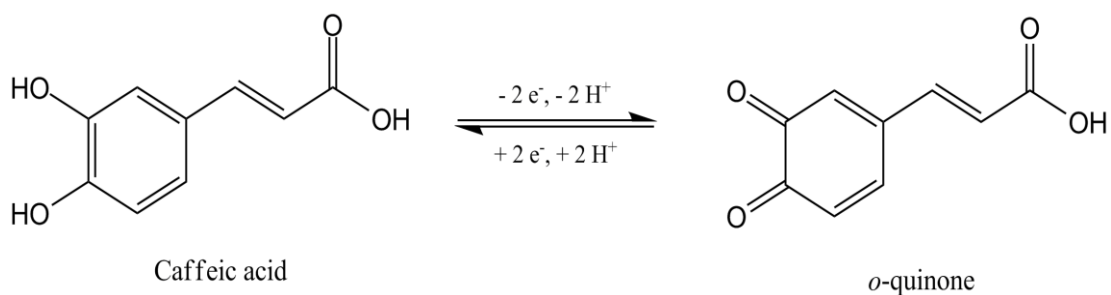


Схема 4. Електрохімічне окиснення кавової кислоти.

Аналіз літературних даних вказує, що потенціали як для окиснення, так і для відновлення кавової кислоти зменшувались із збільшенням рН електроліту, а нахил (плече) обох максимумів може зміщуватись на одиницю з кожною одиницею рН. Для розчину з рН = 3, потенціал окиснення дорівнює близько 59,2 мВ.

4. Висновки

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.

Дослідження окисно-відновлювальної характеристики рослинних екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих, свідчить, що всі розглянуті екстракти мають високу відновлювальну здатність, та можуть бути використані для синтезу наночастинок. Відновлювальна здатність розглянутих екстрактів зменшується у напрямку екстракт жмиха винограду > екстракт жмиха смородини > екстракт жмиха абрикосу.

Досліджена окисно-відновлювальна характеристика модельних індивідуальних сполук (галова кислота, тимол, кавова кислота, аскорбінова

кислота), що превалюють у рослинних екстрактах та представлені реакція їх можливого електрохімічного окиснення.

Література

[1] M. M. Kholoud, E. Abou, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, R. Ammar, Synthesis and applications of silver nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, Vol. 3, pp. 135 – 140.

[2] Mahendra, R. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / R. Mahendra, A. Yadav, A. Gade, *Biotechnology Advances*, 2009, Vol. 27, –pp. 76 – 83.

[3] Mara mbio-Jones, C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment / C. Mara mbio-Jones, E.M.V. Hoek, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, Vol. 12, pp. 1531–1551.

[4] Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects / Yu. A. Krutyakov, A. A.Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, G. V. Lisichkin, *Russ Chem Rev.* – 2008, Vol. 77, pp, 233–257.

[5] Genki, S. Tomohiro A. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid, S. Genki, A. Tomohiro, *Journal of nanomaterials*, 2015, Vol. 16, pp. 1 – 21.

[6] Mariotti1, D. Microplasmas for nanomaterials synthesis / D. Mariotti1, R. M. Sankaran, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, Vol. 43, pp. 1-22.

[7] Richmonds, C. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations, C. Richmonds, Mohan R. Sankaran, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, Vol. 93, pp. 385–388.

[8] Chen, Q. Rapid synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control of size and assembly using gas–liquid interfacial discharge plasma , Q. Chen, T. Kaneko, R. Hatakeyama *Chemical Physics Letters*, 2012, Vol. 521, pp. 113 – 117.

[9] Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method / Il. Gyo Koo, M. Seok Lee, J.H. Shim, J.H. Ahn, Lee. W. M., *J. Mater. Chem.*, 2005, Vol. 15. – pp. 4125 – 4128.

[10] Kear, B. H. Chemical processing and applications for nanostructured materials / B. H. Kear, P. R. Strutt, *NanoStructured Materials*, 1995, Vol. 6, № 1-4. P. 227 – 236.

[11] Saha, S. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction [Text] / S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, *Langmuir*, 2009, Vol. 26, pp. 2885 – 2893.

[12] Mariotti, D. Microplasmas for nanomaterials synthesis [Text] / D. Mariotti, R. M. Sankaran, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, № 43 (32), Article ID 323001.

[13] Xie, Y.-B. Stability of ionic liquids under the influence of glow discharge plasmas, Y.-B. Xie, C.-J. Liu, *Plasma Processes and Polymers*, 2008, № 5 (3), pp. 239–245.

[14] Chang, F.-C. Microplasma-assisted growth of colloidal Ag nanoparticles for point of-use surface-enhanced Raman scattering application, F.-C. Chang, C. Richmonds, R. M. Sankaran, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2008, № 28 (4). Article L5.

[15] Tokushige, M. Plasma-induced cathodic discharge electrolysis to form various metal/alloy nanoparticles, M. Tokushige, T. Nishikiori, Y. Ito, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, -№46 (6), – pp. 619 – 626.

[16] Huang, X. Z. Plasmonic Ag nanoparticles via environment-benign atmospheric microplasma electrochemistry, X. Z. Huang, X. X. Zhong, Y. Lu et al., *Nanotechnology*. 2013, № 24 (9), Article ID 095604.

[17] Murphy, M. Current development of silver nanoparticle preparation, investigation, and application in the field of medicine, M. Murphy, K. Ting, X. Zhang, C. Soo, Z. Zheng, *Journal of Nanomaterials*, 2015, № 2015, Article ID 696918, 12 p.

[18] Pootawang, P. Rapid synthesis of Ag nanoparticles-embedded mesoporous silica via solution plasma and its catalysis for 4-nitrophenol reduction, P. Pootawang, S. Y. Lee, *Materials Letters*, 2012, № 80, pp. 1 – 4.

[19] Pootawang, P. Ag nanoparticle incorporation in mesoporous silica synthesized by solution plasma and their catalysis for oleic acid hydrogenation, P. Pootawang, N. Saito, and O. Takai, *Materials Letters*, 2011, № 65 (6), pp. 1037 – 1040.

[20] Metal Nanoparticle Photocatalysts: Synthesis, Characterization, and Application, Han P., Martens W., Waclawik E. R., Sarina S., Zhu H., *Part. Part. Syst. Charact*, 2018, Vol. 35, № 13. pp. 1 – 16.

[21] M. I. Skiba, A. A. Pivovarov, A. K. Makarova, and V. I. Vorobyova, Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate, *Chemistry Journal of Moldova*, vol. 13, no. 1, pp. 7–14, 2018.

[22] Skiba, O. A. Pivovarov, M. I. A. K. Makarova, V. I. Vorobyova, and O. O. Pasenko, Plasma-chemical obtaining of silver nanoparticles in the presence of sodium alginate, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, vol. 6, no. 115, pp. 82–88, 2017.

[23] M. Skiba, V. Vorobyova, A. Pivovarov, A. Shakun, E. Gnatko, and I. Trus, “Green” synthesis of nanoparticles of precious metals: antimicrobial and catalytic properties, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 5, no. 6 (95), pp. 51–58, 2018

[24] M. Skiba and V. Vorobyova, Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace extract prepared by plasma-chemical assisted extraction method, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 671, no. 1, pp. 142–151, 2018.

STRUCTURE, PHASE, CHEMICAL COMPOSITION AND SOME PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF BT6 ALLOY AFTER ALITATING AND ALUMOCHROMING

Loskutova T.V., Smokovych I.Y., Khyzhnyak V.G. Pogrebova I.S., Bobina M.M.

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

The structure and some properties of the protective coatings obtained by alliteration and alumochromation of the titanium alloy BT6 were studied. The phase and chemical composition of the obtained one and two component coatings were established. The microhardness of diffusion layers was determined.

Keywords: structure, titanium alloy, coating, aluminizing, alumochromation

СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СПЛАВУ BT6 ПІСЛЯ АЛІТУВАННЯ ТА АЛЮМОХРОМУВАННЯ

Лоскутова Т. В., Смоковіч І.Я., Хижняк В. Г., Погребова І.С., Бобіна М.М.

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

Дифузійні покриття, нанесені на поверхню титану та його сплавів призводять до зміни хімічного складу, структури і властивостей поверхневого шару металу. Досить широке використання мають дифузійні покриття на основі нітридів, карбідів, інтерметалідів металів. Серед них особливої уваги заслуговують покриття на основі титану, хрому або алюмінію [1-4].

1. Методика експерименту

Покриття наносили на поверхню титанового сплаву BT6 порошковим методом в середовищі хлору за умов зниженого тиску. Вироби загрузали в контейнер разом з насичуючою сумішшю, яка складалася при алітуванні з 10,0 мас.% алюмінію, 87,0 мас.% Al_2O_3 , 3,0 мас.% NH_4Cl , при алюмохромуванні з 42,0 мас.% алюмінію, 28,0 мас.% хрому, 25,0 мас.% Al_2O_3 і 5,0 мас.% NH_4Cl .

Після цього контейнер герметизували, нагрівали до температури 1050°C та витримували протягом 3 годин.

Зразки титанового сплаву ВК8 після ХТО були досліджені сучасними методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, дюрOMETричним, металографічним.

2. Результати експерименту та їх обговорення

На поверхні сплаву ВТ6 після алітування утворилось дифузійне покриття, що мало матову сіру поверхню. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що його поверхневий шар складає фаза Al_3Ti , з тетрагональною кристалічною ґраткою: $a = 0,38400$ нм, $c = 0,85900$ нм (рис. 1(а)). З літературних даних відомо [1,5,6], що фаза Al_3Ti відзначається високою крихкістю за рахунок тетрагональності структури і може легко руйнуватися в процесі експлуатації. В отриманому в даній роботі алітованому покритті, як і роботах цих авторів, по всьому перерізу дифузійного шару спостерігалися тріщини (рис. 1).

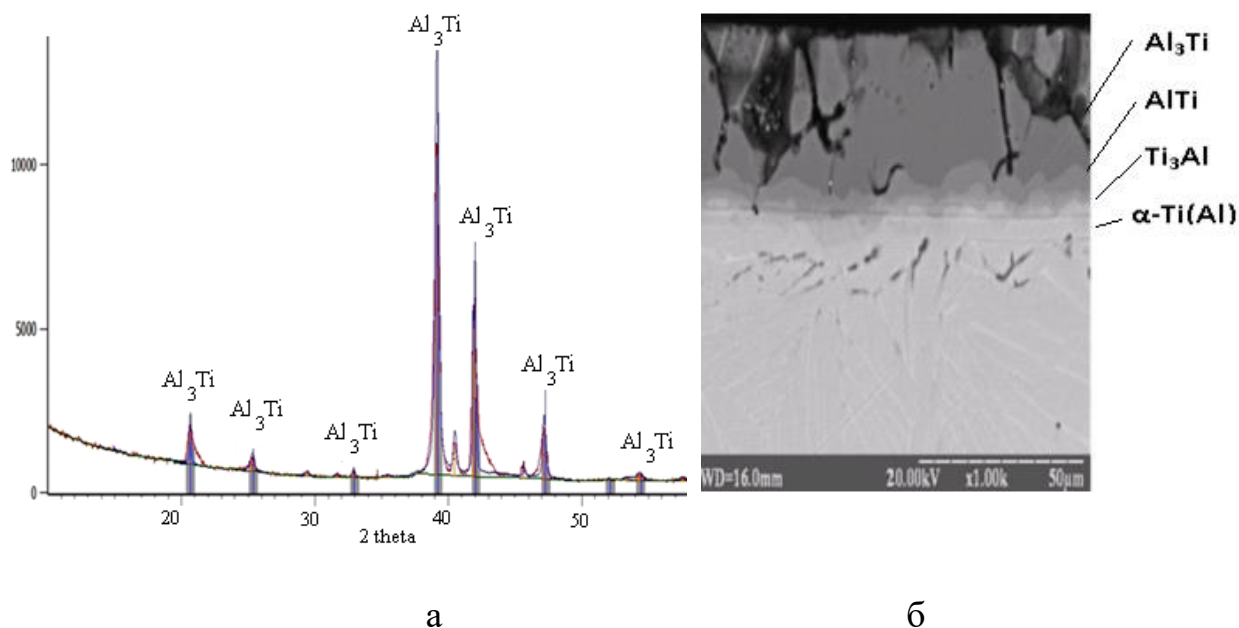


Рис. 1 . Дифрактограма (а) та мікроструктура (б) сплаву ВТ6 з алітованими покриттями. Температура нанесення 1050°C , час витримки 3 години

Це може призводити до руйнування алітованого покриття і обмежує застосування даного виду покриттів, як самостійного, з метою захисту титанового сплаву ВТ6 від окислення.

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що фаза Al_3Ti розчиняється 52,0-59,0 мас.% алюмінію, 40,0-42,0 мас.% титану у при поверхневих зонах та 49,9 мас.% алюмінію та титану на відстані 22,0-23,0 мкм від поверхні зразка. Кількість ванадію, що входить до складу сплаву ВТ6, в зоні існування Al_3Ti коливається у межах 1 мас. %. По мірі просування вглиб покриття по перерізу дифузійного шару вміст алюмінію знижується і становить 34,8 мас.%, титану – 65,2 мас.%, ванадію – 0,5 мас.%. Таке співвідношення компонентів згідно діаграми рівноважного стану системи Al–Ti відповідає фазі AlTi [7].

Наступним розташовується шар $AlTi_3$ з кількісним співвідношенням алюмінію та титану 19,2 мас.% і 80,8 мас.%, відповідно. В даному шарі розчиняється певна кількість ванадію (до 1,1 мас.%). За прийнятих умов алітування спостерігається дифузія алюмінію в матрицю сплаву з утворенням шару твердого розчину алюмінію в титані $\alpha-Ti(Al)$. На границі розділу шар сполук – твердий розчин концентрація алюмінію становить 3,5 мас.%, і плавно знижується до основи. Проникнення алюмінію в основу сплаву спостерігається на глибину 50,0-70,0 мкм від поверхні.

Мікроструктурним аналізом встановлено, що дифузійний шар має сірий колір, в структурі якого можна виділити три зони, що ідуть паралельно фронту дифузії з чітко вираженою границею розділу з основою, (рис. 1(б)). Перша зона фазового складу Al_3Ti темно-сірого кольору має товщину 23,0-25,0 мкм. По всьому перерізу її спостерігаються тріщини, які повністю перетинають даний шар до границі розділу з шаром AlTi. Шар AlTi має світло-сірий колір, рівномірний та практично безпористий. Його товщина становить 4-6 мкм. Безпосередньо до основи примикає суцільний шар на основі фази $AlTi_3$, товщиною 5,0-6,0 мкм. Зона твердого розчину алюмінію, яка розташована безпосередньо під зоною сполук не відрізняється структурно від зони основного сплаву. Результати металографічного аналізу добре співпадають з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу.

Мікротвердість зони сполук отриманого в даній роботі алітованого покриття виявилась достатньо високою і досягла на зовнішній стороні Al_3Ti - 6,82 ГПа, на внутрішніх $AlTi$ та $AlTi_3$ зонах – 6,14-5,39 ГПа.

Таким чином, однокомпонентне алітування титанового сплаву ВТ6 веде до утворення на поверхні сплаву дифузійного покриття на основі фази Al_3Ti , що має природну крихкість і в процесі експлуатації може легко руйнуватися. Доцільно модифікувати алітовані покриття хромом, з метою підвищення його пластичності та, відповідно, експлуатаційних властивостей.

При проведенні процесу алюмохромування за рекомендованими режимами покриття, відповідно до даних мікроструктурного, рентгеноструктурного аналізів, складається з алюмінідів титану Al_3Ti , Al_2Ti , $AlTi$, $AlTi_3$, які розташовані паралельно фронту дифузії із чітко вираженою границею розділу: зовнішній шар на основі Al_3Ti , проміжний Al_2Ti , під яким розташовується шар $AlTi$, безпосередньо до основи примикає алюмінід титану $AlTi_3$ (рис. 2). Крім того, на зовнішній стороні покриття зафіксовано фазу $Al_3(Ti,Cr)$. Визначено, що дана фаза містить 59,9-60,5 мас. % алюмінію, 7,9-8,0 мас.% хрому.

Мікротвердість алюмохромових покриттів досить висока і змінюється по перерізу покриття наступним чином: $Al_3(Ti,Cr)$ - 7,4 ГПа, Al_3Ti – 8,9 ГПа, Al_2Ti – 7,9 ГПа, дещо знижується в наступних зонах алюмінідів титану: $AlTi$ – 4,8 ГПа, $AlTi_3$ – 3,6 ГПа, . Отримані покриття мають гладку сіру поверхню, жодних сколів, тріщин чи відшарувань дифузійних шарів не спостерігається.

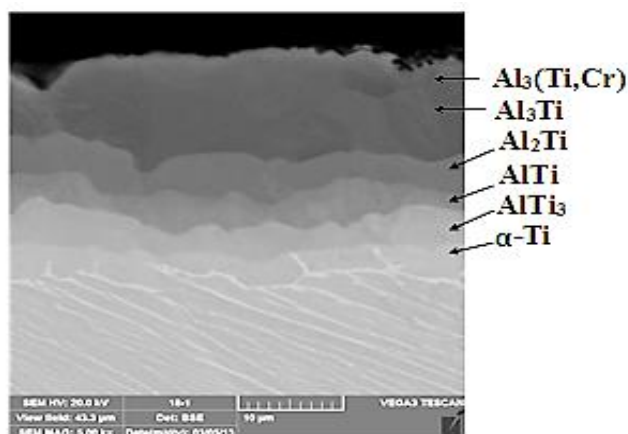


Рис. 2 Мікроструктура покриттів, отриманих алюмохромуванням сплаву ВТ6. Температура нанесення 1050°C, час – 3 години

3.Висновки

Отже, однокомпонентне алітування титанового сплаву ВТ6 веде до утворення на поверхні фази Al_3Ti , що має природну крихкість і в процесі експлуатації може легко руйнуватися. Покриття отримані алюмохромуванням сплаву ВТ6 суцільні, рівномірно розташовані по перетину зразків. Отримані покриття мають досить високу мікротвердість (до 8,9 – 7,9ГПа), що повинно привести до покращення зносостійких властивостей сплаву ВТ6. Формування на поверхні фази $Al_3(Ti,Cr)$, що містить в своєму складі хром та алюміній, може сприяти утворенню на поверхні під час окислення суцільних плівок Al_2O_3 , Cr_2O_3 та сприяти підвищенню жаростійкості.

Література

- [1] Ворошнин Л. Г. Теория и технология химико – термической обработки / Л. Г. Ворошнин, О. Л. Менделеева, В. А. Сметкин – М.: Новое знание, 2010. – 304 с.
- [2] Ляхович Л. С. Перспективы химико-термической обработки титана и его сплавов / Л. С. Ляхович // Защитные покрытия на металлах. – 1976. - №10. – С. 20 – 24.
- [3] Zhou W. Effect of pre-oxidation on aluminized coating and their oxidation resistance of Ti alloy / W. Zhou, Y.G. Zhao, Q. D. Qin, W. Li, B. Xu // Materials Letters. – 60. – 2006. – P. 414
- [4] Хижняк В.Г., Аршук М.В, Лоскутова Т.В., / Хромоалитированные слои с участием нитрида титана на стали 12Х18Н10Т // МИТОИ, 2016 №4, с. 45-49
- [5] Серета Б. П. Получение двухкомпонентных покрытий на основе титана методом СВС / Б. П. Серета, И.В. Палехова // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. -2003. - №11. – С. 30 - 32.
- [6] Мубояджян С. А. Ионно-плазменные диффузионные алюминидные покрытия для лопаток газовых турбин (строение и свойства) / С. А. Мубояджян, С. А. Будиновский, В. В. Терехова // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2003. – №1. – С. 14-21.
- [7] Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т. / [ред. Н. П. Лякишева]. - М: Машиностроение, 1996. – Т.1 - 996 с.

Part 6
**THE SHORT ABSTRACTS OF SOME PRESENTED
PAPERS**

Розділ 6
**КОРОТКІ РЕФЕРАТИ ДЕЯКИХ
ПРЕДСТАВЛЕНИХ ДОПОВІДЕЙ**

GOLD ELECTRODES MODIFIED WITH POLYELECTROLYTE FOR BIOELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

Grudzień J., Jarosz M., Sulka G.

Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry & Electrochemistry, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland

Due to steadily increasing demand for electricity and gradual depletion of fossil fuels, the search for alternative energy sources has been gaining more and more attention from researchers. Simultaneously, the environmental awareness of society is rising, and the postulates of the so-called “Green Chemistry” are being taken into consideration [1]. Interdisciplinary fields of research such as bioelectrochemistry (mainly bioelectrochemical systems, BESs) are intensively developing because they could potentially be used as a solution of mentioned above energetic problems [2, 3]. BESs are electrochemical setups with a biological component which is represented by microorganisms (specific types of bacteria, yeast or algae). Those organisms can colonize an electrode or occur as planktonic forms in the electrolyte and are able to convert chemical energy from organic matter (e.g., pure glucose or a mixture of organic compounds from wastewater) to electric energy. It is worth mentioning that the current efficiency of those setups strongly depends on biological, thermodynamical and technical factors. One of the key ones is the bioelectrode – a material type, morphology, conductivity, toxicity toward microorganisms, stability during long term study, etc. Commonly utilized electrodes are made of carbon (e.g., cloth, brushes and paper). However, they have some drawbacks which leads to searching for a new type of electrode materials.

Herein, we present novel bioelectrodes consisting of copper foil covered by a thin gold film (sputtered and then electrochemically thickened), cationic derivatives of natural polymers (by using Layer-by-Layer technique) and a biofilm from *Lactobacillus rhamnosus* [4]. The morphology of as-prepared electrodes was characterized, among others, by scanning electron microscopy (SEM), infrared

spectroscopy (IR), and atomic force microscopy (AFM). The metabolic activity of lactic acid bacteria after culturing on the electrode surface was examined by the MTT assay. What is more, both samples, with and without living component, were tested electrochemically (voltammetric measurements). The study reveals that a well-developed lace-like bacteria network was formed at substrates. Furthermore, bacteria probably exhibited electrochemical activity. Preliminary studies revealed that tested system could potentially be used in BESs.

Acknowledgments

The research was financially supported by the National Science Centre Poland (Project SONATA No. 2017/26/D/ST5/00701).

References

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Univer. Press: New York, 30 (1998).
- [2] A. P. Borole, G. Reguera, B. Ringeisen, Z.-W. Wang, Y. Feng, B. H. Kim, Electroactive biofilms: Current status and future research needs, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), 4813 – 4834 pp.
- [3] J. Babauta, R. Renslow, Z. Lewandowski, H. Beyenal, Electrochemically active biofilms: facts and fiction. A review, *Biofouling* 28 (2012), 789 – 812 pp.
- [4] M. Jarosz, J. Grudzień, K. Kamiński, K. Gawlak, K. Wolski, M. Nowakowska, G. D. Sulka, Novel bioelectrodes based on polysaccharide modified gold surfaces and electrochemically active *Lactobacillus rhamnosus* GG biofilms, *Electrochim. Acta* 296 (2019), 999 – 1008 pp.

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ANODIC TiO₂ IMPREGNATED WITH CO, CU, FE IONS FOR PHOTOELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

Sołtys M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Sulka G.

Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

For many years, titanium oxide(IV) has been the subject of research conducted in many scientific institutions around the world. Recent studies have mainly focused on anodic TiO₂ due to its fascinating properties, such as good chemical stability, biocompatibility, and non-toxicity [1]. For this reason, anodic titanium oxide layers had been successfully used for photoelectrochemical water splitting, in photocatalysis and even medicine [2,3]. However, from the practical point of view, photoelectrochemical applications are limited by a relatively high energy gap (3.2 eV), which means that only the ultraviolet light can be absorbed by this material ($\lambda < 400$ nm) [4]. To solve this problem, and broaden the range of radiation, many different modifications of this semiconductor are used, of which in-situ doping, electrochemical deposition, and impregnation in solutions containing transition metal ions are of special interest [5].

In this study, in order to obtain nanoporous titanium oxide layers, three-step anodization in ethylene glycol based electrolyte containing 0.38% wt. NH₄F and 1.79% wt. H₂O at a constant potential of 40 V was used.

The modification method was based on the impregnation of anodic TiO₂ samples with solutions containing various concentrations (25 – 100 mM) of cobalt, copper, and iron ions followed by their annealing at 400 °C. The morphology and chemical composition of synthesized materials were investigated by using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM/EDS), and their structure was determined by X-ray diffraction

(XRD). The photoelectrochemical properties were characterized by UV-Vis spectroscopy.

The data showed that the structure of anodic TiO₂ samples impregnated with cobalt, copper, and iron ions was changed depending on the concentration of transition metal ion used. Anodic TiO₂ samples showed maximum absorption at 350 nm and it changed depending on the modification ion used. The modified TiO₂ samples exhibited different photoelectrochemical properties from those observed for unmodified TiO₂ samples. In conclusion, obtained material can be a promising nanomaterial with improved photoelectrochemical performance.

Acknowledgements

This work was supported by National Science Centre, Poland (Project No. 2016/23/B/ST5/00790).

References

- [1] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, 2003, 48, 53.
- [2] K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2012, 13, 169.
- [3] Z.F. Yin, L. Wu, H.G. Yang, Y.H. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 4844.
- [4] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.*, 2009, 2791.
- [5] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid. State Chem.*, 2004, 32, 33.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE LAYERS

Mika K.¹, Socha R.², Nyga P.³, Sulka G.¹, Zaraska L.¹

¹ *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Krakow, Poland*

² *Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland,*

³ *Institute of Optoelectronics, Military University of Technology, Warszawa, Poland*

Nanostructured materials are very interesting due to their promising properties, different from their bulk counterparts. But the synthesis of this kind of structures is not easy, since obtaining well-defined structures usually requires sophisticated equipment or complicated procedures. Among many methods of synthesis, electrochemical ones seem to be the extremely promising due to their simplicity, cost-effectiveness and easy possibility to scale up.

Among many different semiconductors, zinc oxide (ZnO) is very attractive material due to its unique properties like good photocatalytic activity, abundance in nature, low cost and environment-friendliness. Advantages mentioned above suggest that ZnO can be used in photocatalytic and photoelectrochemical applications. What is more, zinc oxide can be obtained in different nanostructured forms also by electrochemical methods [1,2].

Herein, we present some results of our recent studies on electrochemical synthesis of nanoporous zinc oxide layers by anodic oxidation [3]. Anodization of zinc foil was carried out in a 1 M sodium hydroxide electrolyte at the potential of 2 V and 4 V for 30 min. After the process, some samples were annealed in air at 200 °C for 2 h with a heating rate of 2 °C/min. The morphology of obtained zinc oxide was investigated by Scanning Electron Microscopy. The phase composition and crystallinity of as-obtained product, as well as the thermally treated layers, were examined by XRD

measurements. XPS spectra were recorded to confirm the product composition. Band gap values were estimated from UV-Vis reflectance spectra.

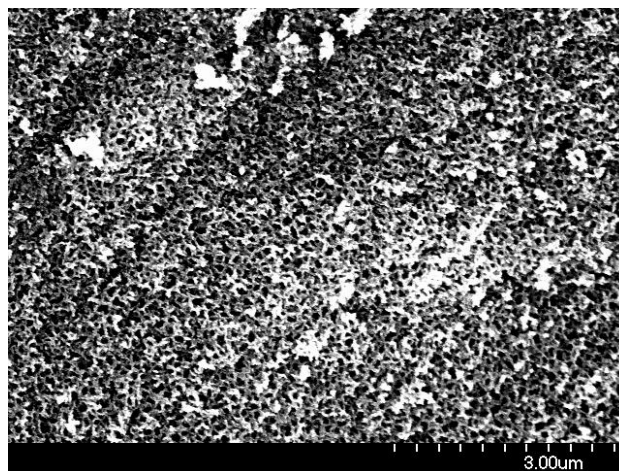


Fig. 1. FE-SEM image of ZnO layer obtained by anodization of Zn foil in a 1 M NaOH solution at 4 V for 30 min.

It was found that nanoporous oxide layers are obtained directly during anodization and there are no changes in the film morphology after thermal treatment. XRD and XPS measurements confirmed that the product of synthesis is crystalline ZnO. Annealing only improves the crystallinity of oxide. What is very interesting, it was confirmed that the band gap value of oxide layers is strongly dependent on the conditions applied during the synthesis.

References

- [1] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, 801, 511.
- [2] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, *Mater. Sci. Eng. B*, 2017, 226, 94.
- [3] K. Mika, R.P. Socha, P. Nyga, E. Wiercigroch, K. Małek, M. Jarosz, T. Uchacz, G.D. Sulka, L. Zaraska, *Electrochim. Acta*, 2019, 305, 349.

SYNTHESIS OF NI NANOWIRES BY ELECTRODEPOSITION FROM DEEP EUTECTIC SOLVENT

Palowska R., Bogusz J., Zaraska L., Brzózka A., Sulka G.

Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland

Nickel or nickel-based nanomaterials are widely considered as an electrode material for electrochemical capacitors [1] and water-splitting systems [2]. Among different structures one of the most beneficial seem to be nanowire arrays; their popularity stems from their highly ordered structure, large working surface area and high surface to volume ratio. The possibility to synthesise them directly on a conducting substrate, without additional binders, is another advantage.

Nanowire arrays are often synthesised by template-assisted electrodeposition, usually with porous anodic aluminium oxide (AAO) membranes as templates [3]. Typically, aqueous solutions are used; unfortunately, they have several limitations, including narrow potential windows and the risk of hydrogen evolution occurring simultaneously with metal deposition, which can result in brittle, spongy Ni structures [4,5]. One of the ways of overcoming these drawbacks is using non-aqueous solutions; among them, so-called deep eutectic solvents (DESs) are becoming more and more popular. This is because of their advantageous properties: extended potential window, relatively low toxicity, easy synthesis and little to no need for purification before electrodeposition [5,6], just to name a few. It has been shown that it is possible to obtain high quality nickel films of uniform thickness and low roughness under simple potenti- or galvanostatic regime from a DES based solution. This research aims to show that similar setup can be used to synthesize Ni nanowire arrays of good quality.

Nickel nanowires were electrodeposited in AAO templates sputtered with a thin Au film on one side. As a non-aqueous solvent, a mixture of choline chloride and

ethylene glycol in molar ratio 1:2 with Ni concentration of 1.14 M was used. The electrodeposition was performed for 1 hour at 70 °C under potentiostatic ($E = -0.7$ V, -0.8 V or -0.9 V vs. Fc/Fc^+) or galvanostatic ($j = -1$ mA/cm² or -2 mA/cm²) regime. The process was carried out in a three-electrode cell, with the AAO template, platinum coil and platinum wire as the working, counter and pseudo-reference electrodes, respectively. The morphology and chemical composition of as-obtained nanowires were examined using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre Poland [Grant No. 2017/26/M/ST5/00715].

References

- [1] Feng, L.; Zhu, Y.; Ding, H.; Ni, C. *J. Power Sources*, 267 (2014), 430-444.
- [2] Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. *Nat. Rev. Chem.*, 1 (2017) 3.
- [3] Sulka, G.D.; Zaraska, L.; Stępniewski, W.J. *Anodic porous alumina as a template for nanofabrication*, in: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2nd Edition, H.S. Nalwa (Ed.), American Scientific Publishers, 2011, vol. 11, 261–349.
- [4] Mirkova, L.; Maurin, G.; Monev, M.; Tsvetkova, C. *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003), 93-100.
- [5] Bernasconi, R. et al. *Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents*, in: Progress and Developments in Ionic Liquids, Handy, S. (Ed.); IntechOpen, 2017.
- [6] Zhang, Q.; Vigier, K.O.; Royer, S.; Jérôme, F. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012), 7108-7146.
- [7] Abbot, P.A. et al. *Electrochim. Acta*, 176 (2015), 718-726.

PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ANODIC NANOSTRUCTURED Cu-WO₃ MATERIALS

Zych M., Syrek K., Sulka G.

Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

Nanostructured semiconducting materials have been studied for many years thank to their interesting optical and photoelectrochemical properties. Among them, tungsten oxide deserves special attention due to its optical and catalytic properties. WO₃ is an n-type semiconductor with 2.5 – 3.2 eV indirect band gap. Tungsten oxide, especially in the nanostructured form can find promising applications as sensors, in photocatalytic degradation of organic dye or in photoelectrochemical cells. It is widely recognized that doping with transition metal ions can enhance the photoelectrochemical properties of nanostructured semiconductor metal oxides [1 – 4].

Anodic WO₃ photoanodes were prepared by electrochemical anodization of tungsten foil in 1 M (NH₄)₂SO₄ + 0.075 M NH₄F at 50 V. Furthermore, a wet impregnation of anodic oxide with Cu ions were performed. Anodic WO₃ samples were soaked in 25 mM Cu(CH₃COO)₂ for 1, 5, 10 or 24 hours. In order to obtain a doped photoactive phase as-prepared samples were annealed at 500 °C for 2 hours. Complex characterization of received samples was performed using SEM, EDS, and XRD measurements. The photoelectrochemical tests were performed using a Teflon cell with a quartz window in a three-electrode system, where nanoporous WO₃ was used as a working electrode, a platinum foil as a counter electrode and an Ag/AgCl electrode as the reference electrode. The measurements were performed in a 0.1 M KNO₃ aqueous solution.

To sum up, it has been shown that the wet-impregnation is an easy and effective method to modify of nanoporous tungsten oxide with Cu. Cu modified WO₃ oxide layers exhibit enhanced photoresponse in the visible light up to 500 nm. The optical band gap is slightly narrower for Cu-WO₃ than pristine WO₃.

Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre, Poland (Project No. 2016/23/B/ST5/00790).

References

- [1] T. Zhu, M. N. Chong, E. S. Chan, *ChemSusChem* 7 (2017) 2974 – 2997.
- [2] C. Wei Lai, *The Scientific World Journal* 843587 (2014) 1 – 7.
- [3] S. Caramori, V. Cristino, L. Meda, A. Tacca, R. Argazzi, C. Bignozzi, *Energy Procedia* 22 (2012) 127 – 136.
- [4] K. Syrek, L. Zaraska, M. Zych, G. D. Sulka, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 829 (2018) 106 – 115.

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.

Scientific issue

*Barsukov Viacheslav Z.
Borysenko Yuliya V.
Khomenko Volodymyr G.
Linyucheva Olga V.*

**PROMISING MATERIALS AND PROCESSES IN APPLIED
ELECTROCHEMISTRY - 2019**

Monograph

Editor N. P. Mazur
Responsible person for printing Yu. V. Konovalenko
Proofreader N. P. Bilanyuk
Computer design N. P. Mazur

Printing proof 27.11.2019. Format 60×84 1/16.
Conditional sheet 16,50. Calculated sheet 12,92. Circulation 300 copies. Order N 1171.

KNUTD Instant Printing Department.
Nemirovich-Danchenko Street, 2, Kyiv, 01601, Ukraine.

Certificate ДК № 993, 24.07.2002.

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 - 2019

Монографія

Редактор Н. П. Мазур
Відповідальний за поліграфічне видання Ю. В. Коноваленко
Коректор Н. П. Біланюк
Комп'ютерний дизайн Н. П. Мазур

Підп. до друку 27.11.2019 р. Формат 60x84 1/16.
Ум. друк. арк. 16,50. Облік. вид. арк. 12,92. Тираж 300 пр. Зам. 1171.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет технологій та дизайну.
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ-11, 01011.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 993 від 24.07.2002.

