ЕЛЕКТРОХІМІЯ СЬОГОДЕННЯ

ІХ УКРАЇНСЬКИЙ З'ЇЗД
З ЕЛЕКТРОХІМІЇ

КИЇВ 2021
21-23 вересня

ЗДОБУТКИ
ПРОБЛЕМИ
ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Міністерство освіти та науки України
Наукова рада з проблеми «Електрохімія»
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

ЕЛЕКТРОХІМІЯ СЬОГОДЕННЯ:
ЗДОБУТКИ, ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Колективна монографія

Київ 2021

УДК 544.6

doi: 10.33609/978-966-8398-64-3.01.2021.1-191

Рецензенти: *Кирилов С.О.*, д.х.н., директор Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України

Колбасов Г.Я., чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор, завідувач відділу Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Пірський Ю.К., д.х.н., зав. лаб. Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України НАН України

Бик М.В., доцент, к.х.н., доцент кафедри ТЕХВ хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кушмирук А.І., к.т.н., старший науковий співробітник, старший викладач кафедри ТЕХВ хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Друкується за рішеннями: Вченої ради ІЗНХ імені В.І. Вернадського НАН України (протокол №7 від 02.09.2021 року) та Вченої ради хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» (протокол №8 від 30.08.2021 року)

Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи: колективна монографія. – Київ: МПБП «Гордон», 2021. - 191 с.

ISBN 978-966-8398-64-3

Колективна монографія підготована за результатами наукових робіт, представлених на IX Українському з'їзді з електрохімії, приуроченому 90-ій річниці від дня заснування Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, який відбувся 21-23 вересня 2021 року.

Чільне місце серед представлених матеріалів займають результати досліджень, спрямованих на створення нових функціональних матеріалів, а саме: металоксидних та оксидних композитів із заданими функціональними властивостями, каталізаторів та електрокаталізаторів, новітніх функціональних гальванопокриттів, електродних та електролітних матеріалів для хімічних джерел струму та суперконденсаторів, цінних неорганічних сполук, металевих та карбонових наночастинок, інгібіторів корозії. Дослідження з електрохімічного матеріалознавства нерозривно пов'язані з вирішенням проблем електрохімічної енергетики, зокрема, створення нових джерел струму, у тому числі твердотільних, генераторів водню, перетворювачів енергії сонця в електричну, а також захисту довкілля та фінішної обробки металевих поверхонь. Розширюють науковий напрям з електрохімічного матеріалознавства дослідження електрохімічних аспектів вилучення деяких тугоплавких металів із природної сировини та їхньої очистки. Логічним доповненням презентованих матеріалів є результати досліджень, спрямованих на вирішення деяких фундаментальних питань електрохімії, серед яких: молекулярно-динамічне моделювання транспортних властивостей іон-молекулярних систем, аналіз розмірних ефектів в електрохімічних процесах, прогноз структури деяких водорозчинних іонних рідин тощо. Представлені матеріали окреслюють здобутки, актуальні проблеми та перспективи сучасної електрохімії в Україні та в світі.

Розраховано на викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів, науковців та фахівців у галузі електрохімії та електрохімічних виробництв.

© Колектив авторів

© ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАНУ

© НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського»

ISBN 978-966-8398-64-3

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕДМОВА	9
Омельчук А.О., Лінючева О.В. Київська електрохімічна школа	11
Омельчук А.О., Погоренко Ю.В. Особливості переносу заряду у твердих фторидпровідних фазах	20
Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В., Галак А.В., Індигов С.М., Маркова Н.Б. Металоксидні композити для фотокаталітичних конверторів: інверсія структурних елементів	22
Веліченко О.Б., Гиренко Д.В., Шмичкова О.Б., Лук'яненко Т.В. Новий підхід до створення композитних анодних матеріалів із заданими функціональними властивостями	24
Проценко В.С., Данилов Ф.Й. Низькотемпературні евтектичні розчинники як перспективне середовище для електроосадження електрокаталізаторів	26
Кириллов С.О., Потапенко Г.В. Глибина проникнення іонів літію в електродний матеріал у псевдоємнісних процесах	28
Малетін Ю.А., Стрижакова Н.Г., Зелінський С.О., Чернухін С.І., Малетін А.Ю. Конденсатори подвійного електричного шару: стан і перспективи розвитку	30
Похмурський В.І., Хома М.С., Винар В.А. Використання електрохімічних методів для вивчення процесів трибокорозії металів	32
Scholz F. Electrochemistry of immobilized microparticles and microdroplets: access to fundamental data of solid materials and ions.....	35
Kalugin O.N., Stepaniuk D.S., Blazhynska M.M. , Koverga V.A., Kovalenko S.M., Kyrychenko A.V. , Ivanov V.V., Miannay F.-A., Idrissi A., Volobuev M.N. Dye-sensitized solar cells (DSSCs): current status and perspectives	38
Стезерянський Е.А., Омельчук А.О. Утворення IPCT $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$ при електрохімічному відновленні тіосульфатного комплексу золота (І)	40
Шмичкова О.Б., Лук'яненко Т.В., Книш В.О., Веліченко О.Б. Вплив флуоровмісних поверхнево-активних речовин та поліелектролітів на закономірності електроосадження PbO ₂	42
Чергинець В.Л., Реброва Т.П., Гриппа О.Ю., Ребров О.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Н.В., Юрченко О.І. Потенціометричне дослідження кислотних властивостей іонних розтопів системи CsBr-LiBr-YBr ₃ при 973 К	44
Гиренко Д.В. Особливості анодних процесів на оксидних каталізаторах в низькоконцентрованих розчинах NaCl	46
Лук'яненко Т.В., Книш В.О., Веліченко О.Б. Електроосадження композитів на основі PbO ₂ з суспензійних електролітів	48

Мороз М.В., Решетняк О.В., Демченко П.Ю., Прохоренко М.В., Перевізник О.Б., Рудик Б.П., Соляк Л.В., Прохоренко С.В. Термодинамічні властивості сполук системи Ag–Co–Sn–S, отриманих низькотемпературним електрохімічним синтезом	50
Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A.S., Ananchenko B.A., Burkov A.A., Deabate S., Mehdi A., Henn F., Bantignies J.-L. Influence of crystallinity on β -Ni(OH) ₂ electrochemical properties in the alkaline secondary cells and hybrid supercapacitors	52
Матвеев В.В. Прояв нанорозмірності в електрохімічних процесах. Теорія та експеримент	54
Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Зудіна Л.В., Гаюк Н.В., Ковінчук І.В. Електролітичне допущання й реалізація біфункціональної електрохімічної системи	56
Дударев Д.С., Логачова К.О., Вовчинський І.С., Коверга В.А., Калугін О.М. Іонна асоціація та транспортні властивості висококонцентрованих іон-молекулярних систем: МД моделювання	58
Потапенко О.В., Потапенко Г.В., Кириллов С.О. Вплив поліакрилатних сполучних речовин на термін служби літій-іонної батареї C LiFePO ₄	60
Смілик В.О., Фоманюк С.С., Воробець В.С., Данилов М.О., Колбасов Г.Я. Фотоелектрохімічні властивості композиту та гетероструктури BiVO ₄ /WO ₃	62
Штефан В.В., Баламут Н.С., Кануннікова Н.О., Смирнов О.О. Структура та елементарний склад хромових оксидних покриттів сформованих на сталі 08X18H10	64
Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В., Горохівський А.С., Майба М.В., Майстат М.С. Особливості плазмо-електролітної обробки легованих сплавів Al та Ti з формуванням функціональних покриттів	66
Коток В.А., Коваленко В.Л. Селективна модифікація лазерним випромінюванням електрохромних композитних покриттів Ni(OH) ₂ -ПВС осаджених на FTO склі	68
Пірський Ю.К., Манілевич Ф.Д., Куций А.В. Автономне джерело живлення на базі батареї паливних комірок та генератора водню гідролізного типу	70
Поспелов О.П., Єрмоленко І.Ю., Проскуріна В.О., Сахненко М.Д., Дженюк А.В., Зюбанова С.І. Вплив умов формування кристалічних фаз на корозійну поведінку сплаву FeCoMo	72
Японцева Ю.С., Горобець О.Ю., Мальцева Т.В., Зайченко В.М., Кублановський В.С. Вплив постійного магнітного поля на електроосадження сплавів кобальту з тугоплавкими металами	74
Єрмоленко І.Ю., Сахненко М.Д., Тур Ю.І., Степанова І.І., Желавська Ю.А., Сарай В.В. Каталітична активність Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo)-електродів в реакції електрохімічного виділення водню	76
Вовк А.О., Смірнова О.Л., Пилипенко А.І. Анодні процеси на золотому	

електроді в кислому хлоридно-цитратному розчині	78
Вовк А.О., Мухіна Ю.Ю., Смірнова О.Л., Пилипенко О.І. Дослідження процесів електрохімічного окислення поверхні титанового сплаву Ti4Al6V у фторидних електролітах на основі суміші етиленглікою і води	80
Мальцева Т.В., Кублановський В.С. Складні оксиди перехідних металів як електрокаталізатори кисневої реакції	82
Куделко К.О., Рождественська Л.М., Борисенко Ю.В., Федіна І.В., Міхнюк А.О., Фролова І.В. Анодування алюмінію у щавлевому електроліті, що містить оксид графену	84
Новоселова І.А., Кулешов С.В., Омельчук А.О., Соловійов В.В. Електрохімічний синтез нанофаз вуглецю в сольових розплавах: властивості, перспективи застосування	86
Майзеліс А.О., Пацай І.О. Використання функції потенціостата MTech RGP-550S нелінійної поляризації за заданими даними	88
Нагорний А.А., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О. Тверді розчини $(Pb_{1-x}Ba_x)_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ як перспективні електроліти для фторидіонних акумуляторів	90
Кунтий О.І., Зозуля Г.І., Шепіда М.В., Добровецька О.Я. Мазур А.С., Сухацький Ю.В., Созанський М.А. Електроліз і гальванічне заміщення у дизайні металовмісних наноматеріалів	92
Фоманюк С.С., Смілик В.О., Русецький І.А., Данилов М.О., Колбасов Г.Я. Електрохромні та хеміхромні властивості плівок гідроксиду нікелю	94
Ковальов С.В., Ковальова Н.В. Електроосадження міді у магнітному полі низької індукції	96
Мруга Д.О., Дзядевич С.В., Солдаткін О.О. Амперометричний біосенсор на основі глутаматоксидази для детекції АЛТ	98
Koshel N.D., Koshel S.A., Sverdlukovskaya O.S., Chervakov O.V., Andreev D.A. Forecasting the structure of some water-soluble ionic liquids	100
Чорненька Н.В., Пушкар'єв А.С., Калініченко В.М., Волошин Я.З., Дєдов А.Г. Електрохімічні властивості клатрохелату кобальту(II) з термінальними фенантренильними групами та його адсорбція на вуглець-вмісні електродні матеріали	102
Єгорова Л.М., Ларін В.І. Дослідження хімічного травлення сплаву БрБ2 в розчинах на основі $FeCl_3$	104
Даниляк М.-О.М., Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Головчук М.Я. Інгібування корозії сталі 09Г2С модифікованим цеолітом	106
Нефедов В.Г., Матвєєв В.В., Поліщук Ю.В. Аналіз моделей структури води.....	108
Mukhachev A.P., Nefedov V.G., Polishchuk Yu.V. Electrochemical technology for	110

nuclear purity zirconium producing	
Штефан В.В., Ляшок Л.В., Шевченко Г.С. Формування композитної системи на основі нанопористої матриці оксиду алюмінію	122
Nefedov V.G., Mukhachev A.P., Sknar Yu.E., Polischuk Yu.V. Leaching of uranium ores during the electrolysis of sodium sulphate	114
Костира М.В., Корпач С.В., Кошель М.Д. Порівняння геометричних властивостей порошків оксидів заліза методами мультифрактального аналізу ...	116
Тульський Г.Г., Ляшок Л.В., Дерібо С.Г., Гомозов В.П. Синтез та дослідження електропровідного нанопористого оксиду танталу	118
Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А. Електрохімічний синтез комплексів Cu^+ з малеїною кислотою	120
Войнарович С.Г., Калюжний С.М., Янцевич К.В. Електрохімічна поведінка мікроплазмових покриттів з цирконієвого дроту у фізіологічній розчині	122
Погребова І. С., Янцевич К.В. Вплив окислення на корозійну поведінку хромосиліцидних покриттів	123
Кочетова С.А., Писаненко О.Д., Дев'яткін С.В. Електрохімічна поведінка оксидних сполук кобальту та вольфраму в карбамідних розплавах	124
Mukhachev A.P., Nefedov V.G., Yelatontsev D.O., Kharitonova O.A. Electrochemical method for producing complex freons	126
Фролова Л.А., Закіпна О.В. Дослідження процесу фотокаталітичної деструкції фурациліну	128
Букет О.І., Кушмирук А.І., Білоусова Н.А., Лінючева О.В., Пушня І.Є. Натурне моделювання поверхневих плівок електроліту датчика поляризаційного опору атмосферної корозії	129
Потапенко О.В., Потапенко Г.В., Крушевський О.В. Вплив водорозчинного полімеру NV-1A на електрохімічні параметри сірчаного електроду	131
Потапенко Г.В., Громадський Д.Г., Кириллов С.О. Багаторазове підвищення стійкості LiMn_2O_4 до струмових навантажень у композиті LiMn_2O_4 -поліпірол	133
Рутковська К.С., Тульський Г.Г. Електрохімічний синтез гіпохлориту натрію з деполяризацією катодного процесу	134
Боброва Л.С., Проценко В.С., Данилов Ф.Й. Електроосадження та електрокаталітичні властивості хромових осадів, одержаних із електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника	136
Бутиріна Т.Є., Махота Д.О., Олексенко М.М., Проценко В.С., Данилов Ф.Й. Анодна модифікація поверхні сплаву Cu-Ni для підвищення електрокаталітичної активності	138
Ненастіна Т.О., Корогодська А.М., Проскуріна В.О., Горохівська Н.В., Фоміна Л.П., Яр-Мухамедова Г.Ш. Електролітичне окиснення глюкози на	

композиційних покриттях кобальту	140
Кулешов С.В., Новоселова І.А., Омельчук А.О., Биков В.М. Електрохімічний синтез ультрадисперсних карбідів вольфраму із вільним вуглецем у хлоридно-карбонатних розплавах для електрокаталізу	142
Сухий М.К., Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Веліченко О.Б. Електрохімічне окиснення хлорамфеніколу на композитах плюмбум(IV) оксид-поверхнево-активна речовина	144
Медик І.А., Воробець В.С., Колбасов Г.Я., Фоманюк С.С., Карпенко С.В., Смілик В.О., Антонюк Н.Г. Електроди для визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) методом інверсійної вольтамперометрії	146
Гаврилова А.А., Хоменко А.В., Артеменко В.М., Майзеліс А.О. Електроосадження сплавів цинку з міддю та нікелем з пірофосфатно-цитратних електролітів	148
Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Лук'яненко Т.В., Веліченко О.Б. Пряме електрохімічне окиснення лікарських препаратів на композиті PbO ₂ -натрію додецилсульфат	150
Шепіда М.В., Кунтий О.І., Мазур А.С., Созанський М.А., Сухацький Ю.В. Соноелектрохімічний синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла у середовищі рамноліпиду	152
Шепіда М.В., Кунтий О.І. Осадження наночастинок металів на поверхню кремнію гальванічним заміщенням у середовищі DMSO і DMF	154
Зозуля Г.І., Кунтий О.І., Мних Р.В., Лапа А.В. Соногальванічне заміщення як метод одержання розчинів стабілізованих наночастинок срібла	156
Русецький І.А., Данилов М.О., Фоманюк С.С., Смілик В.О., Колбасов Г.Я. фотоелектрохімічні властивості гібридних композитів на основі g-C ₃ N ₄ для електродів сонячних елементів	158
Коломієць Є.О., Дзязько Ю.С., Федіна І.В. Знесолення водних розчинів техногенного та біогенного походження електромембранним методом зі застосуванням полімер-неорганічних іонітів	160
Кублановський В.С., Нікітенко В.М., Глоба Н.І., Шматок Ю.В., Бабенков Є.А., Берсірова О.Л. Вплив складу електрохімічно активних комплексів на функціональні параметри плівок олова, як ефективних анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів	162
Васильєв Г.С., Ущатовський Д.Ю., Воробйова В.І., Мотронюк Т.І., Лінючева О.В. Розвиток адитивної технології виробництва – удосконалення системи електрохімічного 3Д-друку	164
Глоба Н.І., Сірош В.А., Шматок Ю.В., Лісничка Т.В., Кириллов С.О. Вплив складу електроліту та електроду на питомі характеристики сірковмісних катодів для літій-іонних акумуляторів	166
Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Куций А.В. Перспективні гідролітичні методи	167

генерування водню для живлення паливних комірок	
Горбенко Ю.Ю., Аксіментьєва О.І., Дубенська Л.В., Пришляк Х.А. Електроактивні полімери на основі гетероциклічних сполук	169
Беркета К.О., Саяпіна О.Я., Солдаткін О.О. Кондуктометричний моноферментний біосенсор для визначення аргініну	171
Парійська О.О., Черченко К.О., Мазур Д.О., Курись Я.І., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Кобальт-азот-вуглецеві електрокаталізатори відновлення кисню, що одержані із використанням глибоко евтектичного розчинника	173
Лисенко О.В., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О., Зінченко В.Ф. Електродні та електролітні матеріали для фторидіонних батарей	175
Мазур Д.О., Курись Я.І., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Ефективний гібридний електрокаталізатор виділення водню з води на основі N,P-допованого відновленого оксиду графену, Mo_2C та Mo_2N	177
Босенко О.В., Омельчук А.О. Електрохімічне відновлення вольфрам (VI) оксиду з евтектичного розплаву CaCl_2 - NaCl в потенціостатичних умовах	179
Осадчук С.О., Ниркова Л.І., Харченко Ю.О. Електрохімічні властивості сталі Х80 у середовищі 3 % NaCl після катодного відшарування епоксидного покриття	181
Хрущик Х.І., Бойчишин Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О., Лопчак М.М. Вплив відпалу на електрохімічні властивості АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	183
Ниркова Л.І., Прокопчук С.М., Осадчук С.О. Електрохімічні властивості зварного з'єднання маловуглецевої трубної сталі в умовах катодної поляризації	185
Кравченко К.М., Тульський Г.Г., Школьнікова Т.В. Обґрунтування технологічних показників електродних процесів у розчинах сульфатної кислоти	187
Авторський показчик.....	189

ПЕРЕДМОВА

Ця колективна монографія є результатом досліджень науковців з актуальних проблем електрохімії, які було отримано у вищих навчальних закладах МОН та наукових установах НАН України, а також представлено на IX Українському з'їзді з електрохімії. Приведено результати досліджень українських науковців з найрізноманітніших напрямів фундаментальних та прикладних проблем, серед яких, зокрема: рівноважні та нерівноважні процеси на межі поділу фаз; електрохімічне матеріалознавство; електрохімічна та воднева енергетика; наноелектрохімія; технічна електрохімія; фотоелектрохімія; електрохімічні сенсори та електрохімічні методи аналізу.

Кафедра технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" (1929 рік заснування) та Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського (ІЗНХ) НАН України (1931 рік заснування) стали співорганізаторами IX Українського з'їзду з електрохімії, який присвячено 90 річчю ІЗНХ НАН України. Історія заснування ІЗНХ та напрям наукової діяльності нерозривно пов'язані з постаттю видатного вченого-електрохіміка академіка АН УРСР та член-кореспондента АН СРСР В.О. Плотнікова, який на той час очолював кафедру хімії Київського політехнічного інституту (КПІ) та хімічну лабораторію Української Академії Наук і став директором першого академічного хімічного інституту (1931-1941 рр.).

За період існування в ІЗНХ сформувались всесвітньо відомі наукові школи з фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів і розчинів (В.О. Плотников, Я.А. Фіалков, В.О. Ізбеков, Ю.К. Делімарський, О.В. Городиський, С.В. Волков, В.І. Шаповал, О.Г. Зарубицький, В.Д. Присяжний), колоїдної хімії (А.В. Думанський, Ф.Д. Овчаренко, О.Д. Куриленко, Ю.І. Тарасевич), аналітичної хімії (А.К. Бабко, М.С. Полуєтков, А.Т. Пилипенко, В.А. Назаренко), хімії комплексних сполук (К.Б. Яцимирський, І.А. Шека, С.В. Волков, В.І. Пехньо), хімії та технології води (Л.А. Кульський), хімії твердого тіла (А.Г. Білоус), більшість яких навчалися в КПІ.

ІЗНХ став засновником нових перспективних напрямів наукових досліджень, що обумовило створення кількох академічних установ: Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського (1968), Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського (1977), Інституту сорбції та проблем ендоекології (1991), Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики (1993).

Завдяки рекомендаціям та підтримці ІЗНХ в СРСР було запроваджено широкомасштабне промислове освоєння кисневого дуття для виплавки високоякісної сталі (1931), одержано перший кілограм індію (1940), у 60-і роки закладено основи піроелектрометалургійних процесів отримання високочистих металів (свинцю, вісмуту, олова, сурми, індію, берилію, титану, тощо) у сольових розтопах. Створені технологічні процеси не мали аналогів у світовій практиці кольорової металургії та в масштабах галузі освоєні промисловими підприємствами країн колишнього СНД.

Серед фундаментальних наукових здобутків ІЗНХ, які стали підґрунтям класичних теорій фізичної хімії та електрохімії, слід відзначити:

- передбачення існування нейтрино (1936 р.) – академік В.О. Плотников у статті «Атомне ядро» (Зап. Ін-ту хем., т. III, в. 4, 1936 г.) писав: *«Моя гіпотеза привела до висновку, що при внутріатомних реакціях відбувається виділення нейтральних часток. Пізніші роботи різних дослідників ствердили виділення нейтрино»*.
- ефект Єсіна-Маркова (аномально високий ефект зміщення потенціалу нульового заряду електроду при збільшенні концентрації специфічно адсорбованих іонів – отримав всесвітнє визнання), що започаткував розвиток теорії дискретного розподілу заряду у подвійному електродному шарі;

- явище переносу металу з катоду на анод при електролізі розплавів (академік АН УРСР Ю.К. Делімарський, член-кореспондент АН УРСР О.Г. Зарубицький, провідний інженер В.Г. Будник – Диплом на наукове відкриття №155 від 27.012.1975 р. з пріоритетом від 27 грудня 1960 р.) започаткували новий напрямок наукових досліджень – піроелектрометалургію кольорових металів;
- вольтамперометрія розплавлених електролітів на твердих та рідких електродах, теоретичні засади електрохімічної кінетики в розплавах;
- концепція граничної перенапруги в електрохімічних системах (академік АН УРСР О.В. Городиський);
- теорія катодно-анодного рафінування металів;
- теоретичні засади кислотно-основного механізму утворення електроактивних часток у розплавах як визначального фактору кінетики електродних процесів;
- теорія багатоелектронних електродних реакцій;
- основи теорії імпедансної електродної спектроскопії.

Низка новітніх технологічних процесів та матеріалів, створених науковцями ІЗНХ, й донині не втратила своєї актуальності та впроваджена на промислових підприємствах країн колишнього СНД та України. Серед них такі як: фінішна обробка металевих поверхонь (електрохімічне полірування, хімфрезерування, нанесення захисних, декоративних та функціональних гальванопокриттів, вилучення радіонуклідів, тощо), очистка точного литва від кераміки та пригару; рафінування кольорових металів та металоїдів, функціональна радіоелектронна кераміка для систем радіолокації та зв'язку, медико-біологічні препарати для сільського господарства та медицини та багато інших.

Наукові здобутки ІЗНХ НАН України відмічені Орденом Червоного Трудового Прапора (1981 р.), 6 Державними преміями в галузі науки та техніки, 3 з яких отримано за роки незалежності України.

До 1990 року ІЗНХ був базовою організацією Наукової ради АН СРСР з фізичної хімії іонних розплавів і твердих електролітів (під головуванням академіка Ю.К. Делімарського), двох Наукових рад АН УРСР: з кінетики та термодинаміки електродних процесів (голова – академік О.В. Городиський), з неорганічної хімії (голова І.А. Шека). Ради координували роботу багатьох наукових центрів країни. Зараз ці функції виконують Наукові ради НАН України з проблем «Неорганічна хімія» і «Електрохімія».

Наразі Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України має філіал кафедри технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" і у тісній співпраці з цим ВНЗ та іншими науковими центрами України та світу продовжує плідну роботу над вирішенням найактуальніших проблем сучасної електрохімії, піклується не лише про розвиток наукових досліджень, але й про підготовку бакалаврів, магістрів, докторів філософії та докторів наук.

Укладачі видання

КИЇВСЬКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ШКОЛА

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України²Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" МОН України

Приведено огляд напрямів наукових досліджень в галузі електрохімії, започаткованих в наукових установах і вищих навчальних закладах м. Києва, а також досягнутих результатів.

Вступ. У вересні 2021р. Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України виповнюється 90 років. Історія його заснування та напрям наукової діяльності нерозривно пов'язані з постаттю видатного українського вченого електрохіміка академіка АН УРСР В.О. Плотнікова, який на той час очолював Кафедру хімії Київського політехнічного інституту та Хімічну лабораторію Української академії наук. В знак визнання видатних наукових здобутків йому випала честь стати першим очільником створеної академічної установи (1931-1941 рр.).

Електрохімія неводних та розплавлених електролітів. Цей оригінальний науковий напрямок був започаткований В.О. Плотніковим ще на початку минулого століття. На великій кількості експериментального матеріалу В.О. Плотніков, його учні та послідовники довели, що рушійною силою утворення електролітичних розчинів є хімічна взаємодія речовини з розчинником. Теоретичні уявлення про утворення струмопровідних комплексів в неводних розчинах, відіграли значну роль в розвитку електрохімії, зокрема теорії електролітичної дисоціації та вчення про розчини, обумовили створення у 1920-1930-ті роки відомої серед наукового загалу «Київської електрохімічної школи», яка згодом набула світового визнання. В той період поруч з В.О. Плотніков працювали його учні та послідовники: Ю.Я. Горенбейн, М.М. Граціанський, Ю.К. Делімарський, В.О. Ізбеков, П.З. Фішер, Я.А. Фіалков, І.Л. Канцельсон, М.А. Клочко(Бендецький), О.К. Кудра, М.О. Рабінович, І.А. Шека, М.І. Усанович, С.І. Якубсон, З.А. Янкелевич (Шека) та інші, внесок яких у науку важко переоцінити.

У довоєнний період школа В.О. Плотнікова зробила вагомий внесок у розвиток теорії розчинів, зокрема хімії неводних середовищ. Основна заслуга В.О. Плотнікова та його школи полягає в тому, що вони одними з перших зробили спробу об'єднати найбільш прогресивні для того часу теоретичні положення про електролітичну дисоціацію, хімічну теорію розчинів та хімію комплексних сполук.

Сформулювавши концепцію так званої «електрохімічної відповідності» (відома ще й під назвою «електрохімічного резонансу»), В.О. Плотніков фактично одним із перших заявив, що необхідною умовою аналізу явищ, пов'язаних з електролітичною дисоціацією є міжмолекулярна

взаємодія в розчинах.

Один із учнів В.О. Плотнікова – проф. М.О. Рабінович зробив спробу поєднати теоретичні уявлення В.О. Плотнікова з теорією Дебая-Гюккеля, яка саме в ті часи (1923 р.) завойовувала позиції в фізичній хімії розчинів електролітів, але не враховувала наслідки взаємодії розчинника з електролітами та йонами, що утворюються при дисоціації. У своїй докторській дисертації «Природа електролітичної дисоціації» він сформулював основні її положення, що не втратили актуальності і в наші дні.

Теорію утворення розчинів, в основі якої лежить хімічна взаємодія між речовиною, що розчинюється, та розчинником більш послідовно розвивали інші учні В.О. Плотнікова: М.А. Клочко(Бендецький), М.І. Усанович, Я.А. Фіалков.

М.І. Усанович підтвердив висновок Д.П. Коновалова про те, що однією з умов формування фізико-хімічних властивостей розчинів є хімічна взаємодія між компонентами, які їх утворюють. Одним з перших він висунув припущення про те, що необхідною умовою взаємодії між компонентами розчину є їх певні властивості. Їх він визначив як кислотно-основні функції (властивості) речовини. Таким чином, М.І. Усанович вперше запропонував використовувати поняття «кислота» та «основа» не для характеристики класу речовини, а для опису їх властивостей.

Відаючи належне своєму Учителю у післямові до статті «Природа електролітів у неводних розчинах» М.І. Усанович у 1936 році писав: «Досліди, основні результати яких тут викладені, являють собою пряме продовження робіт, початих 10 років тому за пропозицією акад. В.О. Плотнікова. Дуже зобов'язаний Володимирові Олександровичу за притягнення до найінтереснішої ділянки електрохімії неводних розчинів, за керування першими кроками в цій ділянці і цілий ряд цінних вказівок, автор з величезним задоволенням підносить цю працю як скромну дань подяки своєму глибокоповажному вчителю до дня його шестидесятиліття».

Великий внесок у розвиток хімічної теорії розчинів зробив Я.А. Фіалков, його учні та послідовники (Н.В. Аксельруд, А.П. Вовкогон, К.Е. Клейнер, А.М. Когановський, Г.А. Кузьменко, Є.М. Натансон, Г.Б. Поліщук та інші.) Згідно

уявленням Я.А. Фіалкова електролітні розчини – це системи, які утворюються внаслідок процесів сольватації, комплексоутворення, формування нових іоногенних сполук. Природа координаційного зв'язку та механізм утворення таких сполук визначають електрохімічні властивості розчинів електролітів та йони, на які вони дисоціюють.

Окрім фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей неводних розчинів електролітів значну увагу приділяли дослідженням, метою яких було вирішення практичних задач, зокрема електрохімічного вилучення та рафінування металів. Серед них слід відзначити дослідження, спрямовані на електролітичне рафінування та отримання алюмінію в хлоридних розплавах. Запропонована вченими Київської школи електрохіміків (В.О. Плотніков, М.С. Фортунатов, В.П. Машовець) ідея майже на півстоліття випередила час і стала предтечею процесу отримання алюмінію із хлоридних розплавів, реалізованого в промислових масштабах наприкінці 70-х років (1976) минулого століття фірмою ALCOA (Aluminium Company of America),.

З неводних розчинів і розплавів шляхом електролізу були отримані такі метали, як алюміній, срібло, мідь, калій, натрій, талій, ванадій цирконій, берилій, доведена можливість отримання цезію, літію та плюмбуму, показана можливість створення нових концентраційних гальванічних елементів з утворенням сплавів, синтезована низка координаційних сполук на основі галогенідів алюмінію, лужних металів та органічних сполук (бензол, толуол, ксилол, нітробензол, нітродетан, етил-бромід, етилен-бромід та інш.), визначені напруги розкладу багатокомпонентних неводних систем, що містять галогеніди різних металів.

Дослідження, започатковані академіком В.О. Плотніковим, отримали логічне продовження та розвиток у повоєнні роки. В Інституті було сформовано потужний науковий колектив, що розгорнув всебічні комплексні дослідження в області фізичної хімії та електрохімії йонних розплавів. Очолили його учні та послідовники В.О. Плотнікова – В.О. Ізбеков та Ю.К. Делімарський. Завдяки результатам фундаментальних досліджень в області хімії та технології розплавлених електролітів творчий колектив Інституту не лише зберіг провідні позиції в Радянському Союзі, але й завоював заслужений авторитет та визнання міжнародного наукового загалу.

Закономірності кінетики електродних процесів (Ю.К. Делімарський, О.В. Городиський, В.І. Шаповал, Д.А. Ткаленко, Н.Х. Туманова, Е.В. Панов), механізму електродних реакцій за участю полівалентних йонів (В.І. Шаповал, О.О. Андрійко, Х.Б. Кушхов, О.Г. Циклаурі), термодинаміки та будови подвійного електродного шару (Б.Ф. Марков, В.Д. Присяжний) електролізу та масообміну між електродами (О.Г. Зарубицький,

І.Г. Павленко, Ю.Г. Ромс, І.М. Шейко, В.Г. Буднік, А.О. Омельчук), будови йонних розплавів та комплексоутворення (С.В. Волков, В.Д. Присяжний, С.О. Кирилов) стали підґрунтям нових галузей промисловості – піроелектрометалургії (О.Г. Зарубицький, А.О. Омельчук, О.О. Андрійко, Р.В. Чернов, Б.Ф. Дмитрук) та електрохімічного синтезу сполук тугоплавких металів (В.І. Шаповал, Х.Б. Кушхов, Е.В. Панов, С.В. Дев'яткін, І.А. Новоселова).

Результати фундаментальних досліджень, що докорінно змінили уявлення про природу електродних процесів і масообмін між електродами в електрохімічних системах з розплавленими електролітами, було одержано в середині минулого сторіччя. В Державному реєстрі відкриттів СРСР було зареєстровано перше в хімії відкриття «Явище переносу металів з катоду на анод при електролізі йонних розплавів» з пріоритетом від 27 грудня 1960 р., здійснене співробітниками Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР Ю.К. Делімарським, О.Г. Зарубицьким і В.Г. Будником. Вони встановили, що існують такі електрохімічні системи та умови електролізу (склад електроліту, режим поляризації, температура тощо), при яких, всупереч загальноприйнятим уявленням метал на катоді під дією постійного електричного струму розчиняється і виділяється на аноді. Це відкриття дозволило створити принципово нові технологічні процеси, впроваджені в практику кольорової металургії та фінішної електрохімічної обробки металевих поверхонь. Вперше в світі в практику кольорової металургії було впроваджено процеси отримання вісмуту та свинцю електролізом сольових розплавів, вилучення індію, срібла, олова, сурми із техногенної сировини, очистки литва, у тому числі складнопрофільного, від залишків формовочної маси та пригару, термообробки деталей машин та двигунів, вилучення природних та штучних алмазів, вольфраму з відпрацьованого бурового інструменту. На основі виявлених закономірностей масообміну між рідкими електродами в розплавлених електролітах була розроблена концепція тонкошарового електролізу, що стала підґрунтям принципово нових технологічних процесів рафінування кольорових металів (О.Г. Зарубицький, А.О. Омельчук, В.Г. Буднік, Б.Ф. Дмитрук, В.Т. Мельохін В.П. Орел, А.М. Малашок, В.М. Горбач та інші).

Оригінальні модельні уявлення про перенос заряду і маси в розплавлених халькогенідних та змішаних халькогенідно-оксидних системах, які стали науковим підґрунтям електролітичного вилучення кольорових металів із природної сульфідної сировини, створення нових електродних матеріалів і натрій- та літій-сірчаних акумуляторів було запропоновано професором А.А. Великановим та його учнями (В.Ф. Зінченко, О.Н. Мустяца, Н.І. Мельник, Г.Г. Загоровський, А.М. Белоус, А.О. Омельчук, В.І. Лисін,

В.А. Душейко та інші). Було доведено, що провідні властивості таких систем у розплавленому стані задовільно описуються моделлю поліфункціонального провідника, який по суті відповідає паралельному з'єднанню провідників першого та другого роду з напівпровідником.

Як один із варіантів вирішення проблем сучасної водневої енергетики співробітники ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (О.В. Городиський, О.Г. Зарубицький, С.В. Волков, М.Ф. Захарченко, Г.П. Сунегін, В.Г. Будник, А.О. Омельчук) розробили спосіб та відповідне технологічне обладнання для отримання водню із водяної пари теплових та атомних електростанцій електролізом гідратованих гідроксидних розплавів.

Наразі фахівці Інституту в області електрохімії розплавлених електролітів (А.О. Омельчук, Л.В. Грицай) працюють над вирішенням проблеми безпосереднього електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів, таких, цирконій та титан.

Електрохімія водних розчинів електролітів.

Цей науковий напрям історично сформувався з моменту заснування Інституту (вересень 1931 року) та об'єднання з Хімічною лабораторією УАН (1919-1931). В той період в лабораторії працювали знані вже на той час вчені, що входили до Київської школи електрохіміків: М.О. Рабінович, М.М. Граціанський, Д.П. Зосимович, Н.М. Зюскін, К.М. Іванов, В.П. Машовець, Г.П. Майтак, О.К. Кудра, О.Т. Ніжнік, Д.А. Поспехов, І.М. Подорван, В.К. Разумов, А.С. Фокін, М.С. Фортунатов, І.А. Шека, С.Й. Якубсон та інші.

Один із ключових напрямів електрохімічних досліджень Інституту складала електрохімічна металургія та матеріалознавство, оскільки переважну більшість металів та сплавів, що використовують у промисловості, отримують електролізом, причому більшу половину з них у розплавах, решту у водних розчинах електролітів.

Аналізуючи результати досліджень по осадженню металів та сплавів з різних розчинів електролітів О.К. Кудра та співробітники визначили умови утворення катодних осадів заданої морфології та структури, запропонували оригінальну модель катодних процесів при виділенні металів, згідно якій утворення рихлих катодних осадів та металевих порошків обумовлює розряд складних комплексних іонів, а утворення «чорні» на катодних осадах – розряд катіонів при високих густинах струму.

У роки Великої Вітчизняної війни співробітники Інституту плідно працювали над вирішенням завдань, пов'язаних з допомогою фронту: одержання міді з бідних мідних руд (О.К. Кудра), електрохімічне одержання пероксиду водню (Д.П. Зосимович), анодне полірування металів (Д.П. Зосимович), електрохімічне вилучення кобальту (М.С. Фортунатов, О.К. Кудра).

У повоєнні роки особливої уваги набули дослідження з електролітичних методів одержання чистих та особливо чистих металів (І.А. Шека, Д.П. Зосимович, М.О. Шваб, Л.Х. Козін та інші.). На основі результатів фундаментальних досліджень електродних процесів розряду-іонізації цинку, кадмію, міді, марганцю, хрому, заліза, нікелю, кобальту в розчинах електролітів різного складу були створені нові технологічні процеси електрохімічного одержання чистих та особливо чистих металів.

Вперше в практиці кольорової металургії було розроблено та впроваджено у виробництво технологічний процес отримання індію високої чистоти. В основу створеного процесу було покладено амальгамний електроліз (А.Т. Нижник, Л.Х. Козін) та реакцію диспропорціонування його сполук з наступною йодидно-гліцериновою обробкою отриманого металу (В.А. Цимергакл). В промислових масштабах процес було освоєно у 1956-1958 рр. на Челябінському електролітному цинковому заводі, одному з найпотужніших виробників кольорових металів у світі. Освоєння даного процесу поклало початок промислому випуску індію в СРСР.

Д.П. Зосимовичем та співробітниками були розроблені процеси одержання марганцю із феромарганцю і хрому з ферохрому. На основі розроблених технологічних рішень в м. Констянтинівка на заводі «Укрцинк» були спроектовані та збудовані промислові цехи з одержання марганцю і хрому продуктивністю до 500 тонн металу на рік.

Е.М. Натансон зі співробітниками запропонував оригінальний метод одержання колоїдних металів електролізом з двошарових ванн. Це дало широкі можливості для отримання композиційних покриттів на основі полімерів, металів, неметалів (Ю.Ф. Дейнега). Використовуючи принцип сумісного електрофоретичного осадження полімерних частинок з розчинів електролітів і електрохімічного виділення колоїдних металів Ю.І. Химченко та Т.М. Швець розробили нові електрофорезо- і електрохімічні методи отримання композиційних металополімерних покриттів.

Вивчаючи проблему співосадження тугоплавких металів з металами тріади заліза О.Т. Васько та співробітники дійшли до висновку, що електроосадження сплавів відбувається у поверхневій плівці, що формується на межі розділу фаз: електрод/електроліт. Вперше експериментально було доведено можливість отримання елементарного вольфраму електролізом водних розчинів, зокрема було виявлено, що сплави тугоплавких металів, наприклад Ni-W, Ni-Mo мають високу корозійну стійкість і можуть бути використані замість контактів із золотим покриттям (О.Т. Васько, В.М. Зайченко).

Завдяки творчому доробку колективу, керованого О.Т. Васьком, була розроблена методика електрохімічного синтезу оксидів тугоплавких металів в аморфному стані з регульованим ступенем гідратації та яскраво вираженою електрохромною властивістю.

Результати фундаментальних досліджень з електроосадження напівпровідникових сполук, виявлення закономірностей впливу світлового випромінювання на фотоелектрохімічні процеси дозволило синтезувати низку фоточутливих та електрохромних матеріалів для перетворювачів сонячної енергії, сенсорів, точкових, лінійних та аналогово-цифрових індикаторів, керованих фільтрів для теле- кіно- та фототехніки (О.Т. Васько, С.К. Ковач, Г.Я. Колбасов, Ф.Н. Пацюк, Ю.С. Краснов, Є.М. Циковкін, Т.С. Чорнокожа, В.С. Воробець, М.В. Ткач, М.Ю. Михацький). Фактично цими дослідженнями наприкінці минулого сторіччя (1980-1998) було започатковано новий науковий напрям – **фотоелектрохімія**, який наразі очолює член-кореспондент НАН України Г.Я. Колбасов. У відділі «Електрохімії та фотоелектрохімії неметаевих систем» досліджують фотоелектрохімічні властивості напівпровідникових матеріалів та оксидних систем, фотостимульований перенос заряду на межі поділу напівпровідник-електроліт, розробляють електрохімічні комірки для отримання і акумулювання «сонячного» водню, вивчають явище електрохромізму на оксидах металів та гібридних системах, створюють та досліджують матеріали для електрохімічних та оптичних сенсорів а також для сонячних колекторів та хімічних джерел струму. Наукова новизна та практична значимість створених фотоелектрохімічних систем (Г.Я. Колбасов, І.А. Русецький, М.О. Данилов, І.А. Слободянюк, С.С. Фоманюк,) полягає в тому, що вони можуть функціонувати як в режимі електрохімічного реактора (під дією сонячного випромінювання виробляти електричну, виділяти водень синтезувати високоенергетичні матеріали), так і в режимі вторинного джерела струму, оборотно використовуючи для цього накопичену енергію сонця.

На основі результатів фундаментальних досліджень електродних процесів, поєднаних з процесами електросорбції, електродеіонізації (М.О. Шваб, К.О. Каздобін, В.М. Беляков, Ю.С. Дзязько) розроблено теоретичні засади масопереносу в псевдозріджених шарах електропровідних і неелектропровідних часток, іонообмінних матеріалах та мембранах, що дозволило створити принципово нові технологічні процеси та обладнання для селективного вилучення металів із технологічних розчинів різного походження та стічних вод довільної концентрації, знесолювати воду та доводити її до кондиції питної без використання будь-яких реагентів, вилучати цінні метали (срібло, золото, літій тощо). Створені

розробки знайшли широке використання на підприємствах кольорової металургії, машинобудівництва, гальванічних виробництвах.

Досліджуючи утворення «нестехіометричних» сполук при розряді-іонізації іонів, Н.Д. Іванова та співробітники (С.В. Іванов, Є.І. Болдирев), запропонували інший варіант плівкової моделі електроосадження. Згідно цієї моделі на поверхні електрода реалізується так звана «біфункціональна» плівка, що має різну електронну та іонну провідність в різних частинах по товщині. Практичним результатом цих досліджень стало створення нових гальванічних покриттів сполуками нестехіометричного складу.

Виконано великий обсяг електрохімічних досліджень, спрямованих на економію дорожчих металів (золота, срібла) при виготовленні інтегральних схем, мікропроцесорів та інших деталей для потреб мікроелектронної промисловості. На основі отриманих результаті були розроблені як нові склади технологічних розчинів для гальванічного осаження покриттів із золота та металів, що його замінюють, так і прогресивні методи їх нанесення (В.С. Кублановський, О.Л. Берсірова).

Подальші дослідження в області електроосадження металів та гальванотехніки в Інституті тісно пов'язані з електрохімією координаційних сполук. В.С. Кублановським вперше сформульовано та експериментально обґрунтовано основні принципи визначення та утворення електрохімічно активних комплексів (ЕАК) і електрохімічно неактивних комплексів (ЕНАК) на електроді, ця теорія забезпечила умови управління електрохімічним процесом осаження металів з прогнозованими функціональними властивостями.

Наразі фахівці Інституту працюють над розробкою процесів швидкісного електрохімічного синтезу мультифункціональних (магнітних, електрокаталітичних, корозійно-, та зносостійких) щільних плівок наноструктурованих бінарних та тернарних сплавів M_1M_2 та $M_1M_2M_2$ (де M_1 - метали підгрупи заліза (Ni, Co, Fe), M_2 – тугоплавкі Mo, W, Re) з різних типів комплексних водних електролітів, з контрольованим складом і відтворюваною структурою (В.С. Кублановський, О.Л. Берсірова, Ю.С. Японцева та інші).

Фундаментальні результати з теорії електродних процесів, теорії електрохімічних активних комплексів, елементарного електрохімічного акту, масопереносу, фарадеївського імпедансу, перетворення енергії та інформації, методів дослідження електрохімічної кінетики були отримані в Інституті під керівництвом академіка О.В. Городиського та його учня і послідовника професора В.С. Кублановського.

Для аналізу та інтерпретації результатів вольтамперометричних досліджень, зокрема

визначення істинної енергії активації електродного процесу та її залежності від температури О.В. Городиський теоретично та експериментально обґрунтував концепцію «граничної перенапруги». Він довів, що кожен електрохімічну систему можна охарактеризувати так званою «граничною перенапругою», при якій реальна енергія активації електродного процесу дорівнює нулю, а сама система переходить в безактиваційну область. На даний момент існування безактиваційних процесів доведено експериментально, отримало глибоке теоретичне обґрунтування.

Вперше в практиці досліджень електрохімічної кінетики співробітниками Інституту В.І. Шаповалом та В.Ф. Макогон експериментально було підтверджено модельні уявлення всесвітньо відомого німецького вченого Х. Герішера (1951 р.) про імпеданс електродної реакції, в якій перенос заряду спряжений з хімічною реакцією в об'ємі розчину, а О.В. Городиський визначив його діагностичний критерій – різниця квадратів активної та емнісної провідності не залежать від частоти. В.В. Потоцька вперше показала, що при аналізі результатів імпедансної спектроскопії необхідно враховувати шерехатість електродної поверхні. Отримані результати дають можливість оцінювати шерехатість поверхні (амплітуда, частота, тощо), якщо відома константа швидкості гомогенної хімічної реакції.

Слід відмітити дослідження, виконані в області полярографії. Ю.К. Делімарським та О.В. Городиським отримано узагальнене рівняння полярографічних кривих і запропонована концепція нестационарних полярографічних процесів. Зроблено значний внесок в теорію зміннострумової полярографії. Удосконалено різні види полярографії: інтегральна, осцилографічна, зміннострумова. Створений доробок забезпечив цінною інформацією про механізм і кінетику електродних процесів в розплавах, водних і неводних електролітах.

Заслужений авторитет та визнання міжнародного наукового загалу здобули результати досліджень отримані членом-кореспондентом НАН України, д.т.н., проф. Л.І. Антроповим, його учнями та послідовниками: В.П. Чвіруком, О.В. Лінючевою, Ю.С. Герасименком, Д.А. Ткаленком, М.І. Донченко, І.С. Погребовою. Визнані електрохіміки світу Дж. Бокріс і Б. Конвей включили Л.І. Антропова до числа дванадцяти вчених, що створили фундамент сучасної електрохімії, а засновану ним електрохімічну школу - до найбільш авторитетних у світі.

Антропов Л.І. - автор фундаментальних розробок з питань будови подвійного електричного шару і кінетики електродних процесів, електрохімії органічних сполук і електрокаталізу, корозії і захисту металів, наведеної ф-шкала потенціалів. Його багаторічний досвід у науковій та педагогічній роботі узагальнено в підручнику «Теоретична

електрохімія», який чотири рази видавався російською (1965, 1969, 1975, 1984), двічі – англійською, а також французькою, китайською, угорською, а в 1993р. - українською мовами. Наразі він є основним підручником для вищих учбових закладів України.

Наукові напрямки, засновані Л.І. Антроповим розвивають його учні та послідовники: д.т.н., проф. Ю.С. Герасименко, Г.С. Васильєв, С.Н. Васильєва (електрохімічні методи визначення швидкості корозії металів), д.т.н. М.І. Донченко, Т.І. Мотронюк, О.Г. Срібна, Д.Ю. Ущатовський, С.В. Фроленкова (дослідження в області гальванотехніки), проф. І.С. Погребова (теоретичні засади корозійного руйнування металів та створення інгібіторів корозії), Ю.Ф. Фатєєв, Л.Є. Срібний, В.Л. Ледовських.

Д.т.н., проф. В.П. Чвірук сформував новий науковий напрям – електрохімічні твердотільні системи з протонними та матричними електролітами і каркасними каталітично активними газодифузійними електродами, який наразі успішно розвиває д.т.н., проф. О.В. Лінючева, створюючи сучасні електрохімічні пристрої (сенсори, мікрогенератори) різного призначення. Результати фундаментальних досліджень використані для створення низки унікальних газових сенсорів та генераторів нового покоління, які перевищують кращі світові аналоги та знайшли широке практичне використання як в Україні, так і поза її межами для моніторингу екологічної безпеки довкілля (О.В. Лінючева, А.І. Кушмирук, О.І. Букет, О.В. Косогін, Є.М. Заверач, Ю.С. Мірошніченко).

Вперше в Україні дослідження корозії металів було започатковано М.М. Граціанським у 1936 р. для чого була заснована дослідницька лабораторія корозії та захисту металів. В ній вивчали питання корозійної стійкості металів та методи нанесення антикорозійних покриттів. Велику увагу приділяли дослідженням корозійних процесів в залежності від явищ, які протікають на поверхні поділу фаз метал – корозійне середовище. М.М. Граціанський першим запропонував шкалу корозійної стійкості та розробив теорію, що пояснювала стійкість поверхневих сплавів, які утворюються.

На основі результатів фундаментальних досліджень анодних електродних процесів при великих густинах струму була розроблена теорія електрополірування металів та сплавів (Г.П. Майтак, І.Д. Вдовенко). Виявлені умови електролітичного одержання корозійностійких покриттів із сплавів і запропоновано прогресивні методи електролітичного полірування металів і сплавів, які були впроваджені на багатьох підприємствах.

Теоретичні та експериментальні дослідження І.Д. Вдовенка та його співробітників (О.І. Лісогор, Н.А. Перехрест, Л.І. Вакуленко, І.М. Юденкова) дозволили одержати нові дані та з'ясувати важливі характеристики анодного розчинення при електрохімічній обробці металів. На основі

отриманих результатів було розроблено наукові засади електрохімічного полірування нержавіючих, вуглецевих, високовуглецевих інструментальних сталей, сплавів хрому, міді, алюмінію, перевагу яких визначає висока якість полірування, покращення механічних та трибологічних властивостей поверхні.

Створені науково-технічні рішення довели свою ефективність при спорудженні в Києві унікального монументу над Дніпром – символу Перемоги у Великій Вітчизняній війні. За підрахунками фахівців на поверхні монументу при монтажі було прокладено понад двадцять кілометрів зварних з'єднань, що різко проявлялись на ній внаслідок утворення кольорів мінливості, пригару та окалини і псували загальний вигляд споруди. Розробки вчених (І.Д. Вдовенко, І.М. Юденкова, О.І. Лісогор) допомогли ліквідувати наслідки монтажу та надали поверхні монументу належний зовнішній вигляд зберігши при цьому високу міцність зварних з'єднань. Ця подія не лишилась непоміченою не лише в Україні, але й поза її межами, про що свідчать публікації в центральній пресі тих часів (газета «Известия» от 12 мая 1981, № 110(19786) «Монумент над Днепром. Как создавалась в Киеве уникальная скульптура»).

Дослідження закономірностей інгібіторної дії органічних речовин на корозію металів дали можливість розробити і впровадити на промислових підприємствах ефективний спосіб виведення накипу з теплообмінної апаратури і зняття окалини з поверхні технологічного обладнання за допомогою спеціально розроблених для інгібітор них композицій (І.Д. Вдовенко, І. Лісогор, Н.А. Перехрест, Л.І. Вакуленко).

Результатом великого обсягу досліджень стали нові технологічні процеси та розчини електролітів для нанесення антикорозійних захисних покриттів металами та сплавами серед яких, зокрема осадження товстих шарів цинку та кадмію, міді, срібла та золота для плат друкованого монтажу тощо (В.С. Кублановський, Н.Д. Іванова, А.Т. Васько, О.Г. Зарубицький). Останнім часом в Інституті працюють над створенням жароміцних, корозійностійких сплавів на основі Ni, Co і Fe, які призначені для роботи в екстремальних температурно-силових режимах при одночасному впливі агресивного середовища (В.С.Кублановський та співробітники).

Розроблено технології очищення вод різного походження від важких металів, радіоактивних забруднень, поверхнево активних органічних речовин (ПАОР) та інших органічних забруднень, знезараження та дезінфекції води, утилізації рідких радіоактивних відходів методами електродеіонізації низькотемпературного плазмового електролізу, та електролізу у псевдозрідженому стані провідних та непровідних часток (В.М. Беляков, В.С. Кублановський, О.М. Шваб, К.О. Каздобін), а також електрохімічного вилучення радіонуклідів з

металевих поверхонь технологічного обладнання атомних електростанцій (О.Г. Зарубицький, І.М. Юденкова, А.О. Омельчук).

Знайдено оригінальне науково-технічне рішення регенерації, утилізації та рекуперації електролітів, що містять шестивалентний хром, які були успішно впроваджені в виробництво (С.С. Афонський). Розроблено низку ефективних складів екологічно безпечних безціаністих електроліти для потреб гальванотехніки і гідроелектрометалургії (В.С. Кублановський, О.Л. Берсірова, О.Г. Зарубицький, Б.П. Подафа, А.М. Малашок).

Оригінальний напрям наукових досліджень в галузі електрохімії започатковано академіком В.Г. Кошечком, його учнями та послідовниками. Він присвячений електронно-індукованій активації фреонів з використанням їх як фторалкілюючих агентів різних органічних та неорганічних субстратів. Ним також вперше показана можливість електрохімічно активованого введення діоксиду вуглецю в галогенвмісні полімери, що відкриває привабливі перспективи отримання сополімерів акрилової кислоти з вінілгалогенідами. На особливу увагу заслуговують результати досліджень В.Г. Кошечка та його учнів з електрохімічної функціоналізації органічних субстратів за допомогою сірководню, що дозволяє синтезувати аліфатичні та органічні тіоли з високими виходами. Характерною і привабливою особливістю таких процесів є те, що синтез тіолів супроводжується утворенням водню.

Електрохімічна енергетика. У 1976 в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського В.Д. Походенком та В.Г. Кошечком вперше було виявлено, що в електрохімічних ланцюгах, які складаються з пари різнойменних радикалів, виникає електрорушійна сила, причому редокс-перетворення в таких системах мають зворотний характер. Виявлений ефект було використано для створення первинних та вторинних високовольтних джерел струму, в яких як електродні матеріали використовували стабільні радикали. Створене науково-технічне рішення на той час не мало аналогів і було запатентовано у високорозвинених країнах світу (США, Японія, ФРН, Великобританія). Виявлену здатність деяких аніон-радикалів запобігати деструкції органічних електролітів та корозії електродів в літєвих джерелах струму було використано для створення нових літєвих джерел струму з поліпшеними характеристиками, здатних працювати при низьких температурах та в жорсткому імпульсному режимі. Ще одним напрямком у вирішенні питань електрохімічної енергетики стало створення нанокомпозиційних каталізаторів на основі електропровідних полімерів для воднево-кисневих паливних елементів (В.Д. Походенко, В.Г. Кошечко, О.Ю. Посудівський, Я.І. Курись та інші),

У 1988 році в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського було

організовано відділ первинних джерел струму, який очолив Д.А. Ткаленко. Співробітники відділу започаткували основи промислового виробництва катодних мас для літєвих ХДС на основі діоксиду мангану, виготовленого з вітчизняної сировини. Під керівництвом академіка А.В. Городиського, його учнів і послідовників Н.Д. Іванової, Є.І. Болдирєва, С.В. Іванова, Г.В. Сокольського, Т.С. Псарєвої, К.В.Філатова, І.С. Макеєвої, Н.Є. Власенко розроблено унікальні методи електрохімічного синтезу порошків, а також наноструктурних плівок оксидів перехідних металів з розупорядкованою структурою, призначених в основному для використання в якості катодних матеріалів хімічних джерел струму (ХДС) та мініатюрних акумуляторів з високими питомими характеристиками.

У 1989 р. було засновано відділ перезаряджуваних джерел струму, який очолив доктор хімічних наук В.З. Барсуков. Співробітниками відділу розроблено теорію багаторівневої макрокінетики у динамічних системах ХДС з твердофазним реагентом, методи їх моделювання та оптимізації складу, показано перспективу використання в енергогенеруючих системах органічних матеріалів, зокрема електропровідних полімерів. Запропоновано модель, що дозволяла пояснити аномально високі значення ємності подвійного шару та характер заряд-розрядних кривих електродів у системах з електропровідними полімерами. По суті отримані результати заклали наукові основи для створення вітчизняних суперконденсаторів (О.В. Городиський, В.З. Барсуков, Ю.А. Малетін, та інші). На основі отриманих результатів було розроблено та впроваджено у виробництво 1,5-вольтові первинні літєві елементи для електронно-механічних годинників; 1,5 та 3,0 вольтові вторинні літєві елементи у парі з сонячними елементами для годинників та мікрокалькуляторів (С.П. Куксенко, В.В. Данілін, В.П. Луговий).

У 2016 р. в ІЗНХ ім.В.І. Вернадського НАН України було засновано лабораторію «Матеріали електрохімічної енергетики», яку очолив д.х.н. Ю.К. Пірський. За період існування в лабораторії розроблено низку каталізаторів для низькотемпературних водневокисневих паливних елементів і портативних електролізерів з протонпровідними мембранами для отримання водню та кисню (Ю.К. Пірський, Ф.Д. Манілевич, О.В. Гайдін, О.С. Крупеннікова, О.С. Тупчієнко, Т.М. Панчишин, А.В. Куций).

Розроблено технологію виготовлення новітніх мембрано-електродних блоків різних розмірів для низькотемпературних воднево-кисневих паливних елементів. На основі цієї технології на ПАО "ЕЛМІЗ" організоване виробництво демонстраційних наборів до курсу «Електрохімічна енергетика» у вищих навчальних закладах та середній школі. Розроблено діючий лабораторний

зразок низькотемпературної воднево-повітряної батареї ПК потужністю 5 Вт

З метою зменшення питомих витрат електроенергії для електролітичного отримання водню було розроблено низку катодних матеріалів з невеликою перенапругою виділення водню як із кислих, так і лужних розчинів, а також методів електрохімічного та термічного модифікування поверхонь сталевих та нікелевих електродів (Л.Х. Козін, Ф.Д. Манілевич, О.І. Лісогор, А.В. Куций).

Подальшого розвитку набув започаткований проф. Л.Х. Козіним метод отримання водню розкладом води при кімнатних температурах за допомогою активованих сплавів алюмінію та магнію, що має перспективу практичного використання для створення портативних генераторів водню для живлення воднево-повітряних паливних елементів (Ю.К. Пірський, С.Г. Гончаренко, Ф.Д. Манілевич, А.В. Куций, Б.І. Данильцев).

Наразі дослідження зі створення електродних та електролітичних матеріалів для хімічних джерел струму, суперконденсаторів нового покоління інтенсивно виконують в багатьох наукових центрах Києва: академік М.Т. Картель, д.х.н. Ю.А. Тарасенко та С.П. Куксенко член-кореспондент НАН України Ю.А. Малетін (Інститут сорбції та ендоекології НАН України), д.х.н. С.О. Кирилов, Н.І. Глоба, В.А. Сірош, Г.В. Потапенко (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України), проф. В.З. Барсуков, його учні та послідовники В.Г. Хоменко, К.В. Лихницький (Київський національний університет технологій та дизайну).

Вперше (д.х.н., проф. Г.С. Шаповал, д.х.н., проф. О.А. Пуд, В.Г. Громовою) відкрито явище електрохімічної відновлювальної деструкції полімерів, зроблено значний внесок у встановлення механізмів катодного відшарування полімерних захисних покриттів, моделювання реакцій з переносом електрону та визначення ефективності антиоксидантів в біосистемах, проведено електрохімічне моделювання реакцій кисневого стресу організму (Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П.Кухаря НАН України).

Розробки електрохімічних сенсорів були започатковані учнем та послідовником академіка О.В. Городиського членом-кореспондентом НАН України Г.Я. Колбасовим та В.С. Воробець з метою створення матеріалів і діючих макетів сенсорів кисню, розчиненого в рідких середовищах, зокрема, в біологічних рідинах. Було розроблено сенсори амперметричного типу нового покоління, які, на відміну від відомих, не містять благородних металів (золота, платини, тощо) та мембран, що зменшують їх швидкодію, але забезпечують більш високу точність визначення за значно менший проміжок часу. Для діагностики гострих отруєнь токсичними елементами (Se, Cr, Co, Pb тощо), а також

визначення у крові чи іншому біологічному середовищі концентрації кисню з метою запобігання швидкій гіпоксії створено спеціальні мультисенсори, що працюють за принципом інверсійної вольтамперометрії. Чутливість розроблених індикаторних електродів до багатьох елементів у рідинах вища, ніж їх гранично допустима концентрація. Створені технічні рішення успішно пройшли випробування, результати яких показали перспективу їх практичного використання.

Електрохімія твердих електролітів. За здатністю проводити електричний струм до неводних та розплавлених електролітів наближаються тверді електроліти. Ця властивість також не залишилась поза увагою учнів та послідовників академіка В.О. Плотнікова. В середині 20^х років минулого століття об'єктом досліджень співробітника Хімічної лабораторії молодшого лаборанта (на той час) П.З. Фішера була провідність солей, сульфідів та оксидів деяких металів та сумішей на їх основі у твердому стані. Він встановив, що переважна більшість досліджених зразків при температурах, близьких до кімнатної, проводить електричний струм (як постійний, так і змінний), причому, зі збільшенням температури їх провідність зростає. Провідність сумішей досліджених класів сполук не є адитивною величиною, залежить від природи сполуки та її вмісту у сумішах. На ізотермах електропровідності переважної більшості бінарних сольових систем, реєструються максимуми, характерні для бінарних систем неводних електролітів, що може свідчити про утворення високопровідних твердих фаз.

Академік Ю.К. Делімарський зі співробітниками одними з перших показали, що для досліджень та аналізу явищ масопереносу в твердих електролітах цілком придатні методи вольтамперометрії. Використовуючи метод вектор-полярографії вони продемонстрували не лише можливість виявлення електрохімічних редокс-процесів в матриці твердого електроліту, але й кількісної оцінки вмісту електроактивного компоненту, що приймає участь в ньому. На вектор-полярограмах твердих електролітів, що містять катіони металів, здатних відновлюватись на катоді, реєструються сигнали, амплітуда яких знаходиться в прямій пропорційній залежності від їх концентрації, а потенціал відповідає значенням, при яких відбувається відновлення катіону у розплавах.

Аналізуючи провідність твердих електролітів А.Ф. Поліщук зі своїми співробітниками (Т.А. Тишура, А.М. Бударіна, Т.М. Шурхал, Н.А. Ромашенко) звернув увагу на те, що, існує певний взаємозв'язок між структурними особливостями, термодинамічними та транспортними властивостями високопровідних фаз у твердому стані. Перехід твердої фази у провідний, тим паче високопровідний стан, пов'язаний з великими енергетичними змінами, що робить таке перетворення подібним до процесу плавлення. При

утворенні кристалічної твердої фази з високою йонною провідністю, як правило, відбувається перехід від менш симетричної ґратки до більш симетричної, при цьому перетворення в катіонний та аніонний підґратках прямо протилежні. Якщо аніонна підґратка утворює структуру з високою симетрією, то катіонна зазнає розупорядкування, аналогічне тому, як це відбувається при плавленні. Ця обставина обумовлює статистичний розподіл катіонів по доступним позиціям, кількість яких значно перевищує наявну кількість катіонів. Зазвичай зміни ентропії та ентальпії таких поліморфних переходів набагато більші або співставимі зі змінами аналогічних параметрів при плавленні, а теплосмність утвореної високопровідної фази не залежить від температури.

В наші дні систематичні дослідження твердих електролітів різного складу та структури виконують у відділі хімії твердого тіла, який очолює академік А.Г. Білоус.

Вперше синтезовані нові літійпровідні матеріали на основі складних оксидів титану, ніобію і танталу зі структурою дефектного перовскіту (Гавриленко О.М., Кобилянська С.Д., В'юнов О.І.). Наявність значної кількості вакансій та структурних каналів в ніобатах і танталатах лантану зі структурою дефектного перовскіту створює широкі можливості для модифікації вказаних структур з метою реалізації в них швидкого йонного транспорту та створення на їх основі Li⁺-провідних твердих електролітів з високою ($\sigma \sim 10^{-3}-10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) уніполярною провідністю за катіонами літію вже при кімнатній температурі.

Створені матеріали та структури мають перспективу практичного використання в твердотільних літєвих акумуляторах (літій-іонних і літій-повітряних) нового покоління та рН-сенсорах для харчової промисловості. У порівнянні з відомими зразками літєві джерела струму, створені на основі нових провідних матеріалів, забезпечують більш високу питому густину енергії, широкий температурний інтервал безпечної експлуатації та меншу собівартість виготовлення. Розроблені багат шарові тверді електролітні композиції на основі титанатів лантану-літію і плівки LiPON (Li₃PO_{4-x}N_x), забезпечують високу безпеку використання літєвих анодів, що сприяє суттєвому підвищенню питомих характеристик твердотільних літєвих акумуляторів.

На основі оксиду цирконію, стабілізованого складними оксидами скандію-церію, створено нові електролітні та електродні матеріали, у тому числі багат шарові структури, для низькотемпературної (600 °С) паливної комірки. Разом з командою з Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України розроблена низькотемпературна керамічна паливна комірка, яка у порівнянні з комерційними аналогами має в півтора рази вищу питому потужність. (А.Г. Білоус,

О.І. В'юнов, О.І. Янчевский, Л.Л. Коваленко, С.О. Солопан).

У відділі електрохімії та технології неорганічних матеріалів, який очолює член-кореспондент НАН України А.О. Омельчук, досліджують транспортні властивості фторидпровідних фаз, які мають перспективу використання не лише в хімічних джерелах струму, в тому числі і в літєвих, але й в сенсорах, йон-селективних електродах, генераторах фтору тощо. За оцінками фахівців питома енергія хімічних джерел струму, в яких перенос заряду між електродами реалізують за допомогою іонів фтору, у залежності від комбінації електродних та електролітних матеріалів може бути співставимою, або й більшою за питому енергію деяких літєвих джерел струму.

Вперше виявлено (Ю.В. Погоренко, Р.М. Пшеничний), що у фторидпровідних фазах флюоритової, тісонітової та гагаринітової структур

аніони фтору в аніонній підгратці займають три статистичні структурно-нееквівалентні позиції, які відрізняються одна від одної локальним оточенням та довжиною зв'язку М–F. Уніполярну провідність забезпечують найбільш рухливі міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає з підвищенням температури і найвища у фторидпровідних фазах флюоритових структур, ізотипних β -PbSnF₄.

Висновки. Заслужений авторитет та світове визнання київській електрохімічній школі здобули результати фундаментальних досліджень в галузі електрохімічної науки, що охоплюють широке коло наукових напрямів: розплавлені та тверді електроліти, водні та неводні розчини електролітів, кінетика електродних процесів, піро- та гідрометалургія, фінішна обробка поверхні металів гальванотехніка, електрохімічний синтез, електрохімічна енергетика, екологія, електрохімічні сенсори, фотоелектрохімія.

KYIV ELECTROCHEMICAL SCHOOL

A.O. Omel'chuk¹, O.V Linyucheva²

An overview of the directions of scientific research in the field of electrochemistry, initiated in scientific institutions and in higher educational institutions of Kyiv, as well as the achieved results is given.

Key words: electrochemistry, electrolytes, aqueous and non-aqueous solutions, solid and molten state

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ У ТВЕРДИХ ФТОРИДПРОВІДНИХ ФАЗАХ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Показано, що перенос заряду у фторидпровідних фазах забезпечують міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає зі збільшенням температури і залежить від структурного типу фторидпровідної фази, вмісту та природи замісника. Найвища концентрація аніонів у позиції F3 у фторидпровідних фазах флюоритового типу.

Вступ. Сучасний рівень розвитку науки та техніки вимагає створення енергогенеруючих систем нового покоління. Це обумовлено в першу чергу стрімким зростанням кількості пристроїв різного призначення, джерелом живлення яких є електрична енергія, а з іншого боку – обмеженістю природних ресурсів сировини, що використовують у відомих джерелах електричної енергії. Серед відомих на сьогодні хімічних джерел струму безумовно чільне місце посідають літєві батареї (теоретична питома ємність 3,86 А·год/г). Конкуренцію їм можуть скласти воднево-кисневі паливні елементи (26,81 А·год/г) та фторидйонні батареї (1,99 А·год/г), широкомасштабне використання яких обмежене відсутністю належним чином розроблених електродно-електролітних матеріалів та каталізаторів. У зв'язку з цим пошук матеріалів (електродних, електролітних), що забезпечують при температурах, близьких до кімнатної, швидкий та оборотний перенос заряду на межі розділу фаз електрод/електроліт за допомогою йонів фтору, є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею.

У даному повідомленні узагальнено результати досліджень полікристалічних фторидпровідних фаз флюоритової, тісонітової та гагаринітової структур. Дослідження виконані методами спектроскопії електрохімічного імпедансу та ядерно-магнітного резонансу (ЯМР ^{19}F), а також поляризаційним методом Хебба-Вагнера. Характерною особливістю зазначених структур є їх надзвичайно висока ізоморфна ємність по відношенню до гетеровалентних замісників, тому, зазвичай, їх відносять до категорії наноструктурованих, а методи керування їхніми властивостями – до принципів нанотехнологій.

Перенос заряду у фторидпровідних фазах гагаринітової структури (MPbLnF_6 , де $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Складні фториди гагаринітової структури з катіоном калію утворюють лише РЗЕ великих розмірів (La, Nd, Sm). Зразки синтезованих сполук мають кристалічну ґратку гексагональної сингонії (пр. гр. $P6m2$). Із фторидами РЗЕ меншого розміру (Y, Gd, Ho, Yb) у даній системі утворюються фази кубічної сингонії, ізоструктурні PbF_2 (пр. гр. $Fm3m$). З катіоном рубідію фторидпровідні фази гагаринітової структури утворюють фториди Nd, Sm, Gd. Вони також мають

кристалічну ґратку гексагональної сингонії, але, на відміну від сполук з калієм, кристалізуються в іншому структурному типі (пр.гр. $P6/mmm$). При взаємодії фторидів рубідію та плюмбуму (II) з трифторидами La, Y, Ho, Yb утворюються суміші фторидів на основі RbF-LnF_3 і RbF-PbF_2 .

На імпедансних діаграмах в координатах Найквіста всіх однофазних фторидпровідних фаз гагаринітової структури реєструється тільки одне деформоване півколо, яке в області низьких частот переходить в прямолінійну залежність. Із підвищенням температури радіус півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот. Отримані значення ємності комплексної провідності зразків (10^{-11} Ф) мають порядок величини значно менший, ніж ємнісна складова, що характеризує провідність поверхні кристалітів ($10^{-9} - 10^{-7}$ Ф). Це свідчить про відсутність внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих сполук у їх загальну об'ємну провідність.

Провідність фторидів, що містять у зовнішній координаційній сфері катіон рубідію, приблизно на порядок величини вища за провідність аналогічних сполук з катіоном калію. Серед фторидів гагаринітової структури з катіоном калію у зовнішній координаційній сфері найвищу провідність має фторид, що містить у своєму складі катіон лантану (найменша поляризуюча сила). Фторидпровідні фази, що містять у своєму складі ітрій та гольмій, мають найменшу енергію активації провідності та найвищу провідність.

Залежність провідності синтезованих зразків від температури в температурному інтервалі 293–773 К задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля.

За результатами ЯМР ^{19}F спектроскопії у фторидній підґратці даних сполук аніони фтору займають три структурно-нееквівалентні позиції (F1, F2 та F3), які відрізняються одна від іншої різним локальним оточенням іонів фтору катіонами та різними відстанями до них. Провідність забезпечують головним чином міжвузлові йони фтору (F3), концентрація яких зростає зі збільшенням температури. Числа переносу за аніонами фтору не менші за 0,98.

Фторидпровідні фази зі структурою флюориту. Досліджено перенос заряду у

полікристалічних зразках фторидпровідних фаз флюоритових структур: $\text{Pb}_{0.86-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, $\text{Pb}_{0.86-x}\text{M}_x\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4+x}$, $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$, (структура $\beta\text{-PbSnF}_4$, $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) та $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$, BaCeF_5 , $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ (структура $\beta\text{-PbF}_2$).

Аніони фтору у всіх досліджених зразках займають три структурно нееквівалентні позиції (F1, F2 та F3). Перенос заряду забезпечують в основному міжвузлові (F3) аніони фтору, концентрація яких залежить від складу та будови синтезованих фаз і зростає із збільшенням температури. Найвища вона в зразках твердих розчинів, ізоструктурних $\beta\text{-PbSnF}_4$. За величиною провідності досліджені фториди можна розташувати в такій послідовності:

Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$. Його електропровідність при 373 К більш, ніж у 100 разів у перевищує провідність $\beta\text{-PbSnF}_4$.

На політермах електропровідності кожного із досліджених зразків фторидпровідних зразків в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля в температурному інтервалі 435-475 К реєструється перегин, що характеризує так званий «фарадеївський фазовий перехід», притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою та антифлюоритовою структурою і обумовлений перерозподілом аніонів фтору між позиціями локалізації в аніонній підгратці при збільшенні температури. Отримані результати співпадають з даними високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії.

На ізотермах електропровідності фторидпровідних фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$; $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), ізоструктурних $\beta\text{-PbSnF}_4$, в інтервалі концентрацій 10-15 мол. % замісника реєструється екстремум. Провідність твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ та граничний вміст x в них РЗЕ церієвої групи ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) тим вищі, чим вища його поляризуюча сила (менший катіонний радіус). Числа переносу аніонів фтору не менші за $0,95 \pm 0,04$ і практично не залежать від концентрації замісників. Електронна провідність синтезованих сполук на декілька порядків величини менша за йонну. Внесок поверхневої провідності кристалітів досліджених фаз в загальну об'ємну провідність не

виявлено.

Перенос заряду у фторидпровідних фазах тісонітової структури ($\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$). Для фторидпровідних фаз такого типу також характерне структурно-нееквівалентне розташування йонів фтору в аніонній підгратці ($\text{F1:F2:F3}=12:4:2$). Допування LnF_3 гетеровалентними замісниками призводить до появи дефектів кристалічної структури: при заміщенні Ln^{3+} іонами M^{2+} утворюються додаткові вакансії в аніонній підгратці, а заміщення катіонами вищих ступенів окиснення (наприклад, M^{4+}) сприяє збільшенню кількості міжвузлових іонів фтору. Ці фактори впливають як на швидкість, так і на механізм переносу заряду у таких структурах. Досліджено провідність таких фаз: $\text{Ba}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$, $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$, $\text{Ba}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{F}_{3-x+y}$. Перенос заряду забезпечують головним чином високорухливі аніони фтору, що знаходяться в позиції F3. Електронна складова провідності на два порядки величини менша за йонну. Гетеровалентні замісники з нижчим ступенем окиснення сприяють збільшенню провідності. У твердих розчинах складу $\text{Ba}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$, де $0 \leq x \leq 0,2$, найвищу провідність мають зразки, що містять 0,1 мольну частку BaF_2 . Це свідчить на користь вакансійного механізму переносу заряду. Фторидпровідні фази $\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-y}\text{F}_{3+y}$ мають практично однакову електропровідність незалежно від вмісту цирконію. Одночасна заміна частини іонів церію іонами барію та цирконію практично не впливає на провідність твердих розчинів типу $\text{Ba}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{F}_{3-x+y}$. За величиною провідності досліджені зразки із кожної групи фторидпровідних фаз можна розташувати в такій послідовності: $\text{Ba}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{F}_{2.9} > \text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{F}_{2.95} > \text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{F}_{3.1}$

Висновки. Перенос заряду у фторидпровідних фазах різного структурного типу забезпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору, концентрація яких залежить від якісного та кількісного складу і зростає зі збільшенням температури. За величиною провідності досліджені фторидпровідні фази розташовуються у такому порядку:

FEATURES OF CHARGE TRANSFER IN SOLID FLUORIDE-CONDUCTING PHASES

A.O. Omel'chuk, Yu.V. Pohorenko

It is shown that charge transfer in fluoride-conducting phases is provided by interstitial fluorine anions, the concentration of which increases with increasing temperature and depends on the structural type of the fluoride-conducting phase, the percentage and nature of the substituent. The highest concentration of anions at position F3 is in fluoride-conducting phases of fluorite type.

Key words: charge transfer, fluoride-conducting phases, fluorite, thysenite and gagarinite structures.

МЕТАЛОКСИДНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ КОНВЕРТОРІВ : ІНВЕРСІЯ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,

²Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського

³Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Побудовано феноменологічний опис металоксидних систем, технології синтезу яких мають електрохімічне підґрунтя. Запропоновано опис стану конструювати із залученням теорії графів для наочного відображення природи перетворень і встановлення кількісних параметрів динаміки процесів як інтенсивності переходів між окремими станами. Побудовано узагальнену схему інверсії двокомпонентної біметалевої системи, яка враховує присутність індивідуальних металів, сплаву (інтерметаліду), двох монооксидів та гетерооксидної сполуки. Проаналізовано чинники впливу на природу та інтенсивність переходів і приклад інверсії структурних елементів металоксидного композиту. Одержані закономірності застосовано для синтезу гетерооксидних покриттів на сплавах титану в режимі плазмо-електролітного оксидування та ранжування їх фотокаталітичної активності.

Вступ

До прикрих реалій сьогодення можна віднести імовірність техногенних аварій на потенційно-небезпечних підприємствах та руйнування об'єктів інфраструктури в зоні проведення ООС, що може призвести до зараження значних територій і зон зараження потрапить як цивільне населення, так і військові підрозділи. Внаслідок цього підрозділи можуть понести значні втрати особового складу, що вплине на боєздатність частин та підрозділів, залучених для виконання завдань в районі проведення ООС. Існуючі фільтровентиляційні установки (ФВУ) стаціонарні та мобільні, якими обладнані бронеоб'єкти, не захищають особовий склад від небезпечних хімічних речовин. Пріоритетним напрямком модернізації ФВУ є безреагентні методи знешкодження токсикантів, серед яких найефективнішими вбачаються фотокаталітичні конвертори [1], застосування яких для знешкодження токсинів різної природи шляхом їх встановлення у фільтр-поглинач суттєво покращить роботу фільтруючих систем.

Експериментальна частина

Покриття оксидом титану (IV) та гетероксидні композиції синтезували плазмо-електролітним оксидуванням (ПЕО) на підкладках сплаву титану VT1-0 з водних розчинів на основі 1,0 моль / дм^3 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ з додаванням 0,5 моль/ дм^3 оксиду цинку та /або міді (II) сульфату. ПЕО проводили постійним струмом в інтервалі 4,0–8,0 А / дм^2 при напрузі 110–180 В протягом 30 хв. Склад і морфологію поверхні вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP [2], а фотокаталітичні властивості перевіряли в реакції окиснення азобарвника метилового жовтогогарячого (МО) в термостатованому реакторі при температурі 25 ° С і перемішуванні.

Аналіз отриманих результатів

Сучасним трендом електрохімічного матеріалознавства в царині дизайну фотокаталітичних матеріалів є металоксидні системи (МОС), та однією з проблем, що гальмують їх впровадження, є висока собівартість, залучення прецизійного обладнання, багатостадійність. Означені чинники стримують використання МОС, але стимулюють розвиток новітніх технологій і одержання нових знань. Одним із шляхів подолання перелічених проблем є застосування МОС не як консолідованої субстанції, а покриттів варійованої товщини, оскільки функціональними є лише їх поверхневий шар, в якому реалізуються властивості. Значною мірою це стосується і всього розмаїття МОС – від моно- до гетерооксидних композитних електрохімічних покриттів. Однак погляди на структуро- і фазоутворення в металевих і оксидних системах різняться, що не дозволяє з єдиних позицій здійснювати їх дизайн, а відтак і оптимізацію процесів виробництва, тому створення узагальненого опису МОС є нагальною потребою. З цієї метою нами запропоновано новітню методику феноменологічного опису незалежно від природи МОС і їх функціонального призначення.

Серед покриттів значну роль відіграють композитні електрохімічні покриття (КЕП) і матеріали з металевою матрицею, до складу яких в ролі другої фази інкорпоровано оксиди – алюмінію, цирконію, вольфраму або частинки іншої природи. Але не менш розповсюдженими є конверсійні покриття, головним чином на вентиляльних металах – титані, цирконії та ін. В деяких галузях виробництва до складу оксидних покриттів як легувальні компоненти включають метали та їхні оксиди, що суттєво поліпшує функціональні властивості композитів, а методи гальванохімії

Рис. 1. Граф станів біметалевої металооксидної системи

цілком відповідають вимогам, які висуваються до сучасних технологій в межах переходу до четвертої промислової революції (Industry 4.0) [3, 4]. Наведені тези складають підґрунтя нової парадигми електрохімічного матеріалознавства в царині створення МОС – інверсія природи структурних елементів металооксидних композитів за рахунок варіації технологічних засад і параметрів синтезу.

Узагальнену схему інверсії двокомпонентної системи, утвореної металами M1 і M2 та оксидами, надано орієнтованим графом, що дозволило візуалізувати природу перетворень і кількісні параметри процесів, до яких віднесено утворення індивідуальних і змішаного оксиду, біметалевого сплаву (інтеметаліду), а також композиту з металевою матрицею варійованої природи. Сукупність цих елементів дозволяє сформувати графічний образ в формі циклічної фігури, а з урахуванням універсального елемента Im – інтермедіата, який відповідає сукупності проміжних станів на всіх етапах трансформації МОС (сплавотворення, формування КЕП або гетерооксидного покриття і т.і), узагальнена схема набуває завершеного вигляду, який і відображає головну ідею – інверсію структурних елементів матриць КЕП (рис.1). Склад і рельєф покриттів, одержаних в режимі в ПЕО (рис. 2), обумовлені процесами окиснення ювенільної поверхні титану і

Рис.2. Морфологія поверхні оксидних покриттів $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CuO}$, сформованих в режимі ПЕО

утворення тороподібних структур в околі доволі глибоких пор розміром від 1 до 5 мкм. Порівняння результатів фотодеструкції барвника МО (концентрація $1,22 \cdot 10^{-4}$ моль / л) на каталітичних матеріалах різного складу свідчить, що за хронограмами розкладання шар змішаного оксиду $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ є найбільш каталітично активним, хоча активними є і покриття іншого складу.

Висновки

Запропоновано спосіб феноменологічного опису металооксидних композитів шляхом інверсії структурних елементів «матриця» і «друга фаза» для оптимізації параметрів синтезу функціональних матеріалів для фотокаталітичних конверторів знешкодження токсикантів.

Список літератури

1. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T. // *Functional Materials*, 2017, 24(2), 303-310.
2. Sakhnenko N., Ved' M., Karakurkchi A., Galak A. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, 3, 37-43.
3. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N .D., Yermolenko I.Y. // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015 ,88 (11), 1860-1869
4. Karakurkchi, A.V., Ved', M.V., Sakhnenko, N.D., Yermolenko I.Y. // *Functional Materials*, 2015, 22(2), 181-187.

METAL OXIDE COMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC CONVERTERS: INVERSION OF STRUCTURAL ELEMENTS

M.D.Sakhnenko, H.V. Karakurkchi, A.V. Halak, S.M. Indykov, N.B. Markova

A phenomenological description of metal oxide systems, the synthesis technologies of which have an electrochemical basis, is constructed. It is proposed to construct the description of the state with the involvement of graph theory to visually reflect the nature of transformations and to establish quantitative parameters of process dynamics as the intensity of transitions between individual states. A generalized inversion scheme of a two-component bimetallic system is constructed, which takes into account the presence of individual metals, an alloy (intermetallic), two monoxides and a heterooxide compound. Factors influencing the nature and intensity of transitions and an example of inversion of structural elements of metal oxide composite are analyzed. The obtained regularities are applied to the synthesis of heterooxide coatings on titanium alloys in the mode of plasma electrolytic oxidation and ranking of their photocatalytic activity.

Key words: electrochemical technologies, inversion of structural elements of metal oxide composite, photocatalytic activity

НОВИЙ ПІДХІД ДО СТВОРЕННЯ КОМПОЗИТНИХ АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Вивчені закономірності утворення композитів системи TiO_x -Pt і TiO_x -Pt-Pd та їх фізико-хімічні властивості. Використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу дозволяє створювати композитні анодні матеріали, що суттєво відрізняються за своїми структурними параметрами, складом та фізико-хімічними властивостями. Основними факторами впливу на властивості таких матеріалів є природа основи, кількість і природа платини та паладію у поверхневому шарі, температура та тривалість термообробки в атмосфері повітря. Зміна складу та властивостей композитів дозволяє керувати впливом на їх електрокаталітичну активність та селективність у цільових процесах, що реалізуються за високих анодних потенціалів.

Вступ

Основні вимоги до анодних матеріалів можна умовно розподілити на дві групи: 1) загальні експлуатаційні (задовільна електропровідність, доступність і прийнятна вартість, тривалий ресурс роботи і т.д.); 2) специфічні, що обумовлені конкретним цільовим процесом (висока електрокаталітична активність та селективність до обраного процесу) [1]. Відсутність універсального анодного матеріалу вимагає створення нових підходів до управління функціональними властивостями каталізатора. На наш погляд, оптимальна стратегія полягає у виборі базового матеріалу, що задовольняє загальним експлуатаційним вимогам, із наступним створенням на його основі активного шару електроталізатора відповідно до вимог конкретних цільових процесів. Формування композитного покриття на основі з титану або його оксидів за використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу виглядає раціональним підходом до зміни електрокаталітичної активності та селективності базового матеріалу. Слід зазначити, що організація анодних процесів у водних розчинах є доволі складним завданням, оскільки за високих анодних потенціалів вони реалізуються за участю кисеньвмісних радикалів. За цього концентрація води суттєво перевищує кількості інших компонентів розчину.

В цій роботі ми вивчали закономірності утворення композитів системи TiO_x -Pt і TiO_x -Pt-Pd та їх фізико-хімічні властивості.

Експериментальна частина

Композитні анодні матеріали були одержані на основах з металічного титану або його оксидів у дві стадії. Спочатку шляхом електроосадження на основу наносили тонкий несучільний шар платини або послідовно шари платина-паладій. Для цього були використані нітритний електроліт платинування і фосфатний - паладування. В залежності від завдання кількість платини і паладію на поверхні основи варіювали у межах від 0,1 до 2,0 мг/см². Потім одержаний матеріал був термооброблений в атмосфері повітря. Саме в цій стадії відбувалося формування поверхневих шарів

композитів за рахунок окиснення основи та інкапсуляції частинок платини і паладія в оксиди титану. Хімічний склад об'єму і поверхні електрокаталітичних покриттів, що були одержані, визначали методом рентген-фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі Quantera II (Physical Electronics, USA) оснащеному AlK α джерелом монохроматичного рентгенівського випромінювання (1486, eV, 15 кВ, 25 Вт). Структуру покриттів вивчали методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра STOE "STADI-P" з джерелом рентгенівського випромінювання Cu K α_1 та Ge (111) монохроматором. Дослідження морфології поверхні електродів здійснено на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20.

Аналіз отриманих результатів

Встановлено, що морфологія поверхні таких матеріалів залежить від природи основи, кількості платини на поверхні та від температури і тривалості термообробки. Навіть за 2,0 мг/см² Pt, покриття не є суцільними та являють собою острівці платини на основі. Такі електроди характеризуються розвиненою поверхнею. За своєю електрокаталітичною активністю вони суттєво відрізняються від платинованого титана навіть за відсутності термообробки. Однак, під час тривалого електролізу спостерігається поступове збільшення потенціалу електроду, що обумовлене пасивацією титану.

Термічна обробка платинованих титанових електродів викликає суттєві зміни морфології поверхні. Покриття стає більш рівномірним, що, вочевидь, обумовлено розподілом Pt на поверхні за рахунок дифузії та спікання. В результаті термічної обробки зростає ступінь кристалічності платинового покриття.

Згідно з даними РФС на поверхні електроду, що не підлягав термічній обробці, платина існує в металічному стані, в той час як титан знаходиться як у вигляді металу, так і інтерметаліду Ti_xPt_y , з незначним вмістом платини, а також в оксидній

формі у сполуках Ti(IV). З даних РФС випливає, що покриття не є рівномірним, а вміст платини суттєво знижується від поверхні до основи (з 92 до 67 ат.%), що засвідчує локальний характер покриття та підтверджується даними СЕМ. Оскільки термічна обробка сприяє більш рівномірному розподілу платини на поверхні, а також її дифузії сумісно з киснем повітря в об'єм покриття, вона приводить до утворення композиту оксиди титану–платина.

Напівпровідникові властивості таких анодів обумовлені наявністю діоксиду титану, який є напівпровідником n-типу. Зі збільшенням температури обробки зростають потенціали плоских зон і концентрації носіїв, що може бути пов'язано із взаємодією платини (донора електронів) з діоксидом титану. За використання субоксидів титану в якості основи підвищення температури обробки також приводить до збільшення потенціалу плоских зон. Однак, за цього спостерігається зниження числа носіїв, що обумовлене збільшенням ступеня стехіометричності субоксидів титану за рахунок поглинання кисню. Електроди, отримані за 583 К, не відповідають загальній залежності. Ймовірно, нова фаза Ti-O, що утворюється за таких умов вносить індивідуальний вклад у напівпровідникові властивості таких матеріалів.

Паладування платинованого титану не приводить до істотної зміни морфології поверхні. Платина, згідно з даними EDS, досить рівномірно розподілена на поверхні титану, що не спостерігається для паладію. На відміну від платини максимальна кількість паладію спостерігається на виступаючих ділянках поверхні, а мінімальна – в западинах, що обумовлене нерівномірним розподілом струму на поверхні платинованого титану в процесі електроосадження паладію. Найбільш помітна зміна морфології відбувається за поверхневого вмісту Pd 1,0 мг/см² (рис. 1). У процесі термообробки Ti/Pt-Pd на поверхні збільшується концентрація кисню, відбувається окиснення Pd, поверхня набуває блакитного кольору. Розподіл кисню на поверхні збігається з паладієм, що вказує на формування оксидного шару.

Рис. 1. SEM для Ti/Pt(2,2), Ti/Pt(2,2)-Pd(1,0) і Ti/Pt(2,2)-Pd(1,0)-500 °C

Методом XRD виявлена фаза PdO на поверхні термооброблених зразків з поверхневим вмістом паладію від 0,2 до 1,0 мг/см². За $2\theta=33,8^\circ$ проявляється характерний для PdO рефлекс, площа якого зростає з ростом поверхневого вмісту паладію.

Розроблені нові анодні матеріали перспективні для застосування у гальванотехніці та для синтезу високочистих і стабільних розчинів натрію гіпохлориту з низькоконцентрованих хлоридних електролітів.

Висновки

Таким чином, використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу одержання композитних анодних матеріалів дозволяє створювати матеріали, що суттєво відрізняються за своїми структурними параметрами, складом та фізико-хімічними властивостями. Основними факторами впливу на властивості таких матеріалів є природа основи, кількість і природа платини та паладію у поверхневому шарі, температура та тривалість термообробки в атмосфері повітря. Розроблені анодні матеріали характеризуються тривалим терміном експлуатації.

Список літератури

1. Walsh, F.C. *Modern developments in electrodes for electrochemical technology and the role of surface finishing* / F.C. Walsh // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2019. – Vol. 97(1). – P. 28-42

A NEW APPROACH TO THE CREATION OF COMPOSITE ANODE MATERIALS WITH SPECIFIED FUNCTIONAL PROPERTIES

A. Velichenko, D. Girenko, O. Shmychkova, T. Luk`yanenko

The formation of TiO_x-Pt і TiO_x-Pt-Pd composite systems and their physicochemical properties has been investigated. Application of the combined electrochemical and pyrolytic method allows one to synthesize composites with different structure, chemical composition and physicochemical properties. The main factors of properties influencing of these materials are substrate nature, quantity and nature of platinum and palladium in the surface layer, temperature and time of thermal treatment in the air. Variation of composition and properties of composite anodes allows one to change electrocatalytic activity and selectivity in target processes.

Keywords: composite anode, electrodeposition; thermal treatment, titanium oxides, platinum, palladium.

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ЕВТЕКТИЧНІ РОЗЧИННИКИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ

Український державний хіміко-технологічний університет

Систематизовані дані про основні закономірності електроосадження електрокаталітичних покриттів металами, сплавами і композитами на основі металічної матриці з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (нового покоління іонних рідин). Охарактеризовані основні переваги використання низькотемпературних евтектичних розчинників для електрохімічного синтезу електрокаталізаторів. Розглянуті можливі перспективні напрями створення нових вискоєфективних електрокаталітичних покриттів.

Розробка вискоєфективних електрокаталізаторів є актуальною задачею сучасної електрохімії. Важливість цієї проблеми пов'язана, серед іншого, з необхідністю розробки новітніх електрокаталізаторів для електролізу води (в рамках розвитку концепції водневої енергетики), а також використання у паливних елементах, для очищення стічних вод, поглинання та утилізації CO₂, тощо.

Відомі різноманітні способи синтезу електрокаталізаторів, серед яких електрохімічне осадження є одним з найбільш гнучких, доступних і ефективних методів. Електроосадження можна проводити з електролітів на основі водних розчинів, органічних розчинників та іонних рідин. Останнім часом велика увага прикута до можливостей використання нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DESs) – для електрохімічного синтезу різноманітних матеріалів, в тому числі для осадження електрокаталітичних покриттів.

DES є евтектичними сумішами органічних і неорганічних компонентів, у результаті взаємодії яких з утворенням водневих або донорно-акцепторних зв'язків знижується температура плавлення і відбувається електролітична дисоціація [1–3].

Основними перевагами DES у порівнянні з органічними розчинниками є відносно висока електропровідність, низька токсичність, здатність до швидкої біодеструкції, практично нульовий тиск насиченої пари в широкому інтервалі температур, непахливість. У порівнянні з водними системами DES характеризуються широким інтервалом потенціалів стабільності розчинника (широке "електрохімічне вікно"), що дозволяє суттєво розширити спектр електродних реакцій, які можна реалізувати в таких системах (наприклад, проводити осадження вельми електронегативних металів). Неважко зрозуміти, що вказані переваги є такими, що зазвичай притаманні для низькотемпературних іонних рідин. Однак, на відміну від "звичайних" іонних рідин, DES є дешевими і доступними, а їх синтез полягає в простому змішуванні відповідних компонентів.

Важливо зазначити, що специфічні особливості як будови подвійного електричного шару, так і

адсорбції компонентів DES на електродній поверхні, а також можливість гнучко варіювати складом та природою складових цих систем, дозволяють цілеспрямовано впливати на кінетику електродних реакцій, серед іншого і на стадію електрокристалізації. У результаті вдається осаджувати покриття з унікальними складом, мікроструктурою, морфологією поверхні та комплексом функціональних властивостей, в тому числі і електрокаталітичних характеристик.

Таким чином, електрохімічні системи на основі DES є дуже перспективними з огляду на їх можливе використання для електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі металів, сплавів і композитів [4–6].

У даній роботі проаналізовані літературні дані стосовно закономірностей електроосадження та електрокаталітичних властивостей покриттів металами, сплавами і композитами з електролітів на основі DES.

Систематизація описаних результатів дозволяє сформулювати наступні основні висновки та намітити перспективні напрями майбутніх досліджень.

З електролітів на основі DES можна електролітично осаджувати сплави металів зі складами, які важко, а часто і неможливо одержувати із водних розчинів. Прикладами можуть слугувати сплави нікелю з лантаном, церієм, тощо. Навіть для покриттів, які можна осаджувати з водних електролітів (наприклад, нікель–мідь), процеси, засновані на використанні DES, дозволяють елімінувати проблеми, пов'язані зі складністю спільного осадження компонентів, які сильно відрізняються за потенціалами їх катодного осадження у водних розчинах. Таким чином суттєво розширюється асортимент потенційних електрокаталітичних покриттів і створюються нові можливості керування впливу на склад, мікроструктуру і електрокаталітичні властивості гальванічних осадів.

В електролітах на основі DES за рахунок сильної специфічної адсорбції компонентів електроліту стає можливим формувати нанокристалічні покриття без спеціально доданих органічних ПАВ, що є перевагою таких систем над

традиційними водними. У результаті утворення наноструктурованих матеріалів суттєво покращуються електрокаталітичні властивості гальванопокриттів.

У процесах осадження покриттів на основі благородних металів (платина, паладій, золото, тощо) і їх сплавів з електролітів на основі DES вдається гнучко і цілеспрямовано впливати на розмір і геометричну форму одержуваних наночастинок та синтезувати нанокристали, обмежені гранями з високими індексами Міллера, що забезпечує суттєве покращення електрокаталітичних властивостей.

Важливими є сприятливі екологічні аспекти використання електролітів на основі DES, що забезпечує створення безпечних для навколишнього середовища та обслуговуючого персоналу процесів синтезу ефективних електрокаталізаторів.

Описані в літературі дані головним чином стосуються осадження благородних металів та металів родини заліза. Електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі інших металів залишається практично не розглянутим але, очевидно, дуже перспективним.

Наразі майже не вивченим шляхом використання DES для електрохімічного синтезу електрокаталізаторів є осадження композиційних покриттів [7]. Між тим, відносно висока в'язкість (у порівнянні з водними електролітами) цих систем забезпечує підвищену агрегативну і седиментаційну стійкості відповідних колоїдних (суспензійних) електролітів, що у кінцевому підсумку приводить до зростання вмісту дисперсної фази в композиційному покритті і, відповідно, до поліпшення фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей (в тому числі і електрокаталітичних).

Також практично не дослідженими залишаються можливості використання DES для одержання електрокаталізаторів шляхом селективного хімічного або електрохімічного травлення окремих компонентів сплавів і композитів, а також катодної і анодної електрохімічної модифікації металевої поверхні. В цьому контексті застосування DES для селективної

анодної модифікації поверхні різних металів і сплавів має переваги у порівнянні з водними електролітами унаслідок послаблення тенденції до пасивації електродної поверхні.

Незважаючи на той факт, що на даний момент вже синтезовані і охарактеризовані десятки і сотні DES різноманітних складів, для електроосадження електрокаталізаторів поки що використовувалися виключно ethaline та reline (тобто евтектичні суміші холін хлориду з етиленгліколем і карбамідом, відповідно). Очевидно, що розширення спектру використовуваних DES та модифікація їх складу (за рахунок введення інших компонентів: додаткових донорів водневого зв'язку, поверхнево-активних речовин, буферних агентів, тощо) дозволить у майбутньому суттєво розширити потенційні можливості створення нових високоєфективних електрокаталітичних гальваноосадів.

Список літератури

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060-11082.
2. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7108-7146.
3. Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., et al. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications. *Chem. Rev.* 121 (2021) 1232-1285.
4. Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *J. Alloys Compd.* 654 (2016) 163-170.
5. Wallace A.G., Symes M.D. Water-splitting electrocatalysts synthesized using ionic liquids (review). *Trends Chem.* 1 (2019) 247-258.
6. Проценко В.С. Електроосадження електрокаталітичних покриттів у системах на основі низькотемпературних евтектичних розчинників: огляд літератури. *Питання хімії та хім. технол.* (2021) (2) 4-22.
7. Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Kityk A.A., Baskevich A.S., Danilov F.I. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 24604-24616.

Deep eutectic solvents as promising media for electrodeposition of electrocatalysts

Protsenko V.S., Danilov F.I.

The data on the electrodeposition of electrocatalytic coatings of metals, alloys and metal-based composites from the electrolytes based on deep eutectic solvents (a new generation of ionic liquids) are systematized. The main advantages of using deep eutectic solvents for electrochemical synthesis of electrocatalysts are analyzed. Prospective directions of creation of highly efficient coatings with enhanced electrocatalytic performance are considered.

Keywords: electrochemical deposition, deep eutectic solvents, electrocatalysts, coatings, alloys, composites.

ГЛИБИНА ПРОНИКНЕННЯ ІОНІВ ЛІТІЮ В ЕЛЕКТРОДНИЙ МАТЕРІАЛ У ПСЕВДОЄМНІСНИХ ПРОЦЕСАХ

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

На доданок до звичайних повільних фарадеївських (окиснювально-відновних) та швидких суперконденсаторних (адсорбційних) властивостей деякі типові окиснювально-відновні електродні матеріали літій-іонних акумуляторів демонструють здатність до швидкого зарядження/розрядження завдяки так званім псевдоємнісним процесам. Виникнення псевдоємності пов'язують з фарадеївськими реакціями іонів Li^+ , що займають позиції на поверхні або в приповерхневих шарах електрода. Товщина цих шарів, здатних приймати і віддавати катіони у псевдоємнісних явищах лишається невідомою. Запропоновано підходи, що дозволяють розрахувати глибину проникнення іонів літію в електродний матеріал у швидких псевдоємнісних процесах. Показано, що для двох зразків літій-манганової шпінелі за струмів розряду 300 С (44000 мА/г) глибина проникнення іонів Li^+ становить близько 3.5 товщин елементарної комірки ($\sim 30 \text{ \AA}$).

Найбільш популярні сьогодні джерела струму – літій-іонні акумулятори (ЛІА) та суперконденсатори (СК) – засновані на суттєво відмінних принципах. Втиснення іонів літію в інтеркаляційний електродний матеріал ЛІА і вивільнення них з нього є фарадеївським (окиснювально-відновним) процесом. Дифузія іонів літію в інтеркаляційних електродах підкоряється рівнянню Рендла-Шевчика, згідно з яким струм зарядження/розрядження параболічно залежить від швидкості розгортки потенціалу. На відміну від ЛІА, в СК використовується явище адсорбції іонів з розчину на розвиненій поверхні електрода. Відповідно до цього, струм зарядження/розрядження адсорбційних електродів СК лінійно залежить від швидкості розгортки потенціалу. Оскільки дифузія в рідинах відбувається значно скоріше, ніж у твердому тілі, зрозуміло, що СК набагато переважають ЛІА у швидкості зарядження/розрядження, а отже, і в потужності.

Наприкінці минулого сторіччя класик сучасної електрохімії Брюс Конвей викликав велике збурення серед спеціалістів, зайшовши, що для деяких електродних матеріалів фарадеївські процеси здатні відбуватися зі швидкістю, порівнянною з такою для СК [1, 2]. Це явище було запропоновано називати псевдоємністю. Вважається, що псевдоємнісні процеси – це фарадеївські явища, що відбуваються на поверхні або в приповерхневих шарах електродних матеріалів. Незважаючи на значну кількість робіт і оглядових статей в цьому напрямку, глибина проникнення іонів літію в електродний матеріал у псевдоємнісних процесах лишається невідомою [3].

У цій роботі ми повідомляємо про метод, що дозволяє оцінити глибину проникнення іонів літію в електродний матеріал у псевдоємнісних процесах на прикладі літій-манганових шпінелей LiMn_2O_4 різної морфології.

Розрахунки проводили для отриманих нами нанокристалів LiMn_2O_4 з середнім розміром частинок 43 нм, вкритих шаром поліпіролу (PPy) в кількості 5 % [4], а також для надтонких поруватих

зразків LiMn_2O_4 зі стінками пор завтовшки $\Delta_w = 14.4 \pm 2.9 \text{ nm}$ [5-7]. За результатами гальваностатичних випробувань, максимальний струм, витримуваний нанокристалічними зразками, становив 44000 мА/г (швидкість зарядження/розрядження $C_r = 300 \text{ C}$), а поруватими зразками – 148000 мА/г ($C_r = 1000 \text{ C}$). Для обох зразків існують дані циклічної вольтамперометрії, які свідчать про наявність у залежностях струму зарядження/розрядження від швидкості розгортки потенціалу і фарадеївської (параболічної), і суперконденсаторної (лінійної) складової, причому перша домінує на малих, а друга – на великих швидкостях.

Для розрахунку глибини проникнення іонів літію в електродний матеріал скористались такими моделями. Для нанокристалічного зразка форму частинки вважали сферичною і припускали, що за найменшого струмового навантаження $C_{r, \min.} \rightarrow 0$ кількість електрики $Q_{sp., \max.}$ віддається зразком виключно за рахунок фарадеївських процесів, причому відбувається пропрацювання зразка на повну глибину. За найбільшого струмового навантаження $C_{r, \max.}$ перенесення заряду забезпечується виключно псевдоємнісними процесами і віддана ємність становить $Q_{sp., \min.}$. За умови, що псевдоємнісні процеси відбуваються на поверхні частинки, а сама частинка є сферою радіуса R , глибина проникнення іонів літію в неї обмежується сферичним шаром завтовшки $\delta = R - r$, де r визначає радіус внутрішньої частини сфери, що стає недоступною для іонів літію за великих струмових навантажень. У цьому разі кількості електрики, відданої зразком, відносяться як об'єми, доступні для проникнення іонів літію,

$$\frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{Q_{sp., \max.}}{Q_{sp., \min.}}, \quad (1)$$

а глибина проникнення іонів літію в матеріал визначається як

$$\delta = R - r = R \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{Q_{sp. \min.}}{Q_{sp. \max.}}} \right). \quad (2)$$

Для нашого нанокристалічного зразка з $R=21.5$ нм, $Q_{sp., \max.}=140$ мАгод/г і $Q_{sp., \min.}=50$ мАгод/г, отриманої за $C_r, \max.=300$ С, маємо $\delta_{300 \text{ С}}=2.94$ нм=29.4 Å. Знаючи параметр ґратки LiMn_2O_4 $a=8.248$ Å, можна дійти висновку, що глибина проникнення іонів літію за струму $C_r, \max.$ складає ~ 3.5 елементарних комірок LiMn_2O_4 або $\sim 3.5 \times 2 = 7$ шарів, доступних для іонів.

Ця ж сама кількість шарів, доступних для іонів літію в псевдоємнісних процесах, впливає з даних для надтонких поруватих зразків LiMn_2O_4 зі стінками пор завтовшки $\Delta_w=14.4$ нм. Для них у фарадеївському режимі розрядження віддана питома ємність становить $Q_{sp., \text{expt.}}=85$ мАгод/г. Співвідносячи цю величину з теоретичним значенням питомої ємності $Q_{sp., \text{theor.}}=148$ мАгод/г, знаходимо максимальну глибину проникнення іонів літію $\Delta_{\max.}=8.3$ нм. Це відповідає 10 елементарним komórкам LiMn_2O_4 або $2 \times 10 + 1 = 21$ шарам, доступним для іонів. Різниця між експериментальною та теоретичною ємністю може бути пояснена наявністю виключеного об'єму завтовшки $\Delta_{\text{excl.}}=\Delta_w-\Delta_{\max.}=6.1$ нм, або ~ 3 нм з кожного боку стінки пори. Це добре узгоджується з вимірами товщини виключеного об'єму на поверхні частинок LiMn_2O_4 , який складається з нереакційноздатного Mn_3O_4 [8].

Швидкісні випробування надтонких поруватих зразків LiMn_2O_4 струмами $C_r=100, 300$ and 1000 С дають $Q_{sp.}=38, 32$ and 18 мАгод/г. Вважаючи, що $Q_{sp., \text{expt.}}=85$ мАгод/г відповідає $\Delta_{\max.}=8.3$ нм, знаходимо $\Delta_{100 \text{ С}}=3.71$ нм, $\Delta_{300 \text{ С}}=3.12$ нм and

$\Delta_{1000 \text{ С}}=1.76$ нм. Отже, глибина проникнення іонів літію в стінки пор становить 5, 3.5 і 2.5 елементарних комірок LiMn_2O_4 або 10, 7 and 5 шарів, доступних для іонів. Значення, отримані для $C_r=300$ С, виявляються однаковими для зразків із суттєво відмінною морфологією.

Таким чином, спираючись на розділення фарадеївських і суперконденсаторних внесків, вдається визначити глибину проникнення іонів літію в електродний матеріал у псевдоємнісних процесах, яка не перевищує 5-10 товщин елементарних комірок або кількох десятків ангстремів.

Список літератури

1. B.E. Conway // *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292-A300.
2. B.E. Conway, W.G. Pell // *J Solid State Electrochem.* 7 (2003) 637-644.
3. S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D.-E. Jiang, V. Presser, V. Augustyn // *Chem. Rev.* 120 (2020) 6738-6782.
4. А.В. Потапенко, Д.Г. Громадський, С.О. Кириллов // *Тези у цьому збірнику.*
5. B.K. Lesel, J.S. Ko, B. Dunn, S.H. Tolbert // *ACS Nano* 10 (2016) 7572-7581.
6. B.K. Lesel, J.B. Cook, Y. Yan, T.C. Lin, S.H. Tolbert // *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2293-2298.
7. B.K. Lesel, *Development of pseudocapacitive properties in nanostructured LiMn_2O_4 as a fast charging cathode for lithium ion batteries. PhD Dissertation, University of California, Los Angeles, 2017.*
8. C.D. Amos, M.A. Roldan, M. Varela, J.B. Goodenough, P.J. Ferreira // *Nano Letters*, 16 (2016) 2899-2906.

PENETRATION DEPTH OF LITHIUM IONS INTO ELECTRODE MATERIAL IN PSEUDOCAPACITIVE PROCESSES

S.A. Kirillov, A.V. Potapenko

In addition to common slow faradaic (red-ox) and fast supercapacitive (adsorption) properties, some typical red-ox electrode materials of lithium-ion batteries demonstrate an ability of fast charging/discharging due to the so-called pseudocapacitive processes. The emergency of pseudocapacitance is associated with the Faradaic storage of Li^+ ions in sites located on the surface or in near-surface regions of the electrode. The thickness of regions capable of accepting/releasing cations in pseudocapacitive phenomena remains unknown. Approaches enabling one to calculate the penetration depth of lithium ions into the electrode material in fast pseudocapacitive processes are suggested. It is shown for two samples of lithium-manganese spinel that at current rates of 300 С (44000 mA/g), the penetration depth of Li^+ equals to ca. 3.5 unit cell thickness (~ 30 Å).

Key words: batteries; electrodes; pseudocapacitance; lithium-ion penetration depth.

КОНДЕНСАТОРИ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ: СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
ТОВ «Юнаско-Україна»*

Представлено аналіз сучасних напрямків розвитку технологій накопичення електричної енергії. Проведено порівняння накопичувачів і джерел електричної енергії на основі акумуляторів і суперконденсаторів (СК). Розглянуто шляхи підвищення питомої енергії СК за рахунок гібридизації електрохімічних систем СК і літій-іонних акумуляторів. Висока питома потужність і велика кількість циклів заряд-розряд, що є перевагою суперконденсаторів, для багатьох застосувань нівелюються їх низькою питомою енергією (5-7 Вт.год/кг), тому безсумнівні перспективи розробки гібридних систем, які здатні забезпечити енергію вище 60 Вт.год/кг при збереженні високої потужності і тривалого циклування.

Серед накопичувачів і джерел електричної енергії на основі електрохімічних систем найглибше вивченими і широко використовуваними є різні типи акумуляторів. Процеси заряду-розряду в акумуляторах відбуваються за рахунок оборотних електрохімічних перетворень в об'ємі двох електродних матеріалів, підібраних таким чином, щоб ці процеси відбувалися в максимально віддалених одна від одної негативній і позитивній областях потенціалів. Різниця областей потенціалів визначає область робочої напруги того чи іншого типу акумуляторів, і цю різницю прагнуть збільшити, оскільки енергія, яку акумулятор може накопичити і потім віддати, пропорційна квадрату напруги. Як приклад можна навести популярні в останні роки літій-іонні акумулятори, в яких процес заряду обумовлений інтеркаляцією іонів літію в матеріал анода (зазвичай графіт або титанат літію) з одночасною деінтеркаляцією іонів літію з катодного матеріалу, в якості якого запропонований досить широкий набір літійованих оксидів або фосфатів металів змінної валентності. При розряді має місце зворотний процес - деінтеркаляція іонів літію з анодного матеріалу і інтеркаляція в матеріал катода. Максимальна робоча напруга заряду зазвичай досягає 4,3 В, а при розряді мінімальну напругу не рекомендується опускати нижче 2,8 В. Як електроліти використовуються розчини хімічно стійких солей літію, такі як тетрафтороборат, гексафторофосфат або трифторметансульфонат в карбонатних розчинниках, наприклад, в суміші етиленкарбоната і метилетилкарбоната, хоча в останні роки розробляються і твердотільні системи. Питома енергія комерційно доступних літій-іонних акумуляторів досягає 100-200 Вт.год/кг з кількістю циклів заряд-розряд до 3000 і, в особливих випадках, до 5000 циклів. Ці показники значно перевищують характеристики багатьох інших акумуляторів і тому саме літій-іонні акумулятори домінують сьогодні в побутовій електроніці і електричному автомобілебудуванні, а їх розробка була в 2019 році удостоєна Нобелівської премії з хімії.

Принципово іншим видом накопичувачів

електричної енергії є конденсатори подвійного електричного шару [1-3], які відомі також як суперконденсатори (СК), ультраконденсатори або (застаріле) рідинні іоністори. У цих системах в електродах найчастіше використовуються нанопоруваті вуглецеві матеріали, такі як: спеціальним чином синтезоване активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки або графен. Оскільки електроди виготовляють, як правило, з однакового матеріалу, після виготовлення електрохімічного елементу з двох таких електродів, розділених пористою ізолюючою плівкою (сепаратором) і просочених електролітом, між ними немає різниці потенціалів і немає можливості віддавати електроенергію. Накопичення енергії відбувається в результаті подачі різниці потенціалів на електроди від зовнішнього джерела, що призводить до розділення зарядів в електроліті і утворення на кожному електроді подвійного електричного шару (конденсатора). Обкладками цих конденсаторів з боку електроліту є негативно заряджені іони на позитивному електроді і позитивно заряджені іони на негативному електроді. Обкладками зі сторін провідних електродів служать відповідні потенціали сил зображення. Найпростіша еквівалентна схема отриманої системи може бути представлена як два конденсатора, що з'єднані послідовно через опір електроліту.

Робоча напруга СК у разі застосування органічних апротонних електролітів досягає 2,5-3,0 В. Найбільш часто як електроліт використовується розчин тетрафтороборату тетраалкіламонію в ацетонітрилі. Оскільки в даному випадку в накопиченні енергії бере участь тільки поверхня електрода, а не весь його об'єм, питома енергія СК не перевищує 6-9 Вт.год/кг і звичайне значення для комерційно доступних виробів становить 5-7 Вт.год/кг, що істотно програє всім видам промислових акумуляторів. Але, з іншого боку, відсутність процесів сповільненої твердофазної дифузії (наприклад, інтеркаляції та деінтеркаляції іонів літію) в масі електродного матеріалу і участь в процесах заряду-розряду СК тільки швидкої дифузії іонів в об'ємі електроліту призводить до істотного

зниження внутрішнього опору СК у порівнянні з акумуляторними системами і зниження рівня деградації електродів при тривалому циклуванні. Звідси випливають явні переваги СК перед акумуляторами - більш висока питома потужність при високих значеннях ККД, можливість дуже швидкої зарядки і можливість тривалого циклування (до мільйона циклів заряд-розряд).

Деякі сучасні напрямки технології СК і, зокрема, шляхи підвищення їх питомої енергії за рахунок гібридизації електрохімічних систем СК і літій-іонних акумуляторів обговорюються в доповіді. В доповіді також представлені результати випробувань зразків, в яких реалізовано принципи як зовнішньої, так і внутрішньої гібридизації, що

дозволяє збільшити питому енергію до 60-70 Вт.год/кг при збереженні високої питомої потужності, можливості швидкого заряду і великої кількості циклів заряд-розряд.

Список літератури

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. - New-York: Kluwer-Plenum Press, 1999.
2. Béguin F., Frackowiak E. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. - Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
3. Малетин Ю.А., Стрижакова Н.Г., С.А. Зелинский и др. // *Укр.хим.журнал*. – 2017. - 83, № 11. - С. 38-49.

ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER CAPACITORS: CURRENT STATE AND PROSPECTS

Yu.A. Maletin, N.G. Stryzhakova, S.O. Zelinskyi, S.I. Chernukhin, A.Yu. Maletin

The analysis of modern trends in development of electric energy accumulation technologies is presented. Comparison of batteries and energy storage devices based on supercapacitors (SC) is discussed. Ways to increase the SC specific energy due to hybridization of their electrochemical system with that of lithium-ion batteries are considered. High specific power and a large number of charge-discharge cycles, which is the advantage of supercapacitors, for many applications are offset by their low energy density (5-7 Wh/kg), so some clear prospects have been shown for hybrid system development that can provide the energy density above 60 Wh/kg while maintaining high power and long cycle.

Key words: electrochemical double layer capacitors, supercapacitors, power density, energy density, hybridization with Li-ion batteries.

ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТРИБОКОРОЗІЇ МЕТАЛІВ

Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України

Показано ефективність використання електрохімічних методів для вивчення процесів трибокорозії металів. Запропоновано спосіб вимірювання електродного потенціалу металів з використанням капіляру ($d=200\text{мкм}$) під час фрикційної взаємодії у корозивних середовищах, що дало можливість підвищити точність вимірювання трибопотенціалу, зокрема у низькопровідних середовищах. Встановлено емпіричний зв'язок між втратою маси сплаву Д16Т та струмом поляризації за потенціалу корозії під час корозійно-механічного зношування, що покладено в основу методу оперативного визначення ступеня пошкодження металів, що пасивуються, при трибокорозії. Показано, що співставлення потенціалу корозії ($E_{\text{кор}}$), свіжооновленої поверхні ($E_{\text{сopf}}$) і трибопотенціалів ($E_{\text{тр}}$), може характеризувати механізми фрикційної взаємодії між контактуючими поверхнями.

Трибокорозія охоплює синергічні ефекти між механічними, хімічними та електрохімічними процесами. Для їх вивчення дослідники використовують широкий спектр методик, що дають змогу зрозуміти механізми та закономірності впливу окремих чинників. Одними із широко використовуваних підходів є електрохімічні [1].

Для підвищення точності вимірювання електродного потенціалу доріжки тертя та його різниці з недеформованою поверхнею під час трибокорозії запропоновано використовувати капілярний зонд, що з'єднаний з електродом порівняння. На противагу класичній методиці з нерухомим капіляром Лугіна це дає змогу наблизитись безпосередньо до зони тертя.

Рис. 1. Схема вимірювання електродного потенціалу з використанням рухомого мікрозонда, поєднаного з електродом порівняння: ЕП – електрод порівняння; РЕ – робочий електрод; Р – навантаження; 1 – мікрозонд; 2 – зразок; 3 – рухомий столик; 4 – зона контакту; 5 – контртіло Al_2O_3 ; 6 – важіль з тензодавачами.

Під час трибокорозійних досліджень за зворотно-поступального руху контактуючих поверхонь (сплав Д16Т-кулька Al_2O_3) [2], використовуючи мікрозонд діаметром 200 мкм (рис. 1), що одночасно переміщується з контртілом і забезпечує постійну відстань до ділянки контактування, можна отримати точнішу інформацію про стан доріжки тертя.

Значення електродного потенціалу під час випробувань у слабопровідних середовищах суттєво

різняються від тих, що отримані за класичною методикою. Встановлено (рис. 2), що за випробування зразків зі сплаву Д16Т у гліцерині, провідність якого $\kappa = 8 \cdot 10^{-6}$ См/м, різниця між середніми значеннями потенціалу доріжки тертя, виміряна за різними підходами, становить 600 мВ. У 3%-му розчині NaCl з провідністю $\kappa = 4,7$ См/м ця різниця становить ≈ 40 мВ. Дослідження у 5%-му розчині NaOH за активного розчинення сплаву Д16Т підтвердили ефективність використання капіляра, оскільки отримуємо інформацію про стан поверхні, активованої тертям, та поверхні, покритої продуктами корозії.

Рис. 2. Зміна трибопотенціалу сплаву Д16Т в гліцерині: 1 – класична методика; 2 – рухомий мікрозонд. Контактне навантаження 1Н.

Зміна трибопотенціалу має осциляційний характер, який пов'язаний зі зміною напрямку руху індентора. Різке зміщення трибопотенціалу в бік додатніших значень за вимірювання мікрозондом відбувається за його виходу з доріжки тертя та контактування з пасивною ділянкою поверхні зразка, яка не бере участі у фрикційній взаємодії, що дає додаткову інформацію про її стан. Під час руху капіляра попереду контртіла фіксується значення потенціалу частково запасивованої поверхні.

Таким чином, зазначена методика трибокорозійних досліджень з використанням рухомого капіляра є інформативнішою. Оскільки під час дослідження трибопотенціалу цим методом в

одному експерименті фіксуємо потенціал активованої поверхні, потенціал ділянки, що не піддається деформуванню, та поверхні, частково запасиваної після фрикційної взаємодії.

Запропоновано методику визначення інтенсивності руйнування за фрикційного контакту у корозивному середовищі металів, що пасивуються, за змінами струмів поляризації. Методика полягає у визначенні струму поляризації ($i_{пол}$) та потенціалу поляризації, рівному корозійному ($E_{пол}=E_{кор}$) та аналізі характеру його зміни в умовах трибокорозії. За відсутності фрикційної взаємодії його значення рівні нулю, а поява струму зумовлена лише роботою деформаційних гальванопар: деформована доріжка тертя (анод) – недеформована поверхня (катод), яка не бере участі у терті (рис.3). За результатами досліджень тертя сплаву Д16Т з корундовим індентором у дистильованій воді побудовано графік залежності середнього значення струму поляризації в часі (рис. 4а) і визначано за профілограмами втрати матеріалу (рис. 4б). Отримано зв'язок між струмом поляризації $i_{пол}$ і шириною доріжки тертя на час закінчення досліджень. За навантаження 1 Н максимальний струм становить 0,0156 А, а ширина доріжки 0,21 мм. За емпіричною залежністю $B = \alpha \cdot i_{пол}$, де α – коефіцієнт відношення ширини доріжки до струму поляризації, для пари тертя Д16Т–кулька Al_2O_3 ($d = 9$ мм) у дистильованій воді $\alpha = 13,4$, $B = 13,4 i_{пол}$. Коректність даного співвідношення перевірені за навантаження 2,5Н - похибка складає не більше 2%. Таким чином, можна стверджувати, що між струмом поляризації і геометричними параметрами доріжки тертя для однієї і тієї ж пари тертя в певному корозивному середовищі за різних навантажень існує визначена закономірність. Це дає можливість оцінювати знос матеріалу за струмами поляризації, зокрема під час трибокорозійних досліджень.

Рис.3. Схема виникнення струмів поляризації при трибокорозійних дослідженнях за схемою кулька-площина.

Вивчено взаємозв'язок між зміною потенціалу свіжооновленої поверхні, трибопотенціалом та механізмом руйнування сплаву Д16Т. Показано, що співставлення потенціалу корозії ($E_{кор}$), свіжооновленої поверхні ($E_{сop}$) і трибопотенціалів ($E_{тр}$), може характеризувати механізми фрикційної взаємодії між контактуючими поверхнями. Встановлено, що під час експозиції сплаву Д16Т у кислому дощі [2] значення потенціалу поверхні стабілізується на рівні -0,520В

(рис.5), після гільйотинування різко зміщується до -1,200В внаслідок повного очищення поверхні від плівок і поступово ушляхетнюється, що свідчить за утворення нового захисного шару. Показано, що трибопотенціал, коефіцієнт тертя та втрати матеріалу якісно корелюють між собою за різних швидкостей взаємного переміщення поверхонь пар тертя (однонаправлений рух індентора). Зокрема, зі зростанням швидкості обертання зразка від 0,8 до 800 xv^{-1} значення коефіцієнтів тертя зростають від 0,25 до 0,72, а ширина доріжки тертя – від 220 до 950 мкм (рис.6).

Рис.4. Залежність зміни струму поляризації з часом (а) та профілограми доріжок тертя (б) сплаву Д16Т у дистильованій воді за різного навантаження на індентор (контр-тіло Al_2O_3 , $d = 9$ мм).

Найбільші втрати матеріалу, коефіцієнт тертя та суттєві зміни трибопотенціалу, що спостерігаються за швидкості 800 xv^{-1} , пояснюються інтенсивним руйнуванням матеріалу внаслідок адгезійного схоплювання з відривом (рис.7), оскільки вторинні структури не встигають утворитися. За швидкості 0,8 xv^{-1} тертя відбувається по поверхні оксидного шару, внаслідок чого коефіцієнт тертя утричі нижчий, ніж при руйнуванні за адгезійним механізмом (за 800 xv^{-1}). Відповідно знижується інтенсивність зношування та трибопотенціал, і фрикційна взаємодія проходить за окиснювальним механізмом, а руйнування металу мінімальне (рис.7).

Рис. 5. Зміна електродного потенціалу сплаву Д16Т в кислому дощі до і після гільйотинування.

Рис. 6. Зміна електродного потенціалу (а), коефіцієнта тертя (б) та ширини доріжки тертя (в) на сплав Д16Т у кислому дощі за трибокорозії (контртіло Al_2O_3 , навантаження 1Н).

Виявлено, що між кривою репасивації після гільйотинування (рис. 5) та триботехнічними характеристиками сплаву Д16Т в середовищі кислого дощу (рис. 6) існує певна залежність, за якої можна встановити механізми тертя, використовуючи електрохімічні характеристики. Співставлення потенціалів на кривій репасивації (рис. 5) і потенціалів трибокорозії ($E_{тр}$) (рис. 6) дає можливість оцінити стан поверхні тертя та поведінку вторинних структур. Якщо $E_{тр}$ наближається до $E_{СОП}$, то це свідчить про видалення плівок під впливом тертя, що може призвести до схоплювання поверхонь. Навпаки, збільшення різниці між $E_{тр}$ і $E_{СОП}$, та зміщення $E_{тр}$ у бік потенціалу корозії ($E_{кор}$) вказує на наявність вторинних структур, які запобігають схоплюванню і знижують інтенсивність зношування – руйнування відбуваються за перевагою окиснювального механізму.

Таким чином, за електродним потенціалом можна оцінювати механізм руйнування та швидкість утворення вторинних структур при

трибокорозії металів, що пасивуються у корозивних середовищах, зокрема сплавів алюмінію.

Рис. 7. Характер руйнування поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т після тертя в парі з корундовою кулькою у кислому дощі за швидкості взаємодії: а – 800 xh^{-1} , б – 80 xh^{-1} , в – 0,8 xh^{-1} . (контртіло Al_2O_3 , $P=1H$)

Отже використання вдосконалених електрохімічних підходів дає можливість більш глибоко зрозуміти закономірності та механізми руйнування матеріалів, які пасивують, зокрема це продемонстровано на сплав Д16Т.

1. Mischler S. *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*. Tribology International. 2008. Vol. 41. № 7. P. 573–583.
2. *Electrochemical investigations of aluminium alloys tribocorrosion* / V.I. Pokhmurskii, I.M. Zin, H.V. Pokhmurska, V.A. Vynar. Int. J. Corros. Scale Inhib. 2014. Vol. 3, № 2. P.129–136

THE USE OF ELECTROCHEMICAL METHODS TO STUDY THE PROCESSES OF TRIBOCORROSION OF METALS

Pokhmurskii V.I., Khoma M.S., Vynar V.A.

The efficiency of using electrochemical methods to study the processes of tribocorrosion of metals is shown. A method for measuring the electrode potential of metals using a capillary ($d = 200 \mu m$) during frictional interaction in corrosive media is proposed, which made it possible to increase the accuracy of tribopotential measurement, in particular in low-conductivity media. An empirical relationship has been established between the loss of mass of D16T alloy and the polarization current at the corrosion potential during corrosion-mechanical wear, which is the basis of the method of operative determination of the degree of damage of passivating metals during tribocorrosion. It is shown that the comparison of corrosion potential (E_{cor}), freshly renewed surface (E_{FRS}) and tribopotentials ($E_{tribcor}$), can characterize the mechanisms of frictional interaction between contact surfaces.

Keywords: tribocorrosion, electrochemical methods, electrode potential, current of polarization, wear, friction

ELECTROCHEMISTRY OF IMMOBILIZED MICROPARTICLES AND MICRODROPLETS: ACCESS TO FUNDAMENTAL DATA OF SOLID MATERIALS AND IONS

Universität Greifswald, Institut für Biochemie, Germany

The idea to study the electrochemistry of immobilized microparticles has been published by this author for the first time in 1989. In the last 32 years, this approach has been shown to be very successful not only for analytical characterization of solid materials, but also applicable to extract thermodynamic and kinetic data, and even to determine the age of metal specimen. In 2000, it has been shown that the electrochemistry of immobilized microdroplets gives an elegant access to determine the Gibbs free energies of ion transfer between immiscible solvents. These measurements are performed with a standard 3-electrode potentiostat and can be used also for solvents, which cannot be used in experiments with the classical 4-electrode technique.

The electrochemistry of microparticles and microdroplets share several common features with respect to the electrode mechanisms: in both cases three-phase electrodes are realized and ion and electron transfer proceed simultaneously.

This talk reviews the activities of the speaker and his cooperation partners during the last 3 decades paying special attention to those results, which are of general interest.

Electrochemistry of immobilized microparticles. The electrochemical analysis and characterization of solid materials has always been a great challenge; however, it remained confined to electron conductors, mainly metals; it was and still is the domain of corrosion science. The last decades have also seen tremendous advances in the insertion electrochemistry of solid materials for batteries, almost exclusively studied with compact macroscopic solid electrodes.

Among the many attempts to expand the applicability of electrochemical measurements to solids, the early work of the Russian scientist A. I. Glazunov [1] is noteworthy. He called his technique *electrography*. A more detailed review of the history of solid state electroanalysis is available elsewhere [2]. Then, in 1989, Scholz, Nitschke and Henrion [3] have shown that metal particles can be transferred from a piece of metal to the surface of a graphite electrode by abrasion, i.e., by rubbing the graphite electrode on the surface of the metal, and soon after, the same authors have shown together with Damaschun that also mineral particles can be mechanically immobilized on an electrode for electrochemical studies [4].

The purely analytical applications, i.e., the *quantitative analysis* of alloys, minerals and synthetic solid materials will not be discussed here, as it is presented in detail in [2]. Instead, attention is drawn on the possibility to determine the free energies of phase transition in case of some minerals, when the two phases can undergo reversible electrochemical reactions to the same dissolved species [5, 6]. Studies of immobilized microparticles also allowed to understand the dependencies of formal potentials on structure parameters as ionic radii and ion potentials, in case of polycyanometalates [7, 8]. Another noteworthy topic is the electrochemical study of solid solutions [9-12]. Whereas X-ray diffraction of solid solutions requires a certain degree of crystallinity, the electrochemical

approach also works in case of X-ray amorphous substances (see [10]).

A number of theoretical papers have been published in which the mechanism of electrode reactions of immobilized microparticles is treated [13-17].

The electrochemical behavior of microparticles has also been studied by *in-situ* combination with X-ray diffraction [18], calorimetry [19, 20], diffuse reflection spectroscopy [21], and AFM [22-27]. These combinations allowed distinguishing the different electrode mechanisms. The studies of the electrochemistry of microparticles led to the development of an approach for separating the Gibbs free energies of ion and electron transfer in case of reversible insertion electrochemical systems [28, 29].

Finally, it is noteworthy to mention that the electrochemistry of microparticles gives access to the age of metal objects, be they of gold, copper, bronze, or silver [30]. These electrochemical age determinations are of very special value because so far almost no *direct* methods of age determinations of metals and alloys were known.

Electrochemistry of immobilized microdroplets. When a droplet of an immiscible solvent is immobilized on a suitable electrode, and when that droplet contains a redox active compounds, but no salt, an electron transfer between the redox probe and the electrode initiates an ion transfer between the bulk electrolyte solution and the droplet solvent. Similar to the insertion electrochemistry of microparticles, the entire electrode is a three-phase electrode. When the formal potential of the redox probe in the droplet solvent is known, simple voltammetric measurements with the immobilized microdroplets allow determining the Gibbs free energies of transfer of the ions, which are transferred between the solvents [2, 31-43]. This approach allowed to determine the Gibbs energies of ion transfer, i.e., the partition constants, of ions between

water and n-octanol [32, 39], which is not possible when using the classical 4-electrode systems. It was possible to quantify the chiral recognition energies for ions using the solvent system water / chiral organic solvent [33, 42]. Amino acid anions, cations and also peptide ions have been studied in order to quantify the lipophilicity of these ions and their constituents [36, 38]. The new technique of using immobilized droplet electrodes considerably expanded the range of ions and of solvents for which Gibbs free energies of ion transfer are accessible.

References.

- [1] F. Scholz, Glazunov's electrography – the first electro-chemical imaging and the first solid state electroanalysis // *J. Solid State Electrochem.*, in press, <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04967-1>. [2] F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, A. Doménech-Carbó, *Electro-chemistry of Immobilized Particles and Droplets*, 2nd edition, Springer, Berlin 2015. [3] F. Scholz, L. Nitschke, G. Henrion, *A New Procedure for Fast Electrochemical Analysis of Solid Materials* // *Naturwissenschaften* 76 (1989) 71. [4] F. Scholz, L. Nitschke, G. Henrion, A. Damaschun, *A New Technique to Study the Electrochemistry of Minerals* // *Naturwissenschaften* 76 (1989) 167-168. [5] B. Lange, F. Scholz, H.-J. Bautsch, F. Damaschun, G. Wappler, *Thermo-dynamics of the Xanthoconite-Proustite and Pyrotilpnite-Pyrargyrite transitions as determined by Abrasive Stripping Voltammetry* // *Phys. Chem. Minerals* 19 (1993) 486–491. [6] B. Meyer, F. Scholz, *Redetermination of the transformation enthalpies of the xanthoconite-proustite, pyrotilpnite-pyrargyrite and trechmannite-smithite phase transition* // *Phys. Chem. Minerals* 24 (1997). 50–52. [7] F. Scholz, A. Dostal, *The Formal Potentials of the Solid Metal Hexacyano-metalates* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2685–2687. [8] M. Bárcena Soto and F. Scholz, *The Thermo-dynamics of the Insertion Electrochemistry of Solid Metal Hexacyanometallates* // *J. Electroanal. Chem.* 521 (2002) 183–189. [9] B. Meyer, S. Zhang, F. Scholz, *The quantitative analysis of mixed crystals $\text{Cu}_x\text{Se}_{1-x}$ with abrasive stripping voltammetry and a redetermination of the solubility product of CuSe and the standard potential of the Cu/CuSe electrode* // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 356 (1996) 267–270. [10] S. J. Reddy, A. Dostal, F. Scholz *Solid State Electrochemical Studies of Mixed Nickel-Iron Hexacyanoferrates with the Help of Abrasive Stripping Voltammetry* // *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 209–212. [11] D. Schwudke, R. Stößer and F. Scholz, *Solid-state electrochemical, X-ray and spectroscopic characterization of substitutional solid solutions of iron–copper hexacyano-ferrates* // *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 301–306. [12] A. Widmann, H. Kahlert, I. Petrovic-Prelevic, H. Wulff, J. V. Yakhmi, N. Bagkar, F. Scholz, *The structure, insertion electrochemistry and magnetic properties of a new type of substitutional solid solutions of copper, nickel and iron hexacyano-ferrates/hexacyanocobaltates* // *Inorg. Chem.* 42 (2002) 5706–5715. [13] M. Lovrić, F. Scholz, *A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals* // *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 108–113. [14] F. Scholz, M. Lovrić, Z. Stojek, *The role of redox mixed phases $\{\text{ox}_x(\text{C}_n\text{red})_{1-x}\}$ in solid state electrochemical reactions and the effect of miscibility gaps in voltammetry* // *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 134–142. [15] M. Lovrić, F. Scholz *A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive Microcrystals* // *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 172–175. [16] M. Lovrić, M. Hermes, F. Scholz *Solid state electrochemical reactions in systems with miscibility gaps* // *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 394–401. [17] U. Schröder, K. B. Oldham, J. C. Myland, P. J. Mahon, F. Scholz, *Modelling of solid-state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-phase junction* // *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 314–324. [18] B. Meyer, B. Ziemer, F. Scholz, *In situ X-ray diffraction study of the electrochemical reduction of tetragonal lead oxide and orthorhombic $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ mechanically immobilized on a graphite electrode* // *J. Electroanal. Chem.* 392 (1995) 79–83. [19] M. Bárcena Soto, G. Kubsch, F. Scholz, *Cyclic Voltammetry of Immobilized Microparticles with in situ Calorimetry, Part I: The Thermistor Electrode* // *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 18–26. [20] M. Bárcena Soto, F. Scholz, *Cyclic Voltammetry of Immobilized Microparticles with in situ Calorimetry, Part II: Application of a Thermistor Electrode for in situ Calorimetric Studies of the electrochemistry of Solid Metal Hexacyanoferrates* // *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 27–32. [21] U. Schröder, F. Scholz, *Microscopic in situ diffuse reflectance spectroelectrochemistry of solid state electrochemical re-actions of particles immobilized on electrodes* // *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 62–67. [22] U. Hasse, F. Scholz, *In situ Atomic Force Microscopy of the Reduction of Lead Oxide Nanocrystals Immobilized on an Electrode Surface* // *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 429–434. [23] U. Hasse, J. Nießen, F. Scholz, *Atomic Force Microscopy of the Electrochemical Reductive Dissolution of Sub-micrometer Sized Crystals of Goethite Immobilized on a Gold Electrode* // *J. Electroanal. Chem.*, 556 (2003) 13–22. [24] U. Hasse, K. Wagner, F. Scholz, *Nucleation at three-phase junction lines: In situ atomic force microscopy of the electrochemical reduction of sub micrometer size silver and mercury(I) halide crystals immobilized on gold electrodes* // *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 842–853. [25] U. Hasse, F. Scholz, *In situ AFM observation of the electrochemical reduction of a single silver sulphide crystal and the recrystallization of the resulting silver crystal* // *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 173–176. [26] U. Hasse, F. Scholz, *Atomic force microscopic study of the chemical oxidation of*

silver crystals immobilized on platinum and on quartz // *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1005–1010. [27] U. Hasse, F. Scholz, In situ AFM evidence of the involvement of an oversaturated solution in the course of oxidation of silver nanocrystals to silver iodide crystals // *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 409–412. [28] R. Cisternas, H. Kahlert, H. Wulff, F. Scholz, The electrode responses of a tungsten bronze electrode differ in potentiometry and voltammetry and give access to the individual contributions of electron and proton transfer // *Electrochem. Commun.* 56 (2015) 34–37. [29] F. Scholz, A. Doménech-Carbó, The thermodynamics of insertion electrochemical electrodes – a team play of electrons and ions across two separate interfaces (minireview) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 19 (2019) 3279–3284. [30] A. Doménech-Carbó, F. Scholz, Electrochemical age determinations of metallic specimens – utilization of the corrosion clock // *Acc. Chem. Res.* 52 (2019) 400–406. [31] F. Scholz, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, A New Access to Gibbs Free Energies of Transfer of Ions Across Liquid-Liquid Interfaces and a New Method to Study Electrochemical Processes at Well-defined Three-Phase Junctions // *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 122–118. [32] R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, An electrochemical method for the determination of the standard Gibbs energy of anion transfer between water and n-octanol // *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 277–283. [33] F. Scholz, R. Gulaboski, V. Mirčeski, P. Langer, Quantification of the chiral recognition in electrochemically driven ion transfer across the interface water | chiral liquid // *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 659–662. [34] V. Mirčeski, R. Gulaboski, F. Scholz, Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene/water interface utilizing the reduction of iodine in an immobilized nitrobenzene droplet // *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 814–818. [35] Š. Komorsky-Lovrić, K. Riedl, R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, Determination of Standard Gibbs Energies of Transfer of Organic Anions across the Water | Nitrobenzene Interface // *Langmuir* 18 (2002) 8000–8005; Correction: 19 (2003) 3090. [36] R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations and anions of amino acids and small peptides across the water | nitrobenzene interface // *Amino Acids* 24 (2003) 149–154. [37] R. Gulaboski, K. Riedl, F. Scholz, Standard Gibbs Energies of Transfer of Halogenate and Pseudohalogenate ions, Halogen Substituted Acetates, and Cycloalkyl Carboxylate Anions at the Water/Nitrobenzene Interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1284–1289. [38] R. Gulaboski, F. Scholz, The lipophilicity of peptide anions – an experimental data set for lipophilicity calculations // *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5650–5657. [39] G. Bouchard, A. Galland, P.-A. Carrupt, R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, H. H. Girault, Standard partition coefficients of anionic drugs in the n-octanol/water system determined by voltammetry at three-phase electrodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3748–3751. [40] F. Scholz, R. Gulaboski, K. Caban, The determination of standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene | water interface with the help of a three-phase electrode // *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 929–934. [41] R. Gulaboski, K. Caban, Z. Stojek, F. Scholz, The determination of the standard Gibbs energies of ion transfer between water and heavy water by using the three-phase electrode approach // *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 215–218. [42] F. Scholz, R. Gulaboski, Gibbs energies of transfer of chiral anions across the interface water|chiral organic solvent determined with the help of three-phase electrodes // *Faraday Discussions* 129 (2005) 169–177. [43] F. Scholz, R. Gulaboski, Determination of Gibbs Energies of Ion Transfer across Water/Organic Liquid Interfaces with Three-Phase Electrodes // *ChemPhysChem* 6 (2005) 16–2.

ЕЛЕКТРОХІМІЇ ІММОБІЛІЗОВАНИХ МІКРОЧАСТИНОК І МІКРОКРАПЕЛЬ: ПІДХІД ДО ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ІОНІВ

Ф. Шольц

Ідея вивчення електрохімії іммобілізованих мікрочастинок була вперше опублікована автором роботи в 1989 році. За останні 32 роки цей підхід виявився дуже успішним не тільки для аналітичних характеристик твердих матеріалів, а й для застосування при отриманні термодинамічних і кінетичних даних і навіть визначення віку металевих зразків. У 2000 році було показано, що електрохімія іммобілізованих мікрокрапель дає елегантний доступ для визначення вільних енергій Гіббса переносу іонів між незмішуваними розчинниками. Ці виміри проводять з використанням стандартного трьохелектродного потенціостата і можуть бути застосовані також для розчинників, які не можна використовувати в експериментах з класичною чотириелектродною технікою.

Електрохімія мікрочастинок і мікрокрапель має кілька спільних рис по відношенню до електродних механізмів: в обох випадках реалізуються трифазні електроди і перенесення іонів та електронів відбувається одночасно.

У повідомленні представлені результати діяльності спікера і його партнерів по співпраці за останні 3 десятиліття, особлива увага приділяється результатам, які становлять спільний інтерес.

Ключові слова: електрохімія твердих тіл, трифазні електроди, іонний перенос між незмішуваними розчинниками.

O.N. Kalugin¹, D.S. Stepaniuk^{1,3}, M.M. Blazhynska^{1,3}, V.A. Koverga², S.M. Kovalenko¹, A.V. Kyrychenko¹, V.V. Ivanov¹, F.-A. Miannay³, A. Idrissi³, M.N. Volobuev⁴

DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSCs): CURRENT STATUS AND PERSPECTIVES

¹ School of Chemistry, V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

² Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France

³ University of Lille, CNRS, UMR 8516- LASIRE, Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la réactivité et l'Environnement, France

⁴ Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of Education and Science in Chemical Technologies and Engineering, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are an efficient photovoltaic technology for powering electronic applications such as wireless sensors with indoor light. DSSCs have been widely studied due to several advantages, such as low cost-to-performance ratio, low cost of fabrication, functionality at wide angles and low intensities of incident light, mechanical robustness, and low weight. Here we summarize the recent progress in DSSC design for improving efficiency, focusing on the electrolyte and active layer in the photoanode consisting of dyes and a TiO_2 . In addition, we report our recent results on (i) the quantum chemical calculations of geometrical and electronic structure of free dyes and complexes “dye- TiO_2 ”, and (ii) molecular dynamics (MD) simulation and DFT/TD-DFT calculation study on the effect of the solvent/electrolyte environments on the conformational dynamics of the D205 dye bonded covalently into the TiO_2 -anatase surface.

Introduction

Among all renewable energy sources, solar energy is considered very promising due to the abundance of its resource - sunlight - and the fact that it does not produce harmful by-products. The amount of solar energy radiated to Earth in one hour is equivalent to humanity's annual energy requirement. However, such a high energy yield has not been achieved due to thermodynamic and technical limitations, as well as for a number of other reasons. Conventional commercial solar cells that use crystalline and polysilicon provide over 20% energy conversion efficiency for residential end users. However, there are some problems such as complicated and difficult production processing and high cost.

Compared to conventional expensive silicon solar cells, dye-sensitized solar cells are well known as cost-effective photovoltaic devices due to inexpensive materials and simple manufacturing process. In addition, DSSCs perform better even in darker conditions such as dawn and dusk or cloudy weather. This ability to efficiently utilize ambient light makes the DSSC an excellent choice for interiors such as windows and sunroof.

The seminal work that stimulated the development of DSSC was presented in 1991 by O'Regan and Grätzel [1]. Since then, an impressive number of articles have been published in the literature demonstrating attempts to obtain more efficient DSSCs by appropriately interfering with the various components of this type of device (metal oxide semiconductors, sensitizers, electrolytes).

A typical DSSC is composed of four main components (Fig. 1) [2]: (i) a photoanode made up of a mesoporous oxide layer (typically, TiO_2) deposited on a transparent conductive glass substrate; (ii) a monolayer

of dye sensitizer covalently bonded to the surface of the TiO_2 layer to harvest light and generate photon-excited electrons; (iii) an electrolyte containing redox couple (typically, I^-/I_3^-) in an organic or mixed solvent to collect electrons at the counter electrode and effecting dye-regenerating; and (iv) a counter electrode made of a platinum coated conductive glass substrate.

Fig 1. Schematic diagram of a dye-sensitized solar cell

Overview

In this work, the current state-of-art on DSSCs including the optimization of different components of DSSCs, modeling, and critical technologies are reviewed. After a brief introduction about the architecture and operational principles of a DSSC and the state of the art of the other main components of this type of device, we focused our discussion on the electrolyte and active layer in the photoanode consisting of photosensitizers and TiO_2 .

It is clear that the light conversion efficiency of a DSSC element is heavily influenced by the chemical structure of a dye. It is why quantum chemical calculations play an important role in the investigation and development of high-performance DSSC devices.

During the last decade, the complexes “organic dye- TiO_2 ” were intensively studied by using different

level quantum chemistry methods. The main problems of such studies are connected, firstly, with the necessity to consider large and “heavy” systems, and secondly, the study of spectral characteristics usually requires rather sophisticated methods. In recent years, many works have been devoted to the study of the electronic structure, geometry, and effects of energy transfer in “organic system–TiO₂” complexes [3].

Recent results

In the present research, we investigated wide set of coumarin derivatives as potential systems for “dye–TiO₂” DSSC complex where TiO₂ in anatase form was considered. The systems include various substituents, which include not only typical donors and acceptors, but also different nature fragments in coumarin.

To identify the most suitable compounds for DSSC elements the quantum chemistry calculations of geometrical and electronic structure of free dyes and complexes “dye–TiO₂” have been performed. Among the methods we used for calculations the semiempirical spectroscopic Pople-Pariser-Parr and full-valence AM1 approaches. Also there were subsequent calculations by means time dependent density functional theory (TDDFT). The possibility to use different functionals (B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X *etc.*) in description of electronic excitations in “dye–TiO₂” complexes was discussed. Solvation effects were taken into account by classical molecular dynamics (MD) simulations in explicit solvents. Comparative characteristics of excitations in free dyes and in corresponding complexes “dye–TiO₂” are presented.

Besides the proper design of the dye–TiO₂ interface, the environment also affects the DSSC overall performance. Due to the unique properties of ionic liquids (ILs), such as low vapor pressure, non-flammability, high conductivity, and thermal and chemical stability, ILs have become promising electrolytes for DSSC devices capable of passivation of active surfaces of DSSC devices. In addition, some molecular solvents with a large dipole moment, such as acetonitrile (ACN), may also be utilized as a perspective electrolyte for DSSC applications. However, understanding the microstructure of an liquid/electrode interface requires atomic-level investigations of the interaction between an electrolyte and an electrode surface.

In this work, we studied the effect of the electrolyte environments by using 1-butyl-3-methylimidazolium-based ILs with hexafluorophosphate (BmimPF₆) and trifluoromethanesulfonate (BmimTFO) anions, and ACN, on the microscopic structure and dynamics of the D205 dye, bonded covalently into the TiO₂-anatase surface by using classical MD simulations[4]. Modern quantum-chemical methodologies, such as those based on density functional theory (DFT) and its time-dependent extension (TDDFT), can provide the theoretical framework to describe most of the crucial properties of the individual components of dye/semiconductor systems, such as the dye geometry, optical absorption spectra, and the semiconductor bandgap. However, the reliable prediction of absorption spectra and solvatochromic shifts of organic dyes attached to small TiO₂ nanoparticles and solvated by polar liquids is still challenging from a computational point of view. It is crucial to accurately compute the excited states of a dye molecule and reproduce correctly an electronic bandgap of TiO₂ semiconductor utilizing the same DFT approach. On the other hand, the solvent-induced conformational changes of a dye molecule due to the polar environment, dye aggregation and specific hydrogen-bonding interactions with solvent molecules also need to be correctly accounted for.

Herein, we report a joint MD simulation and DFT/TD-DFT calculation study on the effect of the acetonitrile environments on the conformational dynamics of the D205 dye bonded covalently into a small size TiO₂-anatase nanoparticle [5]. Finally, we discussed the possible future developments of DSSCs technology.

References

1. B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature* 353 (1991)737–40.
2. J. Gong, J. Liang, K. Sumathy // *Renew Sustain Energy Rev* 16 (2012) 5848–60.
3. M.M. Blazhynska, A.V. Kyrychenko, D.S. Stepaniuk, O.M. Korsun, S.M. Kovalenko, V.V. Ivanov, F.-A. Miannay, A. Idrissi, O.N. Kalugin // *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series* 34 (2020) 6-56.
4. M.M. Blazhynska, D.S. Stepaniuk, V. Koverga, A. Kyrychenko, A. Idrissi, O.N. Kalugin. // *J. Mol. Liq.* 332 (2021) 115811.
5. D.S. Stepaniuk, M.M. Blazhynska, V. Koverga, A. Kyrychenko, A. Idrissi, O.N. Kalugin, // *Mol. Simulation*, 2021, submitted.

СЕНСИБІЛІЗОВАНІ БАРВНИКОМ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ (DSSCs): СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ

О.М. Калугін, Д.С. Степанюк, М.М. Блажінська, В.А. Коверга, С.М. Коваленко, О.В. Кириченко, В.В. Іванов, Ф.-О. М'яне, А. Ідріссі, М.М. Волобуєв

Сенсибілізовані барвником сонячні елементи (DSSC) - це ефективна фотоелектрична технологія для живлення електронних додатків, таких як бездротові сенсори з внутрішнім освітленням. DSSC широко досліджувались завдяки ряду переваг, таких як низьке співвідношення ціни та продуктивності, низька вартість виготовлення, функціональність в широкому сенсі та низька інтенсивність падаючого світла, механічна міцність та мала вага. В роботі ми підсумовуємо недавній прогрес у розробці DSSC для підвищення ефективності, зосередивши увагу на електроліті та активному шарі у фотоаноді, що складається з барвника та TiO₂. Крім того, представлені наші останні результати щодо (i) квантово-хімічних розрахунків геометрії та електронної структури вільних барвників та комплексів «барвник – TiO₂», і (ii) молекулярно-динамічного (МД) моделювання та дослідження впливу середовища розчинник/електроліт на конформаційну динаміку барвника D205, ковалентно зв'язаного з поверхнею TiO₂-анатазу за результатами DFT / TD-DFT розрахунків.

Ключові слова: Сенсибілізовані барвником сонячні елементи, фотосенсибілізатори, TiO₂, квантово-хімічні розрахунки, молекулярно-динамічне моделювання

Утворення ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$ при електрохімічному відновленні тіосульфатного комплексу золота (І)

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів золота (І) вивчено методами диференціальної УФ - спектроскопії і вольтамперометрії. В УФ спектрі розчинів виявлена смуга поглинання з максимумом 260.7 нм. Присутність цієї смуги свідчить про утворення іонної пари комплексу з переносом заряду (ІРСТ) катіон натрію - аніон дітіосульфатаурата $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$. Результати поляризаційних вимірювань на золотом ОДЕ показали, що перенесенню електрона передують гомогенна хімічна реакція приєднання катіонів Na^+ і утворення електрохімічно активної частки - комплексу ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$. Визначені константи стійкості ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$ - $K_{IPCT} = 45.2 \pm 0.6$ л моль⁻¹ (за результатами УФ - спектроскопії) та $K_{IPCT} = 41.4 \pm 0.8$ л моль⁻¹ (за результатами поляризаційних вимірювань). Коефіцієнт дифузії $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$ дорівнює $(1.02 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ см² с⁻¹. Гетерогенна електрохімічна реакція протікає за механізмом відновлювальної електрохімічної десорбції і описується кінетичним рівнянням 1 порядку. Десорбція адсорбованих сполук ($S_2O_3^{2-}$ або інших) з активного центру є лімітуючою стадією процесу.

Дослідження особливостей катодного відновлення тіосульфатних комплексів золота (І) необхідно при розробці електролітів золочення для виготовлення мікроелектронних компонентів. У цій роботі вивчено вплив концентрації катіонів натрію на процес електрохімічного відновлення тіосульфатного комплексу золота (І). Робочі розчини містили 1 ммоль л⁻¹ $Na_3Au(S_2O_3)_2$, 18 ммоль л⁻¹ $Na_2S_2O_3$ (соотношение Au : S_2O_3 1:20), 10 ммоль л⁻¹ $Na_2B_4O_7$ і 60 - 500 ммоль л⁻¹ $NaClO_4$, рН 9.2. В УФ - спектрах цих розчинів виявлена смуга поглинання з максимумом 260.7 нм, при цьому її

оптична щільність зростає зі збільшенням концентрації катіонів Na^+ (Рис. 1). Присутність такої смуги в спектрі свідчить про утворення іонної пари комплексу з переносом заряду (ІРСТ) катіон натрію - аніон дітіосульфатаурата $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$

Величина константи стійкості комплексу ІРСТ, яка визначена методом Бенеші - Гільдебранда, дорівнює $K_{IPCT} = 45.2$, $\log_{10} K = 1.65$, коефіцієнт екстинкції $\varepsilon = 455$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (Рис. 2)

Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчинів, що містять 1 ммоль л⁻¹ $Au(S_2O_3)_2^{3-}$, 18 ммоль л⁻¹ $S_2O_3^{2-}$, 10 ммоль л⁻¹ $B_4O_7^{2-}$ і різну кількість Na^+ . Концентрація катіонів Na^+ , моль л⁻¹: 1 - 0.06; 2 - 0.07; 3 - 0.10; 4 - 0.12; 5 - 0.50

Рис. 2. Залежності величин поглинання в координатах $\log_{10} A/(A_{max} - A)$ від логарифма рівноважної концентрації іонів натрію (а) і в координатах Бенеші - Гільдебранда (б).

Електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів золота (I) на першій ділянці поляризаційної кривої ($E \sim -0,80 - -0,82$ В) протікає через шар адсорбованих на поверхні золотого електрода сполук (Рис. 3). З ростом катодної поляризації відбувається десорбція деяких сполук і звільнення активних центрів на поверхні. На цих центрах відбувається процес відновлення комплексних частинок, який не ускладнений їх проникненням через шар адсорбованих з'єднань.

Поляризаційні вимірювання на золотом ОДЕ

Рис. 3. Поляризаційні криві відновлення тіосульфатних комплексів золота (I) на золотому обертовому дисковому електроді, які отримані в розчинах з різною концентрацією катіонів Na^+ , моль л^{-1} : 1 - 0.06; 2 - 0.07; 3 - 0.08; 4 - 0.10; 5 - 0.12; 6 - 0.50. $n = 2500$ об мин^{-1} . $v = 5$ мВ с^{-1} . На вставці (а) наведено ділянки поляризаційних кривих при потенціалах $E = -0.75 - -0.92$ В.

Величина константи стійкості K_{IPCT} , яка отримана з даних поляризаційних вимірювань, склала 41.4, $\log_{10} K = 1.62$ (іонна сила 0.10 - 0.12 моль л^{-1}). Ці значення близькі до величини K , визначених спектроскопічним методом. Гетерогенна електрохімічна реакція протікає за механізмом відновної електрохімічної десорбції.

FORMATION OF IPCT $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$ DURING ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF THE THIOSULFATE COMPLEX OF GOLD (I)

E.A. Stezeryanskii, A.O. Omelchuk

The study of the effect of the Na^+ concentration on the electrochemical reduction of gold(I) thiosulfate complexes showed that sodium cations are part of the electrochemically active species $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$. The absorption band in the differential UV spectrum with maximum at 260.7 nm indicates that $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$ is an ion-pair charge-transfer complex. The electron density in the complex shifts from the donor ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ anion) to the acceptor (Na^+ cation).

It has been found by voltammetric measurements on gold RDE that the $\frac{i}{\omega^{1/2}}$ values decrease linearly with increasing

current density i until reaching constant values. This indicates that electron transfer is preceded by a homogeneous chemical reaction of addition of the Na^+ cation to the $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ anion and the formation of the IPCT complex $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$. The stability constants of this complex, determined by UV spectroscopy ($45.2 \pm 0.6 \text{ L mol}^{-1}$) and voltammetry ($41.4 \pm 0.8 \text{ L mol}^{-1}$) are close together. Increasing the concentration of Na^+ cations in the solution shifts the chemical equilibria towards the formation of the IPCT complex $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$. The heterogeneous electron – transfer reaction on gold electrode surface proceeds by the reductive electrochemical desorption mechanism, with electron transfer apparently occurring without retardation. The rate – determining step of the process is the desorption of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anions or other adsorbed species from the active center.

Keywords: sodium aurothiosulfate(I), ion-pair charge-transfer complex (IPCT), electrochemical reduction, RDE.

показали, що величини $\frac{i}{\omega^{1/2}}$ лінійно зменшуються з

ростом щільності струму i до досягнення постійних значень (Рис. 4). Це свідчить, що переносу електрона передують гомогенна хімічна реакція приєднання катіонів Na^+ і утворення електрохімічно активного комплексу IPCT

Рис. 4. Залежності $\frac{i}{\omega^{1/2}} - i$, що отримані в розчинах з різними концентраціями катіонів Na^+ . Позначення концентрацій C_{Na^+} , як на рис. 3.

Лімітуючою стадією процесу є десорбція з активного центру адсорбованої частинки ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ або інших) і сорбція IPCT $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$. Збільшення вмісту катіонів Na^+ підвищує концентрацію IPCT $\{\text{Na}^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$ і прискорює перенос електрону.

ВПЛИВ ФЛУОРОВІСНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ PbO_2

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Показано, що добавки поверхнево-активних речовин (ПАР) і поліелектролітів (ПЕ) впливають на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду, не змінюючи за цього механізму процесу. В області низьких поляризацій лімітуючою є стадія перенесення другого електрона, а за високих - стадія доставки іонів плюмбуму до поверхні електрода. Зміна швидкості стадії перенесення заряду процесу осадження оксиду за адсорбції добавок ПАР і ПЕ на електроді обумовлена як зміною значення ψ' , так і проявом ефекту блокування адсорбованою речовиною. У разі коротколанцюгових перфлуороралкільних речовин і невисоких концентрацій поліелектролітів параметри ψ' і S будуть діяти в протилежних напрямках, а спостережуваний сумарний ефект прискорення або уповільнення процесу визначатиметься природою адсорбованих речовин. Для високих концентрацій флуоровмісного поліелектроліту Nafion® ефекти інгібування реакції за рахунок збільшення значення ψ' і блокування поверхні адсорбованою речовиною діють в одному напрямку, посилюючи один одного.

Вступ. Методи керованого синтезу нових матеріалів із заданими властивостями є одним із пріоритетних завдань сучасної електрохімії [1]. Електрохімічний синтез відкриває широкі можливості впливу на склад та властивості матеріалів шляхом зміни умов електролізу та складу електроліту. Оксиди Плюмбуму(IV) завдяки простоті їх електрохімічного синтезу, високій корозійній стійкості та відносно низькій вартості широко використовуються в електрокаталізі, гальваніці, свинцево-кислотних батареях, і т.д. Включення флуоровмісних сполук в металооксидну матрицю надає антистатичні, антиадгезивні, антикорозійні властивості, і в той же час матеріали зберігають властивості металоксиду: високу електропровідність, стійкість до механічного зношення та хорошу адгезію до основи.

Пер- та поліфлуороралкільні речовини - це синтетичні флуорорганічні хімічні сполуки, які мають кілька атомів Флуору, приєднаних до алкільного ланцюга. Вони містять принаймні один перфлуороралкільний фрагмент, C_nF_{2n} - [2].

В цій роботі ми вивчали закономірності електросинтезу плюмбум(IV) оксиду за наявності в електроліті осадження флуоровмісних ПАР із різною довжиною вуглецевого ланцюга та поліелектролітів.

Експериментальна частина. Кінетику електроосадження модифікованого плюмбум(IV) оксиду вивчали на Pt обертовому дисковому електроді (Pt-RDE, 0,19 cm^2) методом стаціонарної вольтамперометрії, хроноамперометрії. Для експериментів із ОДЕ використовували систему вольтамперометрії CBA-1BM. Потенційна швидкість сканування варіювалась в межах 1 - 100 мВ/с залежно від цілей експериментів. Перед кожним експериментом поверхню електрода обробляли свіжоприготованою сумішшю (1:1) концентрованих H_2SO_4 та H_2O_2 [3]. Така техніка попередньої обробки дозволяє стабілізувати поверхню електрода і визначає відтворюваність циклічних вольтамперограм у фоновому електроліті.

Вольтамперометричні вимірювання проводили в стандартній триелектродній комірці з контролем температури. Всі потенціали реєструвались відносно $Ag / AgCl / KCl$ (нас.). Електроосадження вивчали в 0,11M CH_3SO_3H + 0,01M $Pb(CH_3SO_3)_2$. Поверхнево-активну речовину додавали до електроліту для осадження у вигляді водних розчинів з концентрацією 0,0003M. Визначення виходу за струмом та парціального струму окиснення ($I_{Pb(II)}$) проводили за методом, детально описаним раніше [3].

Аналіз отриманих результатів. Кінетичні закономірності електроосадження PbO_2 задовільно описуються в рамках чотиристадійного механізму, застосовуваного до широкого спектра електролітів (як нітратних, так і метансульфонатних), включаючи ті, що містять добавки іонів, колоїдний TiO_2 та поліелектроліти [4,5]. Стан поверхні електрода, потенціал осадження, концентрація іонів плюмбуму та гідродинамічні умови суттєво визначають характер граничної стадії електроосадження плюмбум(IV) оксиду. Як правило, за низьких анодних поляризацій ($E < 1,6$ В) реакції будуть проходити з кінетичним контролем, тоді як за високих поляризацій доставка іонів Pb^{2+} до поверхні електрода буде стадією, що визначає швидкість. Було встановлено, що добавки ПАР і ПЕ різним чином впливають на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду, не змінюючи за цього механізму процесу.

В основі поверхневих ефектів лежить адсорбція добавок на поверхні електрода. В області низьких поляризацій в загальному вигляді вплив адсорбції на швидкість реакції може бути описано наступним рівнянням [6]:

$$\frac{i_{\theta}}{i_{\theta=0}} = (1 - \theta) \exp(-S\theta) \exp\left[-\frac{(z + \beta n)F\Delta\psi'(\theta)}{RT}\right]$$

Відповідно до наведеного рівняння, адсорбція на електроді метансульфонат- і фторид-іонів істотно впливає на швидкість стадії розряду-іонізації. Цей вплив зумовлений рядом чинників, які приводять до

зміни концентрації реагуючих частинок в поверхневому шарі та енергії активації електродного процесу. Оскільки величина Z завжди позитивна, то зменшення значення потенціалу в площині локалізації активованого комплексу ψ' приведе до збільшення швидкості стадії перенесення заряду, що і спостерігається на практиці в розчинах, що містять коротколанцюгові перфлуоралкільні ПАР та низькі концентрації полімеру Nafion[®]. За адсорбції поліелектроліта або аніонного ПАР на поверхні електрода значення ψ' може не тільки значно зменшитися, але навіть стати негативним за рахунок перезарядження подвійного електричного шару. На таку можливість вказує зміна електрокінетичного потенціалу PbO_2 з позитивного на негативний за додавання аніонних ПАР і ПЕ в електроліт.

Параметр інгібування S , що входить до рівняння відображає як електростатичну, так і хімічну взаємодію активованого комплексу з адсорбційним шаром, що приводить до збільшення енергії активації стадії перенесення заряду. Збільшення об'ємної концентрації добавки в електроліті приводить до зростання ступеня заповнення θ поверхні електрода, що викличе зменшення швидкості стадії перенесення заряду внаслідок блокування активних центрів на поверхні електрода. Оскільки процес утворення плумбум(IV) оксиду проходить спільно з реакцією виділення кисню, то для оцінки впливу поверхнево-активних речовин на процес виділення кисню були досліджені залежності виходу за струмом PbO_2 від потенціалу електроосадження (рис. 1).

У області низьких поляризацій (область I) вихід за струмом PbO_2 може залишатися практично незмінним, близьким до 100%. У цій області процес осадження контролюється кінетичними стадіями. Якщо добавка не інгібує осадження плумбум оксиду, то вихід за струмом близький до 100% і практично не залежить від густини струму. У другій області процес електроосадження оксиду відбувається за змішаного контролю. У III області вихід за струмом знижується за рахунок збільшення швидкості реакції виділення кисню за досягнення граничного струму електроосадження оксиду (дифузійний контроль). Під час осадження PbO_2 за наявності ПАР і ПЕ в електроліті утворюються композиційні покриття різного складу, що

відрізняються за електрокаталітичною активністю від немодифікованих покриттів.

Рис. 1. Залежність виходу за струмом електроосадження PbO_2 від потенціалу електроосадження з електроліту, що містить перта поліфлуоралкільні ПАР із коротким (1) та довгим (Nafion[®]) (2) вуглецевим ланцюгом.

Висновки. У разі аніонних ПАР і ПЕ параметри ψ' та S будуть діяти в протилежних напрямках, а спостережуваний ефект визначатиметься природою адсорбованих речовин. Так, для Nafion[®] в залежності від концентрації добавки проявляється як ефект прискорення за рахунок зниження ψ' , так і ефект уповільнення, обумовлений блокуванням поверхні адсорбованим полімером. У разі аніонних ПАР ефект блокування переважає, проте зменшення швидкості процесу не є значним, оскільки інгібування частково компенсується зниженням величини ψ' . Для великих концентрацій ПЕ параметри ψ' і S будуть діяти в одному напрямку (в бік пригнічення процесу). Цим і пояснюється істотне зниження швидкості процесу за наявності в електроліті високої концентрації добавки поліелектроліту.

Список літератури

1. Walsh, F.C. // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2019. – Vol. 97(1). – P. 28-42.
2. F.C. Buck, J. Franklin, U. Berger [et al.] // *Integr. Environ. Assess. Manage.* – 2011. – Vol. 7(4). – P. 513-541.
3. A. Velichenko, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2020. – Vol. 95(12). – P. 3085-3092.
4. A. Velichenko, T. Luk'yanenko, N. Nikolenko [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – Vol. 167(6). – Article № 063501.
5. Shmychkova, O. // *ECS Transactions.* – 2017. – Vol. 77(11). – P. 1617-1623.
6. *Электродные процессы в растворах органических соединений* / [Дамаскин Б. Б., Некрасов Л. Н., Петрий О. А. и др.]; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 312 с.

INFLUENCE OF FLUORINE-CONTAINING SURFACTANTS AND POLYELECTROLYTES ON THE REGULARITIES OF PbO_2 ELECTRODEPOSITION

O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, V. Knysh, A. Velichenko

It has been shown that surfactants and polyelectrolytes affect the kinetics of lead dioxide electrodeposition, without changing the mechanism of the process. The transfer of the second electron is the limiting stage in the low polarizations area; and it is the stage of lead ions delivery to the electrode surface in high polarizations area. The change in the rate of the charge transfer stage of the oxide deposition during the adsorption of surfactant and polyelectrolytes on the electrode is due to both the change in the value of ψ' and the blocking effect of the adsorbed substance. In the case of short-chain perfluoroalkyls and low concentrations of polyelectrolytes, the parameters ψ' and S will act in opposite directions, and the observed total effect of process acceleration or inhibition will be determined by the nature of the adsorbed substances. The effects of inhibition by increasing the value of ψ' and blocking the surface by adsorbed substance act in one direction, amplifying each other in the case of high concentrations of fluorine-containing polyelectrolyte Nafion[®].

Keywords: lead dioxide, methanesulfonate electrolyte; surfactant; electrodeposition, fluoroalkyl compounds; Nafion[®].

В.Л. Чергинець¹, Т.П.Реброва¹, О.Ю. Гринна¹, О.Л. Ребров¹, Т.В. Пономаренко¹, Н.В. Реброва¹, О.І. Юрченко²

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОННИХ РОЗТОПІВ СИСТЕМИ CsBr-LiBr-YBr₃ ПРИ 973 К

¹Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

²Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Потенціометричне дослідження кислотних властивостей розтопів $(1-x)\text{CsBr}+x\text{LiBr}$ ($x = 0\div 0,33$) та $(1-x)[2\text{CsBr-LiBr}]+x\text{YBr}_3$ ($x = 0\div 0,011$) при 973 К було проведено з використанням оксигенового електроду $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$. Збільшення вмісту LiBr у розплавах $(1-x)\text{CsBr}+x\text{LiBr}$ посилює їх кислотні властивості до $pI_L = 3,62$ при $x = 0,33$. У розтопах $(1-x)[2\text{CsBr-LiBr}]+x\text{YBr}_3$ зростання x також веде до посилення кислотності ($pI_L = 4,74$ при $x = 0,011$). Встановлено склади оксокомплексів, що утворюються у розтопах, та верхню межу основності розтопу 2CsBr-LiBr ($pO = 1,91$).

Розтопи систем CsX-LiX-YX_3 ($X = \text{Cl, Br}$) застосовуються для вирощування сцинтиляційних монокристалів-детекторів нейтронів загального складу $\text{Cs}_2\text{LiYX}_6:\text{Ce}^{3+}$ [1].

При одержанні шихти для вирощування таких кристалів розчинним методом подальше зневоднення і плавлення суміші супроводжується забрудненням оксигенвмісними домішками, які спричиняють погіршення функціональних властивостей монокристалів. Видалення оксигенвмісних домішок з таких розтопів (розкислення) є досить важким процесом, до того ж інформації щодо спорідненості компонентів розтопів до оксид-іонів, яка є важливою для вибору шляху передрозтової обробки таких розтопів [3, 4], в літературі практично немає. Це обумовлює необхідність проведення досліджень фізико-хімічних властивостей розтопів систем CsX-LiX-YX_3 ($X = \text{Cl, Br}$).

Метою даної роботи було дослідження залежності оксокислотних властивостей розтопів системи CsBr-LiBr-YBr_3 від вмісту катіонів Li^+ та Y^{3+} потенціометричним методом з використанням мембранного оксигенового електроду $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ ($\text{YSZ} — 0,9 \text{ ZrO}_2 + 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$). Схему потенціометричного кола наведено нижче:

Попередньо коло градуювали додаванням донора оксид-іонів ($\text{KOH} = \frac{1}{2} \text{O}^{2-}$), залежність ЕРС (E , В) кола (1) від pO ($pO = -\lg a_{\text{O}^{2-}}$) виражається наступним рівнянням:

$$E = 0,023(\pm 0,02) + 0,091(\pm 0,008) \cdot pO. \quad (2)$$

Градування розтопу 2CsBr-LiBr за допомогою KOH дозволило встановити максимально можливу концентрацію оксид-іонів ($0,0123 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $pO = 1,91$), що відповідає насиченню розтопу відносно Li_2O . Добуток розчинності Li_2O дорівнює $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^3 \cdot \text{кг}^{-3}$ або $2,3 \cdot 10^{-4}$ в молярних частках. Останнє значення є нижчим, ніж у розтопі 2CsCl-LiCl при 973 К ($4,5 \cdot 10^{-4}$) [5], що може бути пояснене

слабшими кислотними властивостями бромідних розтопів у порівнянні з хлоридними [6].

Дослідження кислотних властивостей системи CsBr-LiBr-YBr_3 проводились шляхом додавання до розтопу CsBr з відомим вмістом O^{2-} ($E = 0,185 \text{ В}$) послідовно LiBr до співвідношення $\text{CsBr:LiBr} = 2:1$, а потім YBr_3 до молярної частки YBr_3 у розтопі $x = 0,011$. Після додавання кожної наважки визначали рівноважну ЕРС (E^*) кола (1) і концентрацію оксид-іонів у розтопі за рівнянням (2).

Розрахунки індексу оксоосновності pI_L проводили за рівнянням:

$$pI_L = (E^* - 0,185) / 0,091. \quad (3)$$

Залежність індексів оксоосновності розтопів $(1-x)\text{CsBr-xLiBr}$ ($x = 0\div 0,33$) та $(1-x)[2\text{CsBr-LiBr}]+x\text{YBr}_3$ ($x = 0\div 0,011$) від логарифму молярної частки найбільш кислотного катіону (x) наведено на рис. 1.

Рис. 1. Залежність індексів оксоосновності pI_L від логарифму молярної частки найбільш кислотного катіону $-\lg x_i$ при 973 К у розтопах: 1 — $\text{CsBr}+\text{LiBr}$, $i = \text{Li}^+$; 2 — $2\text{CsBr-LiBr}+\text{YBr}_3$, $i = \text{Y}^{3+}$.

Значення pI_L для розтопу складу 2CsBr-LiBr дорівнює 3,62, що менше, ніж для хлоридного аналога 2CsCl-LiCl — 4,1 [5], що також свідчить про послаблення кислотних властивостей галогенідних розтопів при заміні аніону у послідовності $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$.

Дослідження системи $[2\text{CsBr-LiBr}]+\text{YBr}_3$ (рис.1, залежність 2) показало, що збільшення вмісту найбільш кислотного катіону розтопу Y^{3+} від $x = 5,48 \cdot 10^{-3}$ до $x = 1,11 \cdot 10^{-2}$ веде до зростання значень pI_L від 4,59 до 4,74, що узгоджується з поведінкою хлоридних розтопів аналогічного складу [5].

За одержаними експериментальними даними розраховано константи утворення оксокомплексів « $\text{Li}^+-\text{O}^{2-}$ » та « $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$ » на фоні розтопів CsBr та CsBr-LiBr у молярних частках. Константи утворення комплексів LiO^- та Li_2O дорівнюють $1,3(\pm 1) \cdot 10^4$ та $6,1(\pm 1) \cdot 10^4$, відповідно. У хлоридному розтопі значення константи утворення першого комплексу є статистично незначимим, а для другого $K_{\text{Li},2} = 7,5(\pm 0,2) \cdot 10^4$ [5]. Це також показує, що кислотні властивості хлоридних розтопів є сильнішими ніж кислотні властивості бромідних розтопів при однаковому катіонному складі. До аналогічного висновку веде зіставлення констант утворення комплексу YO^+ на фоні бромідного ($2,4 \cdot 10^2$) і хлоридного ($3,1 \cdot 10^2$) розтопів складу 2CsX-LiX .

Таким чином, поведінка розтопів системи CsBr-LiBr-YBr₃ як середовищ для перебігу кислотно-основних процесів за Луксом — Флудом є

практично такою ж, як і розтопів системи CsCl-LiCl-YCl₃, але бромідні системи при однаковому катіонному складі характеризуються слабшими кислотними властивостями.

Список літератури

1. Bessiere A., Dorenbos P., Van Eijk C.W.E., et al. New thermal neutron scintillators: $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{LiYBr}_6:\text{Ce}^{3+}$. *IEEE Trans Nucl Sci.* 2004; 51: 2970–2972.
 2. Glodo J., Higgins W.A., Van Loef E.V.D., et al. Scintillation properties of 1 inch $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ crystals. *IEEE Trans Nucl Sci.* 2008; 55:1206–1209.
 3. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Chemistry of deoxidization processes in molten ionic halides. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing; 2014.
 4. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova T.P. Oxobasicity index as a measure of acidic properties of ionic melts: definition and methods of acidity estimation. *Molten salts forum.* 2000; 7:163–166.
 5. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., et al. On the formation of oxide species in melts of CsCl-LiCl-YCl₃ system. *Functional Materials.* 2011; 18:84–88.
- Cherginets V.L., Rebrova T.P., Naumenko V.A. Oxoacidity scale in molten ionic chlorides and bromides. *Fluid Phase Equilib.* 2015; 401:77–81

POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF OXOACIDIC PROPERTIES OF CsBr-LiBr-YBr₃ MELTS AT 973 K

Cherginets V.L., Rebrova T.P., Grippa A.Yu., Rebrov A.L., Ponomarenko T.V., Rebrova N.V., Yurchenko O.I.

The investigation of oxoacidic properties of $(1-x)\text{CsBr}+x\text{LiBr}$ ($x = 0 \div 0.33$) and $(1-x)[2\text{CsBr-LiBr}]+x\text{YBr}_3$ ($x = 0 \div 0.011$) melts at 973 K was performed by potentiometric method with the use of $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ membrane oxygen electrode. The oxobasicity indices, pI_L were determined. The increase of LiBr content in $(1-x)\text{CsBr}+x\text{LiBr}$ melts results in the strengthening of their acidic properties ($pI_L = 3.62$ at $x = 0.33$). The increase of x in $(1-x)[2\text{CsBr-LiBr}]+x\text{YBr}_3$ melts also leads to the strengthening their acidity ($pI_L = 4.74$ at $x = 0,011$). The formation constants of the oxocomplexes formed in the melts were determined. The upper limit of basicity of 2CsBr-LiBr melt corresponds to $pO = 1.91$.

Keywords: potentiometry, membrane oxygen electrode, bromide melts, oxoacidity.

ОСОБЛИВОСТІ АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ В НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНАХ NaCl

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Дослідження кінетичних закономірностей синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl дозволили провести кореляцію між селективністю за відношенням до утворення NaClO та NaClO₃, і перенапруженням реакції виділення кисню в фонових розчинах. Залежність виходу за струмом NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації реакції виділення кисню (РВК) в фонових розчинах має вулканоподібний характер. Одержані кореляції виконуються як для оксидних, так і для металевих електрокаталізаторів і вказують на те, що процеси окислення Cl⁻ і утворення O₂ перебігають через однакові стадії та є пов'язаними.

Вступ

Особливістю розчинів натрію гіпохлориту (НГХ) є наявність, як мінімум, в якості домішки хлоратів, які утворюються як в процесі синтезу НГХ, так і накопичуються при зберіганні розчинів. Часто навіть у свіжо синтезованих електрохімічним шляхом розчинах вміст хлоратів може бути порівняним з концентрацією НГХ. Наявність високих концентрацій хлоратів обумовлена, в першу чергу, застосуванням анодів з низькою селективністю до цільового продукту та неоптимальними умовами проведення електросинтезу. Забруднення розчинів НГХ хлоратами істотно обмежує область їх застосування, особливо в медицині і ветеринарії.

В роботі досліджено процеси, що перебігають при високих анодних потенціалах за участю хемосорбованих хлор і оксигеновмісних частинок, та встановлено взаємозв'язок між складом, властивостями анодного матеріалу і його електрокаталітичною активністю і селективністю по відношенню до синтезу ClO⁻ та ClO₃⁻.

Експериментальна частина

Поляризаційні вимірювання проводили за допомогою потенціоста-гальваностата МТехPGP-550М в трьохелектродній термостатованій комірці.

Концентрацію NaClO і NaClO₃ в одержуваних розчинах визначали методом йодометричного титрування [1]. Вміст легуючої добавки в поверхні електрокаталізатора, розрахований з XPS спектрів, наведено в тексті в ат.% в дужках після символу відповідного елемента, наприклад, Ti/SnO₂-Pd(12)-Pt(8)

Аналіз отриманих результатів

На рис. 1 наведені поляризаційні залежності, які отримані на покриттях Ti/SnO₂, що модифіковані платиною, паладієм та рутенієм. Як впливає із аналізу взаємного розташування вольтамперограм, по впливу на перенапругу РВК, модифікуючі елементи в покритті на основі SnO₂ можна розташувати в ряд Ru-Pd-Pt. В порівнянні з металевою платиною перенапруга РВК на Ti/SnO₂-Ru(16) аноді менша на 650 мВ, а на електроді, модифікованому тільки платиною Ti/SnO₂-Pt(2,5), –

на 250 мВ. Модифікуючи покриття одночасно декількома металами і варіюючи їх вміст, можна отримати анод із заданою електрокаталітичною активністю за відношенням до реакції виділення кисню в діапазоні від 1,20 до 1,60 В при 20 мА/см² (рис. 1). Поляризаційні криві мають тафелевий нахил близький до 120 мВ, що вказує на уповільнене перенесення першого електрона при утворенні адсорбованих оксигеновмісних частинок типу OH_{ads}.

Рис. 1. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні залежності в 0,5М NaClO₄ (рН 8,4) на анодах:

1 – Ti/SnO₂-Ru(16); 2 – Ti/SnO₂-Pt(18)-Ru(14); 3 – Ti/SnO₂-Ru(4)-Pt(9); 4 – Ti/SnO₂-Pd(19,5); 5 – Ti/SnO₂-Pd(12)-Pt(8); 6 – Ti/SnO₂-Pd(4)-Pt(7); 7 – Ti/SnO₂-Pt(19); 8 – Ti/SnO₂-Pt(2,5)

Введення в фоновий розчин додатково 0,5 М NaCl (рН 8,4) суттєво впливає на розташування поляризаційних кривих і призводить до зменшення поляризації електродів, яка для електродів з сумарним вмістом модифікуючих елементів більшим за 5 ат.% при густині струму 10-30 мА/см² знаходиться в області потенціалів 1,15-1,20 В. Поляризації для всіх Pt-Pd-вмісних анодів знаходяться в інтервалі меншому за 12 мВ. Мінімальне значення спостерігається для анодів, що модифіковані тільки рутенієм і паладієм. Додаткове введення платини не суттєво збільшує поляризацію електродів. В присутності 0,5М NaCl всі поляризаційні криві в напів-логарифмічних координатах лінійні мають тафелевий нахил 50-60 мВ.

Аналіз експериментальних даних дозволив встановити кореляційну залежність, яка пов'язує перенапругу виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю електродів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту і хлорату. Залежність виходу за струмом NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації РВК в фонових розчинах має вулканоподібний характер (рис. 2). Екстремальні значення $\text{BC}(\text{NaClO}) > 90\%$ та $\text{BC}(\text{NaClO}_3) \leq 1\%$ спостерігаються на анодах, на яких у $1,0 \text{ M HClO}_4$ виділення кисню при 20 mA/cm^2 реалізується при потенціалах $1,50\text{--}1,58 \text{ В}$.

Рис. 2. Кореляційна залежність виходів за струмом NaClO та NaClO_3 на $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}(19,5)$ анодах, які модифіковано Ru , Pd , Pt , під час електролізу $0,15 \text{ M NaCl}$ від потенціалу РВК в $1,0 \text{ M HClO}_4$ при $j=20 \text{ mA/cm}^2$

Таким чином, оптимальними електрокаталізаторами для синтезу натрію гіпохлориту є аноди на основі SnO_2 , одночасно модифіковані паладієм (5-15 ат.%) і платиною (5-10 ат.%).

На рис. 3 наведено XPS $\text{O}1s$ (532 eV) спектр поверхні анода $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}(19,5)$, модифікованого тільки паладієм. Пік $\text{O}1s$ розщеплюється на два максимуми 530,4 і 534,2 eV. Перший пік відповідає оксигену оксиду паладію PdO , а також гідроксид-іонам, які компенсують надлишковий заряд катіонних вакансій. На цей пік також можуть нашаровуватися рефлекси кисню в оксидах титану і олова. Енергія зв'язку другого піка характерна для атома кисню в молекулі води і в адсорбованих OH^- групах [2]. Слід зазначити, що тільки при модифікуванні паладієм спостерігається пік кисню при таких високих енергіях зв'язку, а його величина пропорційна вмісту Pd в покритті. Таким чином, оксиди паладію

основними центрами адсорбції води, а їх наявність сприяє гідроксилюванню поверхні анода. Швидше за все, саме ця властивість сполук паладію забезпечує його високу електрокаталітичну активність в реакції утворення гіпохлориту, де беруть участь лабільні оксигенвмісні частинки.

Рис. 3. XPS спектр поверхні анода $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}(19,5)$

Методом рентгенівської дифракції (XRD) показано, що в покритті присутня фаза SnO_2 , металева платина та оксид паладію PdO .

Висновки

Встановлено, що залежність виходу за струмом NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації реакції виділення кисню в фонових розчинах має вулканоподібний характер. При цьому $\text{BC}(\text{NaClO}) > 90\%$ та $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 1\%$ реалізується на анодах, на яких у $1,0 \text{ M HClO}_4$ виділення кисню при 20 mA/cm^2 реалізується при потенціалах $1,49\text{--}1,66 \text{ В}$.

Таким чином, електрокаталітична активність електродів за відношенням до анодних процесів в низькоконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисленні Cl^- лабільних оксигенвмісних частинок збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоратів та хлоритів.

Список літератури

1. D.V. Girenko, A.A. Gyrenko, N.V. Nikolenko Potentiometric Determination of Chlorate Impurities in Hypochlorite Solutions // International Journal of Analytical Chemistry. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 2360420. – 7 p. <https://doi.org/10.1155/2019/2360420>.
2. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed; Eden Prairie: Minnesota, USA, 1995; 418 p.

FEATURES OF ANODE PROCESSES ON OXIDE CATALYSTS IN LOW CONCENTRATED NaCl SOLUTIONS

D.V. Girenko

Studies of the kinetic regularities of synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions allowed to establish the correlation between selectivity for the formation of NaClO and NaClO_3 , and the activity of the electrocatalyst to the reaction of oxygen evolution in bulk solutions. The obtained correlations are for both oxide and metal electrocatalysts and indicate that the oxidation processes of Cl^- and the formation of O_2 go through the same stages and are related. The found correlations are volcano-curve, which indicates participation of oxygen-containing particles in the formation of HClO or ClO^- , the presence of which on the surface causes the OER to flow in a certain region of potentials.

Key words: sodium hypochlorite, electrocatalysis, anodic processes, electrosynthesis.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ PbO_2 З СУСПЕНЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”

Використання суспензійних електролітів дозволяє одержувати композиційні матеріали, які являють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Склад композиційного матеріалу залежить від умов отримання і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази. Були розроблені агрегативно стійкі суспензійні електроліти із середнім розміром часточок дисперсної фази близько 14 нм. Використання електролітів даного типу дозволяє одержувати композити PbO_2 - TiO_2 стабільного складу товщиною до 2 мм.

Вступ

Плюмбум(IV) оксид, завдяки простоті його електрохімічного отримання, високій корозійній стійкості, низькій вартості і високій каталітичній активності, широко використовується в якості анодного матеріалу. Однією з головних переваг PbO_2 є можливість утворення на його основі композитів різного складу, що дозволяє змінювати фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність матеріалів в широкому діапазоні, а також уникати механічних проблем при створенні складених малозношуваних анодів на металевій підкладці. Можливість спрямованого електрохімічного синтезу композитних матеріалів [1] на основі плюмбум(IV) оксиду з суспензійних електролітів, що містять оксиди вентильного металу в якості частинок дисперсної фази, багато в чому буде визначатися розвитком уявлень про основні закономірності процесів електроосадження, встановленням взаємозв'язку між умовами отримання, складом, фізико-хімічними і електрохімічними властивостями композитів.

Експериментальна частина

Вивчено закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду в нітратних та метансульфонатних електролітах, що містили частинки TiO_2 в якості дисперсної фази. Колоїдний розчин діоксиду титану готували наступним чином: $Ti(IV)$ -ізопропілат додавали краплями в 0,1 М розчині азотної або метансульфової кислот при перемішуванні ($T 80^\circ C$). Після гідролізу розігрітий розчин інтенсивно перемішували протягом 8 годин для повного руйнування агломератів. Середній розмір частинок дисперсної фази в отриманому розчині становив 3-5 нм. В отриманий колоїдний розчин TiO_2 вводили відповідну кількість нітрату або метансульфонату плюмбуму для отримання електроліту осаження необхідного складу.

Аналіз отриманих результатів

Встановлено, що частинки дисперсної фази в суспензійному електроліті осаження заряджені

позитивно і при наявності іонів Pb^{2+} схильні до агрегації за рахунок специфічної адсорбції останніх на оксидах вентильних металів.

Показано, що нанорозмірні частинки діоксиду титану збільшують швидкість осаження (рис. 1), утворюючи додаткові реакційні центри за рахунок адсорбції іонів Pb^{2+} і оксигенвмісних частинок. При значному збільшенні розмірів частинок дисперсної фази електрохімічне утворення PbO_2 пригнічується частковим екрануванням поверхні електрода оксидом вентильного металу з низькою електропровідністю. Запропонована кінетична схема, яка дозволяє задовільно описати одержані експериментальні результати з електроосадження плюмбум(IV) оксиду з нітратних і метансульфонатних суспензійних електролітів і пояснити збільшення швидкості процесу в присутності часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності, наприклад, титан(IV) оксиду або інших оксидів вентильних металів.

При осаженні покриттів з суспензійних електролітів, що містять частинки TiO_2 як дисперсну фазу, утворюються композиційні матеріали. Часточки дисперсної фази транспортуються до поверхні електрода як за рахунок дифузії (у результаті виникнення градієнта часткової концентрації в суспензійному розчині через збіднення приелектродної зони частками, що включаються в зростаюче покриття), так і міграції (при наявності аніонних ПАР в розчині або використанні метансульфонатних електролітів). Склад композиційного матеріалу залежить від режимів електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осаження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів (рис. 2).

Рис. 1. Циклічні вольтамперограми на Pt електроді в розчинах: 1) 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2) 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 5,0 г/дм³ $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$; $V=100$ мВ/с; при потенціалах циклування від 0 до 1,6 В

Рис. 2. Кількість TiO_2 у композиційному покритті залежно від анодної густини струму, що отримано з електролітів: 1) 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 + 5,0 г/дм³ $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$; 2) 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 5,0 г/дм³ $\text{TiO}_{2(\text{кол.})}$

Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази. При цьому максимальний інтерес представляють суспензійні метансульфонатні електроліти, що мають агрегативну стійкість. Їх використання дозволить одержувати композити стабільного складу, який можна змінювати в широких межах.

Показано, що включення частинок дисперсної фази в PbO_2 призводить до значних змін морфології і кристалографічних орієнтацій (з'являються нові грані). Включення TiO_2 в покриття з подальшим їх заростанням плюмбум(IV) оксидом зменшує розмір кристалів PbO_2 і перешкоджає утворенню полікристалічних блоків. Утворюваний композиційний матеріал - це матриця PbO_2 з субмікронними і нанорозмірними кристалами, в яку вбудовані частинки дисперсної фази.

Показано, що електрокаталітична активність композиційних матеріалів плюмбум(IV) оксид - оксид вентильного металу (TiO_2) залежить від

характеру і вмісту останніх в композиті. Використання матеріалів $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ дозволяє збільшити швидкість електрохімічного окиснення метил-третбутилового ефіру до 2-х разів з можливістю подальшої інтенсифікації процесу за рахунок використання УФ-випромінювання.

Висновки

Виконані дослідження дозволили запропонувати нові композиційні матеріали $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ різних складів, які можуть бути рекомендовані як електро- і фотоелектрокаталізатори зі збільшеним ресурсом роботи в 2-4 рази для різних електрохімічних процесів, включаючи електрохімічне руйнування токсичних органічних речовин та інші процеси, де потрібні аноди з високою перенапругою виділення кисню.

Список літератури

1. Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 3397–3402.

ELECTRODEPOSITION OF COMPOSITE ON BASIS OF PbO_2 FROM SUSPENSION ELECTROLYTES

T.V. Luk'yanenko, V.A. Knysh, A.B. Velichenko

The use of suspension electrolytes allows to get composition materials that show a soba a matrix from a lead oxide filled with parts of dispersible phase. Composition of composition material depends on the terms of receipt and colloid-chemical properties of suspension electrolytes. Varying the modes of electrolysis and composition of electrolyte it is possible to get composition materials that contain to the 27% particles of dispersible phase. Were worked out aggregative proof suspension electrolytes with the middle size of particles of dispersible phase of about 14 nm. The use of electrolytes of this type allows to get the compos of PbO_2 - TiO_2 of stable composition in thick a to 2 mm.

Key words: electrodeposition, composition materials, lead oxide, dispersible phase, colloid-chemical properties of suspension electrolytes.

М.В. Мороз^{1, 2}, О.В. Решетняк², П.Ю. Демченко², М.В. Прохоренко³, О.Б. Перевізник², Б.П. Рудик¹, Л.В. Соляк¹, С.В. Прохоренко³

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СИСТЕМИ Ag–Co–Sn–S, ОТРИМАНИХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ СИНТЕЗОМ

¹Національний університет водного господарства та природокористування

²Львівський національний університет імені Івана Франка

³Національний університет “Львівська політехніка”

В дослідженнях використовували електрохімічні комірки (ЕХК) структури $(-) C | Ag | SE | R(Ag^+) || PE | C (+)$, де C – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод, SE – твердий електроліт, PE – позитивний (правий) електрод, $R(Ag^+)$ – область дифузії іонів Ag^+ з негативного електроду в PE . Як PE використовували метастабільні, добре перемішані дрібнодисперсні суміші бінарних сполук Ag_2S , CoS_2 , Co_3S_4 , Co_9S_8 , SnS_2 , Sn_2S_3 та SnS , взятих у співвідношеннях, що відповідають різним ділянкам області SnS – SnS_2 – CoS_2 – CoS – Ag_2S (I). Низькотемпературний ($T < 600$ K) електрохімічний синтез рівноважних наборів фаз, що містять сполуки CoS , $AgCoS_2$, Ag_2CoS_2 , Ag_2CoSnS_4 та $Ag_2CoSn_3S_8$ здійснено в області $R(Ag^+)$. Встановлено поділ (I) за участі сполук на дво-, три- та чотирифазні ділянки. Температурні залежності електрохімічних сил ЕХК з PE встановлених ділянок використані для розрахунку основних термодинамічних функцій (енергії Гіббса, ентальпії та ентропії) бінарної, тернарних та тетрарних сполук системи Ag – Co – Sn – S .

В системах Ag – B – Sn – S ($B=Mn, Fe, Co, Ni$) встановлено формування сполук $Ag_2BSn_3S_8$ [1]. За умови $B = Mn, Fe$ вакуумним синтезом отримано сполуки Ag_2BSnS_4 [2,3]. Рівноважний фазовий склад системи Ag – Fe – Sn – S в околі двох тетрарних сполук при $T < 600$ K, а також термодинамічні властивості три- та чотириелементних залізовмісних фаз описано в [3,4]. Відомості про формування проміжних сполук в трифазній ділянці системи Ag – Co – S у фаховій літературі відсутні.

В даній роботі наводяться результати експериментальних досліджень методом ЕРС формульного складу сполук рівноважного T -х простору системи Ag – Co – Sn – S в частині SnS – SnS_2 – CoS_2 – CoS – Ag_2S (I) при $T < 600$ K та розрахунки їх термодинамічних властивостей. Рівноважний фазовий склад (I) встановлено за методикою низькотемпературного електрохімічного синтезу фаз описаною в [5] і наведено на рис. 1.

Рис. 1. Фазові рівноваги системи Ag – Co – Sn – S в інтервалі 300–600 K

Просторове положення дво-, три- та чотирифазних ділянок (I) відносно точки срібла використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціалізначаючих реакцій:

Реакції (1)–(6) здійснені в електрохімічних комірках (ЕХК) типу (А):

де C – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод, SE – твердий електроліт, PE – позитивний (правий) електрод, $R(Ag^+)$ – область дифузії іонів Ag^+ з лівого електроду в PE . Як SE використовували скло Ag_2GeS_3 .

На етапі виготовлення ЕХК PE – фазово нерівноважні, дрібнодисперсні, добре перемішані суміші бінарних сполук Ag_2S , CoS_2 , Co_3S_4 , Co_9S_8 , SnS_2 , Sn_2S_3 та SnS , співвідношення яких встановлено за реакціями (1)–(6). Розпад метастабільної сукупності бінарних сполук та синтез рівноважного набору фаз здійснено в ділянці PE ЕХК, що контактує з SE , тобто в області $R(Ag^+)$. Іони срібла, що змістилися з лівого до правого електроду згідно термодинамічних вимог, виконують роль центрів зародження рівноважних сполук. При 580 K тривалість синтезу не перевищує 72 год.

Рівновагу в ЕХК уважали досягнутою, коли значення ЕРС були постійними або їхні зміни ($\leq 0,2$ мВ) осцилювали навколо середнього значення впродовж декількох годин. За постійної температури відмінності у значеннях ЕРС, отриманих під час нагріву та охолодження, не

перевищували 0,5 %. Порошкоподібні компоненти ЕХК запресовували під тиском $P = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$ Па в отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Значення ЕРС комірок вимірювали цифровим вольтметром У7–9 з вхідним опором $>10^{12}$ Ом. Зібрану ЕХК разом з алюмінієвим екраном поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу. Вимірювання ЕРС виконували в потоці сухого аргону чистотою 99,9 мас.% зі швидкістю $1 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Потік газу спрямовували від негативного до позитивного електродів ЕХК.

За температурними залежностями ЕРС ЕХК типу (А) вперше розраховано термодинамічні функції низки сполук. Стандартні значення енергій Гіббса (в кДж·моль⁻¹) утворення сполук становлять:

$$\Delta_f G_{\text{CoS}}^\circ = -(92,0 \pm 1,5), \quad \text{рівняння (6);}$$

$$\Delta_f G_{\text{CoS}}^\circ = -(91,2 \pm 1,5), \quad \text{рівняння (5);}$$

$$\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{CoSn}_3\text{S}_8}^\circ = -(615,1 \pm 5,5), \quad \text{рівняння (3);}$$

$$\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{CoSnS}_4}^\circ = -(321,8 \pm 3,5), \quad \text{рівняння (4);}$$

$$\Delta_f G_{\text{AgCoS}_2}^\circ = -(157,6 \pm 1,3), \quad \text{рівняння (1);}$$

$$\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{CoS}_2}^\circ = -(168,5 \pm 1,6), \quad \text{рівняння (2).}$$

Співпадіння значень $\Delta_f G_{\text{CoS}}^\circ$ в межуючих фазових областях вказує на метастабільний, за кінетичними причинами, стан сплавів системи Co–S в частині Co_9S_8 – Co_3S_4 [6], достовірність наведених значень

термодинамічних функцій сполук та правильність триангуляції концентраційного простору за їхньої участі.

Список літератури

1. Padiou J. Sur une nouvelle famille de composés quaternaires $\text{MM}'_{0,5}\text{Sn}_{1,5}\text{S}_4$ ($M=\text{Cu, Ag}$; $M'=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) de type spinelle: caractérisation par spectroscopie Mossbauer de ^{119}Sn et propriétés magnétiques / J. Padiou, J.C. Jumas, M. Ribes // *Rev. Chim. Miner.* – 1981. – Vol. 18. – P. 33–42.
2. Friedrich D. Synthesis and Characterization of $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$, a New Diamond-like Semiconductor / D. Friedrich, S. Greil, T. Block, L. Heletta, R. Pöttgen, A. Pfizner // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2018. – Vol. 644. – P. 1707–1714.
3. Мороз М.В. Термодинамічні властивості срібловмісних сполук системи Ag–Fe–Sn–S, отриманих низькотемпературним твердофазним синтезом / М.В. Мороз, О.В. Решетняк, П.Ю. Демченко, М.В. Прохоренко, Л.В. Соляк, Б.П. Рудик, О.Б. Перевізник, С.В. Прохоренко // *УХЖ.* – 2020. – Т. 86. – С. 34–50.
4. Moroz M. Phase Equilibria and Thermodynamics of Selected Compounds in the Ag–Fe–Sn–S System / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // *J. Electron. Mater.* – 2018. – Vol. 47. – P. 5433–5442.
5. Moroz M. Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // *Thermochim. Acta.* – 2021. – Vol. 698. – P. 178862(1–7).
6. Masset P.J. Thermal activated (“thermal”) battery technology / P.J. Masset, R.A. Guidotti // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 178. – P. 456–466.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COMPOUNDS OF THE Ag–Co–Sn–S SYSTEM OBTAINED BY LOW-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS

M.V. Moroz, O.V. Reshetnyak, P.Yu. Demchenko, M.V. Prokhorenko, O.B. Pereviznyk, B.P. Rudyk, L.V. Soliak, S.V. Prokhorenko

The existence of the binary, ternaries, and quaternaries compounds in the equilibrium concentration space of the Ag–Co–Sn–S system was established by the electromotive force (EMF) method. Investigations were performed in the electrochemical cells (ECCs) of the type $(-) \text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | \text{R}(\text{Ag}^+) | \text{PE} | \text{C} (+)$, where C is the inert electrode (graphite), Ag is the negative (left) electrode, SE is the solid electrolyte, PE is the positive (right) electrode, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ is the region of Ag^+ diffusion into PE. Ag_2GeS_3 glass was used as the solid-state electrolyte with purely Ag^+ ionic conductivity. PE of ECCs are metastable, well-mixed mixtures of Ag_2S , CoS_2 , Co_3S_4 , Co_9S_8 , SnS_2 , Sn_2S_3 and SnS compounds, taken in ratios corresponding to different sections of SnS – SnS_2 – CoS_2 – CoS – Ag_2S (I) region. The low-temperature ($T < 600$ K) electrochemical synthesis of equilibrium set of phases containing CoS , AgCoS_2 , Ag_2CoS_2 , $\text{Ag}_2\text{CoSnS}_4$, and $\text{Ag}_2\text{CoSn}_3\text{S}_8$ compounds in the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region is carried out. Separation of (I) with the participation of these compounds into two-, three- and four-phase sections was established. The measured EMF vs temperature values of ECCs were used to calculate the standard thermodynamic functions (Gibbs energy, enthalpy, and entropy) of compounds of the Ag–Co–Sn–S system.

Key words: electrochemical synthesis, thermodynamic properties, phase equilibria, EMF method, Gibbs energy.

V.L. Kovalenko^{1,2}, V.A. Kotok^{1,2}, A.S. Sykchin², B.A. Ananchenko², A.A. Burkov², S. Deabate⁴, A. Mehdi⁵, F. Henn³, J.-L. Bantignies³

INFLUENCE OF CRYSTALLINITY ON β -Ni(OH)₂ ELECTROCHEMICAL PROPERTIES IN THE ALKALINE SECONDARY CELLS AND HYBRID SUPERCAPACITORS

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine;*

²*Vyatka State University, Russian Federation;*

³*Equipe Nanomatériaux et Spectroscopie, Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier, France*

⁴*Institut Européen des Membranes, Montpellier, France*

⁵*Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Université de Montpellier, Montpellier, France*

Investigation of influencing of β -Ni(OH)₂ crystallinity on electrochemical properties for alkaline accumulator and supercapacitor application has been carried out. It was made comparative study of ultracrystalline sample, obtained by decomposition, samples, obtained by two-step high temperature synthesis, and commercial sample. It was detected low electrochemical effectiveness ultracrystalline β -Ni(OH)₂ in accumulator mode, and high specific capacity and stability in supercapacitor mode.

Alkaline Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Zn and Ni-MeH secondary cell are widely used in the different area: as the starter batteries, as the primary or secondary power sources for different vehicles (electrocar, electric locomotive, railway carriages, etc.) and systems of alternative energy, etc. Supercapacitors are modern electrochemical power sources and are widely used as power sources for electrical motors, starter batteries for internal combustion engines, uninterruptable power supply units for computers and other devices. Hybrid supercapacitors are perspective. Nickel hydroxides are used as active substance of the positive electrode of alkaline batteries and of the faradaic electrode of hybrid supercapacitors. In these chemical power sources, nickel hydroxide charge and discharge in the principal different conditions. Alkaline secondary cell used with low charge-discharge rate (0.2 – 0.5 C). In the supercapacitors realized the high charge-discharge rate (1 – 20 C). As a result, the electrochemical process occurs on a surface and thin surface layer of the Faradaic active electrode material [1]. According to these facts, there are different requirements for nickel hydroxides for application in alkaline batteries and hybrid supercapacitors. β -Ni(OH)₂ is most stable form of nickel hydroxide. One of the most important property of this form of nickel hydroxide, strong influenced on electrochemical activity and specific capacities, is crystallinity. But relationship under crystallinity and electrochemical activity for nickel hydroxide is not strong defined.

The aim of this work was to define the influencing of β -Ni(OH)₂ crystallinity on specific capacity in secondary cell and supercapacitor regimes. Objectives: a) to synthesize the β - nickel hydroxide by various methods; b) to study structural, surface and electrochemical properties of prepared samples; c) to carry out a comparative analysis of samples' properties and determine the correlation between crystallinity and electrochemical activity. For investigation Ni(OH)₂ samples were prepared by various methods: decomposition [2] – slow decomposition of

tetraamminnickel complex (**Decomp**), high temperature two step synthesis with hot and cold hydrolysis [3] (**Sample Hot Hydrolysis** and **Sample Cold Hydrolysis**), and an industrial sample, prepared by chemical route (**Bochemie**). Structural properties of the samples were studied by X-ray phase analysis, DTA AND DSC methods, particle size and morphology – SEM, electrochemical characteristics – galvanostatic charge-discharge cycling in the secondary cell and supercapacitor modes.

XRD are shown in Fig. 1. Industrial sample **Bochemie** has medium-high crystallinity, samples **Decomp** and **Sample Hot Hydrolysis** have extra high crystallinity, but **Sample Cold Hydrolysis** has low crystallinity and it is more amorphous.

Specific capacities of sample in secondary cell mode are shown in Fig. 2. It should be indicated that the specific capacity and coulombic efficiency of extra crystalline sample **Decomp** are significantly lower than those of the sample **Bochemie**. Very low coulombic efficiency of the sample **Decomp** (35 %) signifies low effectiveness for use of the ultracrystalline sample in alkaline accumulators.

Fig. 3 shows specific capacities of the samples **Decomp** and **Bochemie** at different charge-discharge current densities in the supercapacitor cycling regime.

It should be mentioned that for use in supercapacitors, the situation with specific characteristics of the samples was the opposite. The sample **Bochemie** shows very low specific characteristics: 15–17 mA·h/g and 26.6–39.3 F/g. Additionally, its specific capacities almost didn't change with increasing cycling current density. The sample **Decomp** demonstrates a different behavior. At low current densities, the specific characteristics of extra crystalline sample **Decomp** are lower than those of commercial sample **Bochemie**. However, with an increase of cycling current density, specific capacities increase significantly and at 120 mA/cm² reach 119.4 mA·h/g and 276.9 F/g.

Fig 1. XRD of different samples: a) Bochemie; b) Decomp; c) Sample Hot Hydrolysis; d) Sample Cold Hydrolysis.

Fig. 2. Electrochemical parameters of Ni(OH)₂ samples in the accumulator regime: a – specific capacity, mA·h/g, b – coulombic efficiency, %

Fig. 3. Specific capacity (F/g) (charge-discharge cycling in the supercapacitor regime).

Electrochemical properties of samples, obtained by two-step high temperature synthesis, are real difference (Fig. 4). Extra high crystallinity sample **Sample Hot Hydrolysis** shows high capacity – 568.8 F/g (at 10 mA/cm²) and higher stability (under increasing current density from 10 to 120 mA/cm² specific capacity decreased from 568.8 to 242 F/g, i.e.

2.35 time). Such result can be describe according to nanostructure of nickel hydroxide particle and unable destruction to smaller particle.

Fig. 4. Specific capacity (F/g) (charge-discharge cycling in the supercapacitor regime).

For this sample specific capacity decreasing to 336.9 F/g (3.16 time) under increasing the increasing current density to 120 mA/cm²).

Such behavior show the higher thickness of electrochemical process. Decreasing the crystallinity of nickel hydroxide resulted the formation of α-like zone, which has some amount of crystalline water. And this water increase the rate of H⁺ transfer through the nickel hydroxide crystal.

From results of this investigation, follow conclusions have been formulated:

- 1) for accumulator application, nickel hydroxide must have optimal crystallinity. Increasing the crystallinity give decreasing the specific capacity;
- 2) for supercapasitor application, nickel hydroxide with high and extra-high crystallinity show high specific capacity and stability. Especially if this hydroxide consists of nanostructural particle or particle, which can destructed to smaller particles. But sample of nickel hydroxide with lower crystallinity have highest specific capacity.

1. Simon, P., Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7 (11), 845–854. 2. Kovalenko, V., Kotok, V. (2017) Definition of effectiveness of β-Ni(OH)₂ application in the alkaline secondary cells and hybrid supercapacitors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6-89), 17-22 3. Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., et. al. (2017). Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (3), 683–691.

ВПЛИВ КРИСТАЛІЧНОСТІ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ β-Ni(OH)₂ В ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРАХ ТА ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

В.Л. Коваленко, В.А. Коток, А.С. Сикчін, В.А. Ананченко, А.А. Бурков, S. Deabate, A. Mehdi, F. Henn, J.-L. Bantignies

Вивчено вплив кристалічності β-Ni(OH)₂ на його електрохімічні властивості в лужних акумуляторах та суперконденсаторах. Проведено порівняльне дослідження високотемпературного зразка, отриманого методом декомпозиції, зразків, отриманих високотемпературним двоохступеним синтезом та комерційного зразка. Визначено низьку електрохімічну ефективність високотемпературного β-Ni(OH)₂ в акумуляторному режимі, та високу питому ємність та стабільність в режимі суперконденсатору.

Ключові слова: гідроксид нікелю, кристалічність, лужний акумулятор, суперконденсатор.

ПРОЯВ НАНОРОЗМІРНОСТІ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ. ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

Український державний хіміко-технологічний університет

На базі моделі електрохімічної перекристалізації, що враховує залежність розчинності і поверхневого натягу (поправка Толмена) від розмірів кристалів, отримано аналітичний вираз для поляризаційної характеристики. Показано, що в кінці розряду можуть спостерігатися скачки потенціалу, пов'язані з різким збільшенням розчинності при зменшенні розмірів нанокристалів. Встановлено, що такі скачки спостерігаються при розряді окисно-нікелевого електрода. Оцінка, зроблена на основі аналізу початкового заряду подвійних шарів на поверхні частинок реагенту показує, що їх розміри повинні складати ~ 10 нм, що підтверджує можливість застосування теорії до цієї системи.

Вступ. Добре відомо, що для малих кристалів ($r_i \leq 1$ мкм) розчинність залежить від їх розмірів і підпорядковується рівнянню Гіббса - Томсона (Кельвіна)

$$c_i^0 = c_{i\infty}^0 \exp\left(\frac{2\sigma_i v_i}{RT} \frac{1}{r_i}\right), \quad (1)$$

де $c_{i\infty}^0$ – розчинність великих кристалів; σ_i – поверхневий натяг (зазвичай вважається рівним поверхневому натягу плоскої поверхні – σ_i^∞); v_i – молярний об'єм твердої фази реагенту, радіус часток якої дорівнює r_i .

Для дуже малих кристалів ($r_i \leq 10$ нм) слід також враховувати зміну σ_i зі зменшенням радіусу частинок. Для опису цієї залежності часто використовується вираз [1]

$$\sigma_i = \sigma_i^\infty \left(1 + \frac{2\delta_{Ti}}{r_i}\right)^{-1}, \quad (2)$$

де δ_{Ti} – поправка Толмена, яка згідно з оцінками [1] має величину $\sim 0,1$ нм.

Теорія

Якщо ввести рівняння (1), (2) в модель електрохімічної перекристалізації [2], в основу якої покладена схема: розчинення реагенту - електрохімічна реакція - кристалізація продукту, то можна отримати аналітичний вираз для поляризаційних гальваностатичних характеристик. У безрозмірному спрощеному вигляді його можна представити у вигляді

$$\eta = \ln \frac{C_{1\infty} \exp\left[\frac{\omega_1}{(\delta_1 q)^{\frac{1}{3}} + \lambda_1}\right] - \tilde{i} \beta_{10} \left[1 - (\delta_1 q)^{-\frac{1}{3}}\right]}{C_{2\infty} \exp\left[\frac{\omega_2}{(\delta_2 (1-q))^{\frac{1}{3}} + \lambda_2}\right] - \tilde{i} \beta_{20} \left[1 - (\delta_2 (1-q))^{-\frac{1}{3}}\right]} \quad (3)$$

Тут введено такі безрозмірні змінні:

$$\omega_i = \frac{2\sigma_i^\infty v_i}{RT R_0}, C_{i\infty} = \frac{c_{i\infty}^0}{c_0}, \beta_{i0} = \frac{v_i c_0 D_0}{v_0 c_{i\infty}^0 D_i}, \delta_i = \left(\frac{r_i^0}{R_0}\right)^3, \quad \eta = \frac{nF}{RT} (E - E_0), \tilde{i} = -\frac{i_c v_0}{4\pi n F R_0 c_0 D_0}, \lambda_i = 2 \frac{\delta_{Ti}}{R_0}; \quad (4)$$

де i_c – струм, який припадає на окремий кристал; R_0 – радіус пори, в якій знаходяться кристал; r_i^0 – вихідний радіус кристала i -ї фази; D_i – коефіцієнт дифузії реагенту в розчині; v_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції ($i=1$ для Ox -фази, $i=2$ для Red); q – ступінь окислення речовини, яка пов'язана з радіусами кристалів. Параметр q близький за значенням до ступеня зарядженості (θ , SoC – State of Charge). Величини v_0, D_0, c_0 – введені для приведення рівнянь до симетричного вигляду. Їх зручно прирівнювати до відповідних параметрів вихідної фази.

Розраховані за (3) розрядні характеристики наведені на рис. 1. Значення всіх параметрів за винятком λ_i рівні 1, $\lambda_1 = \lambda_2 = 0,125$.

Рис.1. Зміна поляризації $\bar{\eta}$ при електрохімічному відновленні для різних значень струму $\tilde{i}$.

Як видно з рис. 1 в кінці відновлення може спостерігатися скачок потенціалу пов'язаний зі збільшенням розчинності при зменшенні r_i .

Аналіз експериментів. Такі стрибки можна спостерігати в кінці розряду деяких електродів, зокрема ході перетворень $NiOOH \rightarrow Ni(OH)_2$ (рис.2).

Враховуючи дані [3], можна припустити, що вихідне зерно в процесі першого заряду диспергує на дрібні кристали $NiOOH$. Спробуємо оцінити цей

розмір. Розглянемо першу стадію як заряд електрода товщиною h та питомою поверхнею S_V .

Рис.2. Розрядні характеристики для окисно-нікелевого електрода при різних струмах.

Для плоского електрода рівняння перехідного процесу має вигляд

$$\kappa \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = i_V(\varphi) + C_V \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (5)$$

Тут $\varphi = \varphi(x, t)$ – потенціал у середині електрода; κ – електропровідність активної маси по електроліту; $i_V(\varphi)$ – струм електрохімічної реакції, а C_V – ємність подвійного шару, що припадає на одиницю об'єму електрода.

На початку процесу заряду, коли поляризація ще мала, $i_V(\varphi) \xrightarrow{\varphi \rightarrow 0} k\varphi \xrightarrow{\varphi \rightarrow 0} 0$, внеском електрохімічного процесу можна знехтувати. Увесь струм витрачається на заряд подвійного шару в матриці і (5) можна наближено представити як

$$\kappa \frac{\Delta \varphi}{(\Delta x)^2} \approx C_V \frac{\Delta \varphi}{\Delta t}. \quad (6)$$

Виражаючи κ через електропровідність електроліту κ , пористість матриці γ , звивистість пор β , а C_V через ємність подвійного електричного шару C_S і питому поверхню одиниці об'єму активної маси S_V маємо: $\kappa = \kappa \gamma / \beta^2$, $C_V = C_S S_V$.

Підставляючи останні вирази в (6) знаходимо

$$S_V \approx \frac{\kappa}{C_S} \frac{\gamma}{\beta^2} \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}. \quad (7)$$

Враховуючи визначення пористості γ і питомої об'ємної поверхні електрода, а також виразив внутрішню поверхню електрода через радіус r_0 часток активної речовини можна представити S_V як

$$S_V = \frac{3}{r_0} (1 - \gamma) \quad (8)$$

З (7), (8) для оцінки r_0 маємо:

$$r_0 \approx 3 \frac{C_S}{\kappa} \frac{\beta^2}{\gamma} (1 - \gamma) \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}, \quad (9)$$

Прийmemo наступні значення параметрів (9). $\kappa = 50$ См/м, $C_S = 0,4$ Ф/м, $\gamma = 0,5\%$, $\beta = 2$, а Δx рівним товщині електрода $h \approx 1$ мм. Оцінку Δt можна зробити з нахилу поляризаційних кривих на початковій ділянці рис. 1. Маємо значення ~ 1 година. Підставляючи ці значення з (9) маємо для характерного розміру часток $d = 2r_0$ значення ~ 10 нм.

Висновки

Отримана величина узгоджується з характерним розміром кристалів, що працювали в електродах гідроксиду нікелю ~ 10 нм, за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії [4], що підтверджує застосовність моделі до даної системи.

Ці результати також пояснюють збільшення шумів наприкінці розряду інших електродів.

Список літератури.

1. Jiang Q., Lu H.M. Size dependent interface energy and its applications // *Surface Science Reports*. – 2008. – V. 63. – N. 10. – P. 427-464.
2. Matveyev V.V. Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives // *New promising electrochemical systems for rechargeable batteries*. - Dordrecht: Springer. – 2006. – V. 229. – P. 453-471.
3. Матвеев В.В., Ларионов С.Г. Особенности структурно-фазовых превращений гидроксида никеля // *ФПЭЭ : материалы VII междунар. конф. – Саратов : изд.-во СГУ, 2011. – С. 294-297.*
4. Deciphering the structural transformation during nickel oxyhydroxide electrode operation / M. Casas-Cabanas, J. Canales-Vazquez, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 5840-5842.

MANIFESTATION OF NANOSCALE IN ELECTROCHEMICAL PROCESSES. THEORY AND EXPERIMENT

V.V. Matveyev

On the basis of the electrochemical recrystallization model which takes into account the dependence of solubility and surface tension (Tolman's correction) on the size of crystals, the analytical expression for the polarization characteristic is obtained. It is shown that potential jumps associated with a sharp increase in solubility with a decrease in the size of nanocrystals can be observed at the end of the discharge. It was found that such jumps are observed during the discharge of the nickel oxide electrode. The estimate made on the basis of the analysis of the initial charging of the double layers on the surface of the reagent particles shows that their size should be ~ 10 nm, which confirms the applicability of the theory to this system.

Key words: electrochemical recrystallization, theory, nanoparticles, Gibbs Thomson equation, Tolman's correction, potential jumps, nickel oxide electrode, particle size estimation

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ДОПУВАННЯ Й РЕАЛІЗАЦІЯ БІФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ СИСТЕМИ

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

²Національний авіаційний університет

³Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України

⁴Білоцерківський національний аграрний університет

Розглянуто реалізацію основних положень концепції біфункціональної електрохімічної системи за допомогою електролітичного допущання. Показано, що електролітичне допущання катіонами металів та амонію наряду з параметрами електрокристалізації є інструментами функціоналізації продукту на прикладі оксидної системи мангану. Підтверджено інший механізм процесу електрокристалізації в присутності катіону амонію з утворенням плівки інтермедіату на основі солі Туттона та голандитної фазової компоненти як кінцевого продукту

В ІЗНХ НАНУ в другій половині ХХ ст. розвинуто концепцію біфункціональної електрохімічної системи (БЕС) в роботах Н.Д. Іванової та співробітників [1—3]. За цим підходом встановлено та теоретично пояснено формування плівки інтермедіатів змінного складу на межі електрод/електроліт при анодній/катодній електрокристалізації продуктів синтезу для широкого спектру електродних процесів за участю перехідних металів. Показано вперше, що відтворення БЕС у продуктах електрокристалізації змінного складу є ключовим інструментом направленої синтезу активних електродних матеріалів для хімічних джерел струму [4,5], каталізаторів [6], гальванічних покриттів [1]. Використано швидкісні флуорвмісні електроліти як систему для реалізації відхилення складу продукту від стехіометричного завдяки легкій зміні співвідношення швидкостей хімічних та електрохімічних стадій електродного процесу, впливу флуорид-іону як ліганду. Висока швидкість електродного процесу за участю мангану(II) зумовлена комплексоутворенням із флуорид-іоном, формуванням більш рухливих носіїв заряду, що підтверджено методами електрофорезу та ЕПР, а також пояснено ефектами міграції [1—3, 7].

Наступним етапом розвитку концепції можна вважати підходи електролітичного допущання, що дозволили встановити багатофакторність впливу чужорідних катіонів електроліту на фазовий та хімічний склад, функціональність продукту синтезу як матеріалу певного призначення. Цей підхід опрацьовано для оксидних систем перехідних металів мангану та хрому [8, 9] на оптимізованих раніше умовах електрокристалізації за підходами БЕС. Стало зрозумілим, що домішкові катіони електроліту електрокристалізації дозволяють змінювати механізм процесу, швидкість окремих стадій, в тому числі хімічних, координацію іону, що осаджується тощо. На прикладі оксидної системи

мангану(IV) показано вплив домішкових катіонів лужних металів та амонію залежно від їх радіусу на зміщення фазових рівноваг у продуктах електрокристалізації у бік відкритої тунельної структури голандиту; кобальту(II), феруму(II) — на формування рамсделітної фази, хрому(III) — на утворення шаруватої структури бірнесіту [9—11]. Показано здатність до гетеровалентного заміщення в структурному каркасі кисневих октаедрів мангану катіонами перехідних металів феруму(II), кобальту(II). Отже, це дозволило збільшити кількість структурних станів, одержаних електрохімічним методом.

Предметом розгляду даної роботи було розглянути вплив катіонів амонію на процес електрокристалізації манган(IV) оксиду. Раніше нами встановлено їх аналогічний до катіонів лужного металу калію та натрію вплив на формування голандитної фазової компоненти, яка привертає увагу як активний електрокаталізатор реакцій окиснення та відновлення кисню. Перевагою катіонів амонію є можливість їх виділення з тунельного простору разом зі структурною водою до 300 °С, що показано нами методом порометрії [11].

Розглянуто серію флуорвмісних електролітів (0,7 моль/л MnSO_4 ; 0,1 моль/л HF) зі змінним складом катіонів амонію до 2 моль/л. Вольтамперометричні дослідження проводились в трьохелектродній коміріці на потенціостаті-гальваностаті IPC-PRO (TOB "Volta", Росія) на платиновому мікроелектроді ($S = 0,65 \text{ см}^2$) при температурах 25, 35, 45, 55 °С. Допоміжний електрод був скловуглецевий та порівняння — хлорид-срібний. Потенціостатично накопичено плівки проміжних продуктів електрокристалізації при 0,9, 1,1, 1,3, 1,5 В та досліджено методом СЕМ на Tescan Mira 3 LMU.

За результатами дослідження кінетики електрокристалізації в присутності катіонів амонію при різних концентраціях Манган (II) та різних температурах зроблено спробу пояснити утворення

голандитної фазової компоненти. Енергія активації першої стадії електродного процесу за нашими даними складала 26,2 кДж/моль. Показано, що в квазістатичних умовах швидкість процесу лімітується адсорбцією реагенту (при концентрації 0,2М Mn^{2+}). Вперше зафіксовано утворення солі Туттона $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2$ як можливого інтермедіату для подальшого топохімічного перетворення, знайдено зони останнього (методом СЕМ) у потенціостатично синтезованих ($E = 1,2—1,5$ В, ХСЕ) плівках з амонійвмісних електролітів. Виявлено додатковий анодний процес ЦВА (при 1,2 В, ХСЕ), що є відповідальним за фазоутворення голандитної структури в таких умовах електрокристалізації, показано вплив на кінетику даного процесу попередньої хімічної стадії із застосуванням критеріїв ЦВА-методу. Підтверджено можливість впливу симетричних чинників фазових переходів в ході електрокристалізації.

Висновки. Розглянуто реалізацію основних положень концепції біфункціональної електрохімічної системи за допомогою електролітичного допування. На прикладі оксидної системи манган(IV) та добавок катіонів амонію у флуорвмісному електроліті показано, що електролітичне допування катіонами сприяє утворенню плівок інтермедіатів електрокристалізації

іншого складу та може впливати не тільки на хімічний а й на фазовий склад кінцевого продукту

Список літератури

1. A.V.Gorodyskii, N.D.Ivanova, S.V.Ivanov, Y.I.Boldyrev. *Surf. Coat. Technol.*, 29, 59 (1986)
2. I.N.Karnaikhov, A.I.Karasevskii, N.D.Ivanova, A.V.Gorodyskii, Y.I.Boldyrev. *J. Electroanal.Chem.*, 288, 35 (1990)
3. Иванова Н.Д., Иванов.С.В. // *Успехи химии.*-1993.-62, №10.-С.907-918.
4. Ivanova N. D. et al. // *Russian journal of applied chemistry.* – 2003. – Т. 76. – №. 7. – С. 1067-1069.
5. M. Kakazey, N. Ivanova et al. // *Journal of Power Sources.* – 2003. – P. 170-175.
6. Иванова Н.Д., Иванов С.В и др. // *Журн. Прикл. Химии.* – 2002. – 75. – С. 1452-1455.
7. Макеева І. С. Автореф.на соискание степени канд. хим. наук: спец.: 02.00.05 «Электрохимия»— К.: ІЗНХ, 2000. — 16 с.
8. Boldyrev Y. I. et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2013. – Т. 17. – №. 8. – С. 2213-2221
9. Sokolsky G. V. et al. // *Surface and Coatings Technology.* – 2020. – Т. 400. – С. 126211.
10. Сокольский Г. В. и др. // *Химия и технология воды.* – 2012. – №. 34, № 5. – С. 386-397
11. Sokolsky G. V. et al. // *Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 230. – С. 85-92.*

ELECTROLYTIC DOPING AND BIFUNCTIONAL ELECTROCHEMICAL SYSTEM REALISATION

G.V. Sokolsky, N.D. Ivanova, L.V. Zudina, N.V. Gayuk, I.V. Kovinchuk

The realization of the main propositions of the bifunctional electrochemical system concept by means of electrolytic doping is considered. It is shown that electrolytic doping with metal and ammonium cations, along with electrocrystallization parameters, are the tools for product functionalization using manganese oxide system as an example. Special mechanism of the electrocrystallization process in the presence of ammonium cation with the formation of the intermediate Tutton salt and the hollandite phase component as a final product was confirmed.

KEYWORDS: electrolytic doping, bifunctional electrochemical system, ammonium-ions, electrodeposition mechanism.

ІОННА АСОЦІАЦІЯ ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ІОН-МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ: МД МОДЕЛЮВАННЯ

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна² Université de Pau et des Pays de l'Adour, France

У даній роботі за використанням програмного пакету GROMACS проведено молекулярно-динамічне моделювання іон-молекулярних систем на основі SBPBF₄ та BmimBF₄ в ацетонітрилі. За допомогою програми AGGREGATES виконано системний аналіз іонної асоціації в залежності від вмісту електроліту за критерієм положення першого мінімуму катіон-аніонної функції радіального розподілу. За результатами моделювання доведено, що екстремальний характер концентраційної залежності електропровідності в досліджуваних системах визначається суттєвим зростанням ступеня іонної агрегації.

Вступ

Іон-молекулярні системи є основною складовою акумуляторів, суперконденсаторів, літій-та натрій-іонних акумуляторів, а також сонячних комірок. Експлуатаційні властивості таких електрохімічних пристроїв головним чином залежать від в'язкості та електропровідності їх складових і характеру міжчастинкових взаємодій, зокрема іон-іонних. Наразі запропоновано декілька гіпотез, що пояснюють зниження електропровідності іон-молекулярних систем за досягнення певних концентрацій електроліту. Це може бути обумовлено зростанням в'язкості розчинів зі збільшенням концентрації, а також утворенням асоціатів.

Явище іонної асоціації широко вивчалось у літературі, проте кількісні характеристики, що описують цей процес в висококонцентрованих системах, які застосовують в електрохімічних пристроях, мало доступні для експериментального дослідження. Використання методу молекулярно-динамічного (МД) моделювання надає можливість вирішити цю проблему, дозволяючи отримати структурні та динамічні характеристики досліджуваних об'єктів, котрі вкрай важко одержати з «прямих» методів дослідження конденсованої речовини.

У даній роботі представлені результати дослідження структурних та транспортних властивостей систем на основі ацетонітрилу (AN): SBPBF₄/AN та BmimBF₄/AN з високим вмістом електроліту.

Параметри МД моделювання

МД моделювання проводилось із використанням програмного пакету GROMACS [1] в NPT ансамблі за температури 298.15 K та тиску 1 бар із використанням термостату та баростату Берендсена. Для врахування далекодіючих взаємодій використовували метод particle Mash-Ewald (PME).

Для досліджуваних молекул використовували повноатомні нежорсткі моделі силових полів: AN [2], SBP⁺ [3], Bmim⁺ [4] та BF₄⁻ [5].

Результати та обговорення

Явище іонної асоціації може бути спрогнозоване з даних про мікроструктуру модельованих об'єктів. Можливість утворення асоціатів вираховується за допомогою порівняння відстані між обраними атомами зі встановленим значенням (як правило йому відповідає границя першої координаційної сфери, що встановлюється за допомогою функцій радіального розподілу (ФРП)). Надалі ця інформація використовується для встановлення зв'язування між всіма молекулами та ідентифікації утворених кластерів у модельованій системі.

Для досліджуваних систем було встановлено, що іони SBP⁺ координуються з аніонами тетрафтороборату через центральні атоми азоту. Для іонів Bmim⁺ координація відбувається через центр імідазолієвого кільця іону, положення якого встановлено як середнє геометричне за трьома атомами карбону, що входять до складу цього кільця.

За допомогою програмного комплексу AGGREGATES [6] було знайдено існуючі асоціати в розчинах. Для обох типів систем в області низьких концентрацій спостерігається утворення малих угруповань іонів (іонні «двійники», «трійники» і т.д.). При збільшенні концентрації закономірно починає збільшуватися і ймовірність отримання більш крупних іонних асоціатів.

В якості кількісної характеристики ступеня іонної агрегації (асоціації) було вибрано середнє число агрегації (n). Ця величина показує середній розмір іонних асоціатів, що утворюються в даній системі. Саме тому вирішено було порівнювати залежність електропровідності з цією характеристикою. Вона дозволяє спостерігати якісний стан іонної асоціації в системі, а також

кількісно визначити яка частка розчиненої солі знаходиться у стані кластеру.

На рисунках 1 і 2 представлені графіки залежності експериментальних питомих електропровідностей κ та середніх чисел агрегації n від мольної частки SBPBF₄ та BmimBF₄ в AN відповідно.

Рис. 1. Залежність електропровідності та середнього числа агрегації від концентрації у системі SBPBF₄ в AN.

Рис. 2. Залежність електропровідності та середнього числа агрегації від концентрації у системі BmimBF₄ в AN.

На обох залежностях помічаємо характерне зниження електричної провідності після переходу точки утворення масивних агрегатів у розчині, на що і вказує різке зростання середнього числа агрегації. Це положення відповідає межі 0.06 – 0.09

мольних часток для SBPBF₄ та приблизно 0.15 мольних часток для BmimBF₄. Після цих концентрацій у досліджуваних системах починається утворення складних іонних асоціатів, котрі включають у себе майже усі наявні у досліджуваних розчинах іони.

Така картина є дуже показовою для багатьох іон-молекулярних систем, що дозволяє стверджувати про першопричину саме зміни динамічних властивостей у них.

Висновки

З використанням програмного пакету GROMACS виконано МД моделювання іон-молекулярних систем SBPBF₄/AN та BmimBF₄/AN різної концентрації

. За результатами аналізу катіон-аніонних ФРП встановлено границі міжіонних контактів. З використанням цієї інформації та за допомогою програми AGGREGATES проведено детальний аналіз іонної агрегації в модельованих системах.

Показано, що суттєве зростання ступеню асоціації є причиною максимуму на концентраційній залежності питомої електропровідності досліджуваних систем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. // *SoftwareX*. – 2015 – p. 1-2, 19-25.
2. Koverga A.V., Korsun O.M., Kalugin O.N., Marekha B.A., Idrissi A. A new potential model for acetonitrile: Insight into the local structure organization. // *J. Mol. Liq.* – 2017 – 233. – p. 251-261.
3. Наукова розробка Вовчинського І.С. // *XHV ім. В.Н. Каразіна*.
4. Canongia Lopes J. N., Deschamps J., Pádua A.A.H. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. // *J. Phys. Chem.* – 2004 – B, 108(6). – p. 2038–2047.
5. Mondal A., Balasubramanian S. Quantitative prediction of physical properties of imidazolium based room temperature ionic liquids through determination of condensed phase site charges: a refined force field. // *J. Phys. Chem.* – 2014 – B, 118(12). – p. 3409-3422.
6. Bernardes Carlos E.S. AGGREGATES: finding structures in simulation results of solutions. // *J. Comp. Chem.* – 2017. – 38(10). – p. 753-765.

ION ASSOCIATION AND TRANSPORT PROPERTIES OF HIGHLY CONCENTRATED ION-MOLECULAR SYSTEMS: MD SIMULATION

D.S. Dudarev, E.O. Lohachova, I.S. Vovchynskiy, V.A. Koverga, O.N. Kalugin

Molecular-dynamic simulation of ion-molecular systems based on SBPBF₄ and BmimBF₄ in acetonitrile was performed using the GROMACS software package in this work. With the help of AGGREGATES the system analysis of ionic association depending on the electrolyte content was performed according to the criterion of the position of the first minimum of the cation-anion radial distribution function. According to the simulation results, it is proved that the extreme nature of the concentration dependence of electrical conductivity in the studied systems is determined by a significant increase in the degree of ionic aggregation.

Key words: molecular dynamic simulation, SBPBF₄, BmimBF₄, acetonitrile, ion association.

ВПЛИВ ПОЛІАКРИЛАТНИХ СПОЛУЧНИХ РЕЧОВИН НА ТЕРМІН СЛУЖБИ ЛІТІЙ-ІОННОЇ БАТАРЕЇ C||LiFePO₄

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

²Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, P.R. China

Досліджено електрохімічні характеристики літій-іонних акумуляторів на основі зв'язуючих композицій SBR / PVDF, SBR / NV-1A, NV-1T / NV-1A із LiFePO₄ у якості катода. Показана перспективність використання водорозчинних зв'язуючих матеріалів у літій-іонних акумуляторах за рахунок впливу гідрофільних ціанамідних груп на циклувальну здатність батарей, що містять NV-1T / NV-1A. Так, зменшення ємності становить 0,054% за цикл для літій-іонних батарей, що містять полівініліденфторид і 0,046% за цикл для акумуляторів на основі NV-1A. Після 200-1500 циклів швидкість деградації питомої ємності акумуляторів становить $8,7 \cdot 10^{-3}$, $13,1 \cdot 10^{-3}$ та $15,0 \cdot 10^{-3}$ % за цикл для NV-1T / NV-1A, SBR / NV-1A та SBR / PVDF систем.

Вступ

Широке використання літій-іонних батарей (ЛІА) стимулює постійний пошук та вдосконалення їх компонентів. Полімерне сполучне, яке є невід'ємною частиною електродів ЛІА, механічно утримує частинки активного матеріалу та електропровідної добавки, а також відповідає за адгезію цих частинок до провідної основи. Крім того, завдяки всмоктуванню електроліту, полімерне зв'язує, що вкриває частинки електродного матеріалу, забезпечує доставку до нього іонів літію. Поліпшення адгезивних та когезійних властивостей сполучної речовини позитивно впливає на поверхневі властивості електродних матеріалів, а саме, на поверхню твердого електроліту (CEI), що утворюється на них при перших циклах зарядження / розрядження та суттєво визначає опір електрода та акумулятора в цілому. Саме тому створення нових дешевих та екологічно чистих полімерних матеріалів, а також модифікація існуючих є актуальним завданням [1, 2].

Експериментальна частина

Як анодний та катодний матеріали використовували графіт та LiFePO₄ (LFP, Advanced Lithium Electrochemistry Co. Ltd., Китай). Полівініліденфторид (PVDF) (Guangzhou Songbai Chemistry Industry Co. Ltd, Китай), літєву сіль поліакрилової кислоти (NV-1A, Zhejiang Casnovo New Materials Co. Ltd, Китай), модифіковану азотовмісними мономерами, бутадієновий каучук (SBR, Shandong Gelon Lib Co. Ltd., China, Китай) та натрієву сіль поліакрилової кислоти (NV-1T, Zhejiang Casnovo Materials New Co. Ltd, Китай) застосовували в якості зв'язуючих речовин. Наявність гідрофільних ціанамідних груп з високою полярністю дозволило забезпечити достатню міцність зв'язку між активним матеріалом, провідною добавкою та струмоприймачем.

Аналіз отриманих результатів

Криві зарядження / розрядження літій-іонних акумуляторів показані на рис. 1. Питома ємність акумуляторів з різними зв'язуючими речовинами незначно відрізняється і варіює від 138 до 140 мАг·г⁻¹

¹. На початкових етапах циклування дещо нижчі значення питомої ємності фіксуються для систем NV-1T / NV-1A та SBR / NV-1A. Як впливає з роботи [3], це пов'язано з взаємодією іонів Li⁺ з мономером акрилонітрилу, що входить до структури NV-1A та NV-1T, з утворенням високопровідної фази Li₃N або її аналогів. Кулонівська ефективність на 1-му циклі становить 96,0% (± 0,5%) і зростає до 99,9% (± 0,05%) на 3-му циклі. Криві розрядження літій-іонних батарей з водними зв'язуючими речовинами демонструють наявність плато в діапазоні напруг 3,2 ÷ 3,3 В. У разі використання полівініліденфториду, можливо через більший опір електродів, плато розрядної напруги лежить у діапазоні 3,0 ÷ 3,1 В.

Рис. 1. Криві зарядження / розрядження акумуляторів. $I = 0,5$ С.

Зміни ємності літій-іонних батарей при циклуванні наведено на рис. 2. Видно, що для всіх типів зв'язуючих матеріалів падіння ємності протягом перших 200 циклів відбувається швидше, ніж протягом наступних циклів.

Рис. 2. Зміна розрядної ємності при циклуванні акумуляторів. $I = 0,5C$.

Очевидно, що на початку циклування зменшення ємності становить 0,054% за цикл для літій-іонних

батарей, що місять полівиніліденфторид і 0,046% за цикл для акумуляторів на основі NV-1A.

Висновки

Таким чином, заміна SBR на NV-1T в анодному матеріалі суттєво не впливає на ємність батареї впродовж перших 200 циклів. Після 200-1500 циклів швидкість деградації питомої ємності акумуляторів сповільнюється і становить $8,7 \cdot 10^{-3}$, $13,1 \cdot 10^{-3}$ та $15,0 \cdot 10^{-3}$ % за цикл для NV-1T / NV-1A, SBR / NV-1A та SBR / PVDF систем, відповідно.

Список літератури

1. S.L. Chou, Y. Pan, J.Z. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20347- 20359.
2. J.T. Li, Z.Y. Wu, Y.Q. Lu, Y. Zhou. // *Adv. Energy Mater.* 7 (24) (2017) 1701185-1701214.
3. R. Rohan, T.C. Kuo, J.H. Lin, Y.C. Hsu, C.C. Li, J.T. Lee // *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 6450-6458.

INFLUENCE OF POLYACRYLATE BINDERS ON THE CYCLE LIFE OF LiFePO_4 /GRAPHITE LITHIUM-ION BATTERIES

O.V. Potapenko, A.V. Potapenko, S.A. Kirillov

The electrochemical characteristics of lithium-ion batteries containing LiFePO_4 as the cathode material, graphite anode and SBR / PVDF, SBR / NV-1A, NV-1T / NV-1A binder compositions have been studied. Prospects for the use of water-soluble binders in lithium-ion batteries due to the influence of hydrophilic cyanamide groups on the cycling ability of batteries containing NV-1T / NV-1A binders have been shown. The reduction in capacity is 0.054% per cycle for the batteries with polyvinylidene fluoride and 0.046% per cycle for batteries with NV-1A binder. After 200-1500 cycles, the rate of degradation of the specific capacity of the batteries is $8.7 \cdot 10^{-3}$, $13.1 \cdot 10^{-3}$ and $15.0 \cdot 10^{-3}$ % per cycle for NV-1T / NV-1A, SBR / NV-1A and SBR / PVDF systems, respectively.

Key words: lithium-ion phosphate, water-soluble binder, long cycle life, steadiness to degradation.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ ТА ГЕТЕРОСТРУКТУРИ $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Електрохімічним методом отримано плівки на основі гетероструктури та композиту $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$. З аналізу результатів вольтамперометричних та спектральних досліджень встановлено, що легування плівок BiVO_4 оксидом вольфраму WO_3 сприяє підвищенню ефективності перетворення сонячної енергії. Показано, що плівки гетероструктури та композиту $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ за рахунок зменшення рекомбінаційних втрат більш ефективно поглинають світло у довгохвильовій ділянці сонячного спектру порівняно з плівками BiVO_4 .

Актуальною задачею при розробці ефективних фотоелектрохімічних «сонячних» комірок є синтез матеріалів фотоелектродів з широким діапазоном fotocутливості для перетворення і зберігання сонячної енергії у вигляді хімічного палива через штучний фотосинтез. У цьому процесі окислення на фотоаноді та відновлення на фотокатоді є важливим кроком, оскільки ініціює розщеплення води на H_2 і O_2 . Для цього фотоелектроди повинні мати ширину забороненої зони, яка відповідає ефективному поглинанню видимого світла і положенням валентної зони, що підходить для розщеплення води на H_2 і O_2 . Серед напівпровідникових матеріалів для окислення води як перспективний фотоанод викликає інтерес ванадат вісмуту (BiVO_4) завдяки належній ширині, забороненої зони і низької вартості [1]. Ширина забороненої зони BiVO_4 знаходиться в межах $2,2 \div 2,6$ еВ, а плівки на його основі добре поглинають видиме світло і теоретично підходять по величині потенціалів для виділення водню та кисню. Його теоретична сонячна ефективність конверсії водню наближається до 9,2% з максимумом густини струму $7,5 \text{ mA/cm}^2$ при освітленні сонячним світлом [1]. Однак генерація фотоструму BiVO_4 фотоанодів обмежена високою електронно-дірковою рекомбінацією та низькою ефективністю фотопереносу заряду, тому густина фотоструму електродних реакцій значно нижче, ніж теоретично передбачені значення. Для подолання цих негативних факторів запропоновано легування BiVO_4 оксидними сполуками 6-ти валентних перехідних металів таких як W та Mo. Композитні плівки та гетероструктури $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ завдяки 6-ти валентному вольфраму можуть створювати додаткові діркові вакансії та зменшувати рекомбінаційні втрати при перетворенні сонячної енергії.

Електрохімічне осадження плівок BiVO_4 проводили в гальваностатичному режимі на SnO_2 електроді з платиновим протиелектродом при анодному струмі $0,5 \text{ mA/cm}^2$ з кислого (HNO_3) електроліту при $\text{pH} = 4,7$ на основі $10 \text{ mM Bi(NO}_3)_3$

та 35 mM VOSO_4 . Осадження плівок WO_3 проводили з перекисно-кислого розчину $0,1 \text{ моль/л Na}_2\text{WO}_4$, $0,2 \text{ моль/л H}_2\text{O}_2$ та H_2SO_4 ($\text{pH} = 1,1$) катодним струмом $1,5 \text{ mA/cm}^2$. Гетероструктура $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ формувалась шляхом електрохімічного осадження WO_3 з перекиснокислого розчину вольфрамату натрію потім BiVO_4 з розчину на основі ванадил сульфату. Композитні плівки $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ формувались шляхом електрохімічного співосадження колоїдних частинок вольфрамової кислоти в 25% гліцерині з BiVO_4 отриманого на аноді. Отримані плівки BiVO_4 та $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ відпалювались на повітрі три години при 500°C . З аналізу рентгенограми порошків плівок BiVO_4 та BiVO_4 легованого WO_3 після термообробки при 500°C вдалось встановити, що BiVO_4 та WO_3 переважно моноклінної структури [2]. В роботі [3] показано, що формування гетероструктури BiVO_4 з WO_3 , де обидві фази мають моноклінну модифікацію, сприяє підвищенню її фотокаталітичної активності. [2-4].

Обробка експериментальних даних вольтамперних характеристик отриманих плівок $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ у темряві і під освітленням показала, що зі зміщенням потенціалу до $+1\text{В}$ відн. х.с.е. густина фотоструму послідовно збільшується спочатку для гетероструктури $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ рис. 1(а) крива 3 потім у композитної плівки рис. 1(а) крива 3 у порівнянні зі фотострумом плівок BiVO_4 рис. 1(а) крива 2. Спектри квантового виходу фотоструму композитів BiVO_4 з WO_3 (рис. 1(б) крива 3) на відміну від гетероструктур (рис. 1(б) крива 2) і плівок чистого BiVO_4 (рис. 1(б) крива 1) демонструють вище значення квантового виходу фотоструму в області поглинання світла BiVO_4 ($\lambda = 350 - 450 \text{ nm}$). Причиною такого позитивного ефекту для гетероструктури та композиту, що містять WO_3 , може бути зменшення втрат енергії, пов'язаної з рекомбінацією електронів і дірок в BiVO_4 ; цей фактор проявляє більший вплив для композиту $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$

Рис. 1(а) Вольт-амперні характеристики плівок при потужності освітлення 30 мВт/см^2 (галогенові лампа): темновий струм (1), BiVO_4 (140 нм) (2), гетероструктура $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (500/140 нм) (3) композит 5% WO_3 з BiVO_4 (4) в $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. (б) Спектральні залежності квантового виходу фотоструму для 1 - плівки BiVO_4 , 2 - гетероструктури і 3 - композиту BiVO_4 з WO_3 в розчині $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при потенціалі $+0,8 \text{ В}$ відн. х.с.е.

Список літератури

1. Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L., Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress // *Nanoscale* – 2014 – V.6(23) – P.14044-14063.
2. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Ya., Rusetskyi I.A., Vorobets V.S. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films // *Research on chemical intermediates*, – 2019. – V.45, №8 – T №45 – P. 4149-4161

3. Baek J.H., Kim B.J., Han G.S. et al. $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. – 2017 – V.9 – P.1479.
4. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K. et al. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ nanorods with ultimate water splitting efficiency // *Scientific Reports*. – 2015. – V.5 – P. 11141.

PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ COMPOSITE AND HETEROSTRUCTURE

V.O. Smilyk, S.S. Fomanyuk, V.S. Vorobets, G.Ya. Kolbasov

Films based on the heterostructure and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ composite were obtained by electrochemical method. From the analysis of the results of voltammetric and spectral studies, it was found that doping BiVO_4 films with tungsten oxide WO_3 helps to increase the efficiency of solar energy conversion. It is shown that the films of the heterostructure and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ composite absorb light more efficiently in the long-wavelength region of the solar spectrum due to the reduction of recombination losses compared to the films of pure BiVO_4 .

Key words: heterostructure, photocurrent, quantum photocurrent yield

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ХРОМОВИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ СФОРМОВАНИХ НА СТАЛІ 08X18H10

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

² Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. засл. проф. М.С. Бокаріуса»

Сформовані оксидні покриття із хромвмісного електроліту з використанням уніполярної та біполярної форм імпульсного струму. Встановлено, що перемішування електроліту при проведенні електролізу запобігає розтріскуванню отриманих покриттів. Покриття одержані з використанням катодного та анодного струму, також не мають тріщин, але на їх поверхні спостерігається невелика кількість пор. Методом рентгенофлуоресцентного аналізу визначено елементний склад, який показав наявність хрому в оксидних плівках у кількості від 28,75 до 38,15 мас. %.

Вступ

Розвиток сучасних технологій, особливо наукоємних, створює потребу у розробці матеріалів і покриттів з поліпшеними фізико-хімічними властивостями. Нанесення електрохімічних хромових покриттів є одним з найбільш поширених способів захисту металевих виробів від корозії в процесі експлуатації. Практика показує, що більш ефективним способом отримання покриттів у порівнянні з осадженням при постійному струмі є використання імпульсного струму, який характеризується такими параметрами як частота і форма імпульсів [1,2].

Властивості оксидних покриттів залежать від їх хімічного складу і товщини. Визначення цих та інших характеристик покриттів для отримання матеріалів з унікальними фізичними властивостями є важливим завданням. Серед різноманітних фізичних і хімічних методів визначення складу і інших характеристик покриттів добре зарекомендував себе рентгенофлуоресцентний метод аналізу (РФА). Його головні переваги - швидкість і неруйнуючий вплив на зразок. По своїй фізичній природі цей метод дає інформацію про хімічний склад в деякому шарі речовини [3].

Експериментальна частина

Оксидні покриття наносили на сталь марки 08X18H10 з наступного електроліту: 250 г/л CrO_3 , 20 г/л H_3BO_3 , 2 г/л $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 5 г/л NaNO_3 , $j_k = 100 \text{ А/дм}^2$, $j_a = 25 \text{ А/дм}^2$, при температурі 25°C , як анод використовували платину, електрод порівняння — хлорсрібний. Для електролізу використовували потенціостат ІРС-Pro. Імпульси катодного та анодного потенціалу задавали прямокутної форми. Тривалість імпульсу складала 1 сек, паузи – 0,25 сек.

При проведенні рентгенофлуоресцентного аналізу використовувався спектрометр енергійний рентгенівського випромінювання СЕР-01 (ElvaX Pro). Спектрометр призначений для вимірювання масової частки хімічних елементів в металах і сплавах на основі алюмінію, магнію, міді, титану, нікелю, кобальту, золота, срібла, а також в сталях (нержавіючих, інструментальних, низьколегованих).

Аналіз отриманих результатів

На Рис. 1. представлені мікрофотографії отриманих оксидних покриттів з використанням уніполярної (Рис. 1. а, б) та біполярної (Рис. 1. в) форм імпульсного струму. Отримані покриття щільні та мають чорний колір.

Рис. 1 Поверхня оксидного покриття сформованого в хромвмісному електроліті (x200) з використанням: а - уніполярного струму; б – уніполярного струму + перемішування; в – біполярного струму

Використання катодного струму без перемішування призводить до розтріскування поверхні (Рис. 1.а). Перемішування електроліту під час електролізу запобігає виникненню внутрішніх напруг та попереджує утворення тріщин (Рис. 1.б). Осадження покриттів з використанням біполярного струму дозволяє отримати оксидні плівки без тріщин, але з невеликою кількістю пор розміром 10-30 мкм (Рис. 1.в).

Визначення елементного хімічного складу покриттів проводилося з використанням методу

рентгенофлуоресцентного аналізу (Табл. 1). РФА показав, що сформовані покриття мають в своєму складі кисень, хром, натрій, манган, залізо. Найбільшу кількість хрому містить покриття отримане при електролізі катодним струмом з перемішуванням. Покриття отримане з використанням катодного і анодного струмів містить найменшу кількість хрому, що дає змогу зробити припущення про низькі захисні властивості.

Табл. 1 – Елементний склад оксидних покриттів сформованих в хромвмісному електроліті

№	Режим електролізу		j_k , А/дм ²	j_a , А/дм ²	Перемішування	Елементи, мас.%				
	τ_k , сек	τ_a , сек				O	Cr	Mn	Na	Fe
1	1	0,25	100	-	-	65,11	33,68	0,74	0,28	0,19
2	1	0,25	100	-	+	60,66	38,15	0,69	0,31	0,19
3	1	0,25	100	25	-	69,97	28,75	0,79	0,27	0,22

Висновки

Таким чином, встановлено, що під час осадження хромових оксидних покриттів без перемішування створюються внутрішні напруги, які призводять до появи тріщин. Для запобігання їх утворення необхідно використовувати перемішування електроліту в процесі електролізу. РФА показав наявність в сформованих покриттях таких елементів, як кисень, хром, натрій, манган, залізо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sh. Fujimoto, K. Tsujino, T. Shibata. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on Type

304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarisation. *Electrochimica Acta*. – vol.47 (2001). – pp.543–55.

2. В. В. Штефан, Н. С. Баламут, Н. А. Канунникова. Получение оксидных покрытий на нержавеющей стали в условиях нестационарного электролиза // Современные электрохимические технологии и оборудование – 2021 : материалы междунар. науч.-техн. конф., 18-20 мая 2021 г. Минск, 2021. – С. 124-126.

3. J. Doffa, P.E. Archibonga, G. Jonesb, E.V. Korolevaa, P. Skeldona, G.E. Thompson. Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. *Electrochimica Acta*. – vol.56 (2011). – pp. 3225–3237.

STRUCTURE AND ELEMENT COMPOSITION OF CHROME OXIDE COATINGS FORMED ON AISI 304 STEEL

V.V. Shtefan, N.S. Balamut, N.O. Kanunnikova, O.O. Smyrnov

Oxide coatings of chromium-containing electrolyte using unipolar and bipolar pulse current forms are formed. It is established that the mixing of the electrolyte during electrolysis prevents cracking of the obtained coatings. The coatings are obtained using cathode and anode current, also have no cracks, but on their surface there are a small number of pores. The elemental composition, which showed the presence of chromium in oxide films in the amount from 28.75 to 38.15 wt.%, was determined by the method of X-ray fluorescence analysis.

Keywords: pulsed electrolysis, oxide coatings, X-ray fluorescence analysis, AISI 304 steel

ОСОБЛИВОСТІ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ ОБРОБКИ ЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ Al ТА Ti З ФОРМУВАННЯМ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ

¹Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

²Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського

Плазмо-електролітною обробкою легованих сплавів алюмінію (титану) у лужних розчинах дифосфатів в одному технологічному процесі можливо здійснювати гомогенізацію їх поверхні за основними легувальними елементами з формуванням розвинутої оксидної матриці (Al_2O_3 , TiO_2), як основи для інкорпорації каталітичних компонентів. Введенням в робочий електроліт під час ПЕО солей металів-допантів (мангану або/та кобальту) забезпечується формування рівномірних міцноадгезованих оксидних покриттів із вмістом Mn до 36 ат. % та Co до 24 ат. %. Варіювання складу електроліту та технологічних параметрів оксидування (j , U , t) дозволяє гнучко керувати процесом синтезу гетерооксидних шарів. Синтезовані покриття володіють комплексом підвищених функціональних властивостей та є перспективними для застосування в каталітичних системах нейтралізації токсичних агентів.

Вступ

Сплави Al та Ti є поширеними та затребуваними матеріалами у багатьох галузях промисловості. Зокрема, вельми перспективним є їх використання в екотехнологіях як каталізаторів та носіїв каталітичних систем для нейтралізації токсичних речовин. В той же час більшість існуючих технологій одержання металоксидних каталітичних матеріалів на легованих сплавах є складними та багатостадійними, що обумовлено ускладненнями електрохімічної обробки через гетерогенність та гетерорезистивність їх поверхні.

Використання методу плазмо-електролітного оксидування (ПЕО) дозволяє в одному технологічному процесі одержати високорозвинену оксидну матрицю металу-носія та сформувати оксидне покриття із комплексом функціональних властивостей [1]. Варіювання складу робочих електролітів та режимів ПЕО забезпечують гнучке керування характеристиками та цільовими властивостями сформованих гетерооксидних шарів.

У повідомленні представлені результати досліджень щодо особливостей плазмо-електролітного формування гетерооксидних покриттів, допованих Mn або/та Co, з комплексом функціональних властивостей на легованих сплавах Al (Ti).

Експериментальна частина

Для досліджень були обрані сплави алюмінію (А99, АД0, Д16, АМц, АЛ30, АК21) та титану (ВТ1-0, ОТ4-1). Покриття формували в гальваностатичному режимі методом ПЕО за густини струму 1–20 А/дм² при охолодженні електроліту до 20–25°C. Морфологію поверхні аналізували з використанням СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Хімічний склад покриттів досліджували на спектрометрі Oxford INCA Energy 350. Топографію поверхневих шарів вивчали на АСМ NT-206. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-2. Оцінку каталітичних властивостей здійснювали за параметрами модельної реакції конверсії CO в CO₂.

Аналіз отриманих результатів

Встановлено, що плазмо-електролітна обробка сплавів Al (Ti) у 0,5–1,0 моль/дм³ $K_4P_2O_7$ при густині струму 1–7 А/дм² дозволяє реалізувати умови для паралельного перебігу парціальних реакцій окиснення легувальних елементів досліджених сплавів та досягти гомогенізації поверхні за якісним складом із формуванням оксидних покриттів (Al_2O_3 , TiO_2) товщиною 150–200 мкм. Зниження вмісту легувальних елементів у поверхневих шарах легованих сплавів та формування розвинутого рельєфу оксидної матриці металу-носія є сприятливим для створення каталітичних систем на їх основі [1].

Зазначений підхід було використано для формування гетерооксидних покриттів за рахунок введення до складу робочих електролітів солей металів-допантів. Для доповнення монооксидних матриць було обрано Mn та Co, які вводились в електроліт у вигляді $KMnO_4$ та $CoSO_4$ відповідно.

Показано, що при ПЕО досліджуваних сплавів в присутності оксоаніонів та/або катіонів різної природи створюються умови для перебігу електрохімічних й термохімічних реакцій, що обумовлюють синтез міцно зчеплених з металом-носієм гетерооксидних шарів [2].

В результаті комплексу експериментальних досліджень встановлені робочі густини струму для формування ПЕО-покриттів (табл. 1), які залежать від типу оброблюваного сплаву.

Таблиця 1 – Технологічні параметри формування гетерооксидних покриттів

Покриття	j , А/дм ²	Напруга	
		U_i	U_{ϕ}
Al $Al_2O_3 \cdot MnO_x$	10–20	140–160	180–240
Ti $TiO_2 \cdot MnO_x$	1–5	65–85	120–140
Al $Al_2O_3 \cdot CoO_y$	2–5	110–120	140–160
Ti $TiO_2 \cdot CoO_y$	1–5	80–85	130–140
Al $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ CoO _y	2–5	115–120	140–160
	10–20	–	180–240

Рис. 1. Морфологія поверхні гетерооксидних покриттів на сплавах Al (Ti)

Встановлено, що за рахунок варіювання компонентного складу електроліту та технологічних параметрів оксидування (j , U , t) можна гнучко керувати процесом плазмо-електролітної обробки досліджуваних сплавів та формуванням гетерооксидних шарів. Доведено, що в лужних електролітах при додаванні солей металів-допантів в режимі «спадаючої потужності» з варіюванням густини струму формуються гетерооксидні покриття із ω (Mn) до 36,0 ат. % та з ω (Co) до 24,0 ат. %, що дозволило визначити оптимальні умови синтезу [3].

Морфологія поверхні одержаних покриттів змінюється з інкорпорацією металів-допантів до оксидної матриці металу-носія (рис. 1). Включення мангану забезпечує формування рівномірного коричнево-чорного оксидного шару на сплавах алюмінію (рис. 1 а) із рівномірним розподілом активного компоненту по поверхні. Інкорпорація кобальту відбувається у вигляді сфероїдних острівкових структур синьо-фіолетового кольору, виступи яких збагачені допувальним компонентом (рис. 1 б). Змішані покриття Al | Al₂O₃·MnO_x·CoO_y є дрібнодисперсними і поруватими (рис. 1 в). На сплавах титану утворюються емалеподібні покриття, які складаються зі сфероїдальних зерен (рис. 1 г, д).

Методами сканівної електронної та зондової мікроскопії підтверджено високий ступінь розвинення поверхні синтезованих оксидних матриць та гетерооксидних покриттів [3].

Встановлено, що комплекс фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей одержаних систем з урахуванням морфології, топологічних та структурних особливостей сформованих покриттів є передумовою підвищення їх функціональних

властивостей (корозійна тривкість, зносостійкість, каталітична активність) [4].

Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено особливості плазмо-електролітної обробки легованих сплавів Al (Ti) у лужних дифосфатних електролітах з додаванням солей мангану або/та кобальту та визначенням шляхи керування синтезом гетерооксидних шарів. Показано, що сформовані металоксидні покриття володіють комплексом підвищених функціональних властивостей та є перспективними для застосування в технологіях знешкодження токсичних агентів.

Список літератури

1. Гетерооксидні композиційні покриття на сплавах алюмінію для екотехнологій : монографія / Г. В. Каракуркчі, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, М. В. Майба. – Харків: ФОП Панов А.Н., 2020. – 200 с. 2. Sakhnenko M. Examining the formation and properties of TiO₂ oxide coatings with metals of iron triad / M. Sakhnenko, A. Karakurkchi, A. Galak, S. Menshov, O. Matykin // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. Vol. 2. – No. 11(86). – P. 4–10. doi:10.15587/1729-4061.2017.97550. 3. Karakurkchi A. V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys / A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. S. Luhovskiy, H. A. Drobakha, M. V. Mayba // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 6381291, 13 p. 4. Karakurkchi A. V. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies / A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', A. S. Gorohivskiy, O. V. Galak, S. M. Menshov, O. V. Matykin // *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph / editor-in-chief V S. Barsukov*. Kyiv, 2017. – P. 214–223.

FEATURES OF PLASMA-ELECTROLYTIC TREATMENT OF Al AND Ti ALLOYS WITH FORMATION OF FUNCTIONAL COATINGS

M.D. Sakhnenko, H.V. Karakurkchi, A.S. Horokhivskiy, M.V. Mayba, M.S. Maystat

Plasma-electrolyte treatment of alloyed aluminum alloys (titanium) in alkaline solutions of diphosphates in one technological process makes it possible to homogenize their surface on the main alloying elements with the formation of a developed oxide matrix (Al₂O₃, TiO₂), which serves as a basis for the incorporation of catalytic components. The addition into the working electrolyte during PEO of salts of dopant metals (manganese and / or cobalt) ensures the formation of uniform strongly adhered oxide coatings with an Mn content of up to 36 at. % and Co to 24 at. %. Variation of the electrolyte composition and technological parameters of oxidation (j , U , t) allows flexible control of the synthesis of heteroxide layers. Synthesized coatings have a set of enhanced functional properties and are promising for use in catalytic systems for neutralization of toxic agents.

Key words: plasma-electrolytic oxidation, multicomponent alloys, surface homogenization, metal-dopant, heteroxide coating, functional properties, catalytic activity, ecotechnologies.

СЕЛЕКТИВНА МОДИФІКАЦІЯ ЛАЗЕРНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ ЕЛЕКТРОХРОМНИХ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ПВС ОСАДЖЕНИХ НА FTO СКЛІ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Пласкі плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -полівініловий спирт ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ПВС) були осажені електрохімічним шляхом на скляні основи з нанесеним шаром SnO_2 допованого фтором (FTO скло). Після окиснення електрохімічним шляхом отриманих плівок відбувалася модифікація плівок лазером. Як джерело лазерного випромінювання використовували лазерний діод із потужністю 0,2 Вт із довжиною хвилі 650 нм. За допомогою розробленої установки на забарвлені плівки наносили визначений програмою візерунок. Порівняння характеристик оброблених та необроблених плівок показало значні їх відмінності. Оброблені плівки мали значно більші питомі ємності, кращу адгезію до FTO скла не дивлячись на те, що площа плівки після обробки зменшалась на 7,3 %. Більш того, дослідження основ після обробки показало, що лазерне випромінювання практично не вплинуло на значення поверхневого опору FTO скла.

Електрохромні пристрої можуть оборотно змінювати свої оптичні характеристики за рахунок пропускання електричного струму різної полярності. Такі властивості використовуються у пристроях які отримали назву «Smart windows». Розумні вікна можуть бути використані не тільки для контролю рівня освітлення у кімнаті, але у рекламних технологіях, для забезпечення приватності у лікарнях та ділових центрах, блокування надлишкового світла при зберіганні експонатів у музеях та ін.

Тим не менш найбільш важливою перевагою у використанні розумних електрохромних вікон є можливість економії електроенергії при кондиціонуванні приміщень, зменшення навантаження на електромережі у пікові періоди та економія електроенергії при освітленні у ранкові періоди [1].

На даний час при виготовленні електрохромних пристроїв знайшли застосування матеріали, в яких зміни оптичних властивостей обумовлені протіканням електрохімічних реакцій. Одними з перспективних електрохромних матеріалів є оксиди і гідроксиди нікелю.

Для підвищення питомих характеристик електрохромних покриттів на основі композитів $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -полівініловий спирт ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ПВС) було запропоновано оброблювати пласкі електроди лазерним випромінюванням у видимому спектрі. Для цього катодно формували плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ПВС на поверхні скла з шаром SnO_2 допованого F (FTO скло) із розчину нітрату нікелю із додаванням ПВС. Осадження велось за наступних умов: $0,1 \text{ mA/cm}^2$, час осаження 10 хв., розчин містив $0,01 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ та 4% ПВС.

Перед нанесенням плівок, FTO скло обробляли методом «м'якого травлення» у режимі $-0,25 \text{ mA/cm}^2$, 10 с; $+0,25 \text{ mA/cm}^2$, 100 с; $-0,25 \text{ mA/cm}^2$, 40 с; $+0,25 \text{ mA/cm}^2$, 100 с; $-0,25 \text{ mA/cm}^2$, 40 с; $+0,25 \text{ mA/cm}^2$, 100 с у 1 M HCl .

Таким чином формували декілька електродів, частину з яких на наступних стадіях оброблювали

лазером. Електроди без обробки використовували для порівняння характеристик з модифікованими лазером електродами.

Оскільки осажені плівки прозорі, для модифікування лазерним випромінюванням видимого спектру електроди затемнювали у розчині $0,1 \text{ M KOH}$ при розгортці потенціалу від 200 до 750 мВ.

Далі затемнений електрод оброблювали лазером, який частково випалював плівку – рис. 1, 2.

Рис. 1 Фотографія обробленого електроду лазерним випромінюванням

Обробка лазером робилася у відповідності з заданим рисунком через програму керування установки з лазерної обробки.

Електроди (оброблений лазером та без обробки) досліджували у потенціостатичному режимі із паралельним записом прозорості (Т, %, рис. 3) у режимі: 750 мВ 1 хв, 540 мВ 1 хв.

Рис. 2 Зображення поверхні обробленого електроду лазером під скануючим електронним мікроскопом

Рис. 3 Порівняння оптичних характеристик електродів (Б/о – без обробки, Лазером – електрод оброблений лазером).

Після досліджень, отримані профілі струму інтегрували та розраховували середні питомі ємності для катодного та анодного процесів за десять циклів забарвлення-знебарвлення – рис.4. Порівняння показує, що оброблена плівка має більші значення питомої ємності, ніж плівка без обробки.

Рис. 4 Порівняння ємкісних характеристик електродів (Б/о – без обробки, Лазером – електрод оброблений лазером).

Поверхня одного з електродів була оброблена лазерним випромінюванням тільки наполовину, рис. 5а. Після тривалого циклування електроду, частина яка була оброблена показала кращу адгезію плівки до поверхні так як під час промивання дистильованою водою плівка залишалась тільки в частині, яка була оброблена лазером рис. 5б.).

Рис. 5 Фотографія електроду обробленого лазером наполовину: а – після тривалого циклування; б – після промивання водою

Плівки на електродах, що оброблялися лазерним випромінюванням видаляли та вимірювали поверхневий опір. При цьому опір FTO скла залишався практично незмінним – середнє значення 14,4 Ом/кв. у порівнянні з початковим 12,1 Ом/кв.

Висновки

Модифікування електрохромних плівок лазерним випромінюванням покращує їх електрохімічні та адгезійні характеристики; Селективна лазерна обробка може бути застосована для електрохромних електродів, електродів деяких ХДС та сенсорів при цьому вона практично не змінює основну характеристику основи (прозорого електропровідного оксиду) – поверхневого опору.

Література

1. Smart Windows: Energy Efficiency with a View (checking date 06/28/2021) <https://www.nrel.gov/news/features/2010/1555.html>

SELECTIVE MODIFICATION BY LASER RADIATION OF ELECTROCHROMIC COMPOSITE COATINGS Ni(OH)₂-PVA DEPOSITED ON THE FTO GLASS

V. Kotok, V. Kovalenko

Plain-like Ni(OH)₂-polyvinyl alcohol films were precipitated in electrochemical method on a glass base with a layer of SnO₂ doped with fluorine. After that, they were oxidized electrochemically with subsequent modification by laser treatment. A laser diode was used for modification with a power of 0.2 W and a wavelength of 650 nm. With the help of a developed setup on colored films were applied patterns via the program. The comparison of characteristics of treated and non-treated films showed strong differences. The treated films had higher values of specific capacities, better adhesion to FTO glass despite that the decreased area of the film at 7.3 %. Moreover, the investigation of substrates after treatment showed that laser irradiation almost not affected their surface resistance value.

Key words: electrochromic coating, nickel hydroxide, laser modification, laser treatment, capacity, adhesion

АВТОНОМНЕ ДЖЕРЕЛО ЖИВЛЕННЯ НА БАЗІ БАТАРЕЇ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ТА ГЕНЕРАТОРА ВОДНЮ ГІДРОЛІЗНОГО ТИПУ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Розроблені і досліджені портативні енергетичні системи, які включають блок генерування водню та портативну батарею воднево-повітряних паливних комірок. Розроблено реактор для генерування водню шляхом каталітичного гідролізу борогідриду натрію, систему зберігання та подачі лужного розчину NaBH_4 , систему очищення водню і подачі його в паливну батарею. Автономні джерела живлення протестовані стосовно безпеки і ефективності застосування, визначені їхні електричні та енергетичні характеристики.

Вступ

В даний час для створення портативних джерел енергії перспективними є системи на основі воднево-повітряних паливних комірок з протонпровідною мембраною [1,2]. До них відносяться: паливні комірки з анодним окисненням метанолу (паливна комірка з прямим використанням метанолу та паливна комірка з використанням метанолу, реформованого до CO_2 і H_2); паливна комірка з прямим використанням накопиченого чистого водню; паливна комірка з прямим використанням водню отриманого з борогідриду натрію (NaBH_4) або гідриду магнію (MgH_2); паливна комірка з прямим використанням водню, отриманого гідролізом активованого алюмінію. Такі портативні джерела живлення розробляються, в основному, для безпілотних апаратів, роботів і енергетичних систем для надзвичайних ситуацій та мають підвищену автономність. Серед гідридів для отримання водню шляхом гідролізу найчастіше використовується борогідрид натрію [3].

У цій роботі описано конструкцію та результати випробувань автономного джерела живлення на основі системи паливних комірок та генератора водню, в якому здійснювали гідроліз борогідриду натрію.

Експериментальна частина

Автономна система живлення складалася з батареї паливних комірок та генератора водню. Застосували паливну батарею H-30 PEM fuel cell 30W (FCS-B30) потужністю 30 Вт виробництва компанії "Horizon Fuel Cell Technologies". Водень отримували в результаті реакції каталітичного гідролізу NaBH_4 в його лужному розчині в систему заливали 1,1 л 10 % розчину NaBH_4 (+ 5 % NaOH), що було достатньо для живлення паливної батареї потужністю 30 Вт протягом 9 годин.

Для виготовлення нанодисперсних платинових або кобальтових каталізаторів, іммобілізованих на кордієриті, застосували технологічний процес, описаний в [4]. Монолітний каталізатор виготовили з використанням комерційного синтетичного стільникового кордієриту із щільністю квадратних каналів 400 штук на квадратний дюйм (Yixing Nonmetallic Chemical Factory, China). Блок кордієриту мав розміри $60 \times 24 \times 12$ мм і канали з поперечною площею 1 мм^2 .

Основними етапами процесу виготовлення монолітних каталізаторів, іммобілізованих на кордієриті, були: приготування золю для нанесення на кордієрит вторинного носія (Al_2O_3), безпосереднє формування шару вторинного носія та нанесення активного компонента (Pt або Co) на модифіковані керамічні блоки-матриці стільникової структури.

Розчини для нанесення вторинного носія готували наступним чином: азотнокислий алюміній $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ висушували у сушильній шафі при температурі 140°C протягом 12 год. до утворення оксинітрату алюмінію $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Співвідношення азотнокислого алюмінію та оксинітрату алюмінію, який утворювався при термічній обробці, досягало $2,5\text{--}2,7 : 1$. Отриману суміш нітрату та оксинітрату алюмінію розчиняли при кімнатній температурі у воді. Далі розчин доводили до кипіння. При постійному перемішуванні добавляли нітрат амонію і кип'ятили до повного розчинення осаду і утворення прозорого колоїдного розчину золю густиною $1,4 \text{ г/см}^3$. Концентрацію розчину корегували додаванням води або азотнокислого алюмінію і оксинітрату алюмінію. Величину pH розчину ($3,0\text{--}3,5$) контролювали за допомогою індикаторного паперу.

Для нанесення шару вторинного носія керамічний блок занурювали у розчин золю солей алюмінію. Після витримання блоку в розчині (2-3 хв.) залишки розчину видавали з пор та стінок блоку стисненим повітрям та висушували при 110°C , після чого прожарювали при 550°C протягом 3 год.

Введення активного компонента (Pt або Co) в керамічну блочну матрицю, модифіковану шаром вторинного носія, здійснювали шляхом просочування носія водним розчином платино-хлористо-водневої кислоти H_2PtCl_6 або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Після просочування блоки продували повітрям для видалення залишків розчину, сушили на повітрі при температурі 110°C протягом 1 год. і прожарювали при температурі 550°C в атмосфері повітря протягом 3 год. Вміст платини в каталізаторі становив 20 мг на 1 гр керамічного блока, а кобальту – 30 мг на 1 гр керамічного блока. Для активації платини або кобальту проводили їхнє відновлення 10 %-м розчином борогідриду натрію.

У паливній батареї в якості палива

використовували водень. У зв'язку з тим, що водень має великий питомий об'єм, системи зберігання водню зазвичай громіздкі і важкі. Автономна система електроживлення потребує накопичення водню високої щільності, що є дуже важливою умовою створення портативних енергетичних пристроїв. У даній роботі як джерело водню використовували процес каталітичного гідролізу NaBH_4 . Зберігали NaBH_4 у вигляді 10 % водного розчину, який містив 5 % NaOH в якості стабілізуючої добавки.

Генератор водню складався з картриджа, наповненого 10 % лужним розчином NaBH_4 , перистальтичного насоса, реактора з монолітним каталізатором і охолоджуючим вентилятором та осушувача водню. За допомогою перистальтичного насоса розчин NaBH_4 подавали в проточний реактор, де відбувався його каталітичний гідроліз і утворювався водень. Побічний продукт NaBO_2 вилучали в окрему частину картриджа. Після осушувача отримували чистий водень, який використовували для живлення паливних комірок. Роботу насоса і охолоджуючого вентилятора регулювали в залежності від напруги та струму паливної комірки.

Аналіз отриманих результатів

Один картридж з розчином NaBH_4 об'ємом 1,1 л забезпечував роботу батареї паливних комірок потужністю 30 Вт протягом 9-10 год. Гідроліз 10 % лужного (5 % NaOH) розчину NaBH_4 проводили в пласкому проточному реакторі з керамічним монолітним платиновим або кобальтовим каталізатором. При цьому швидкість потоку водню, який утворювався в генераторі, становив не менше 0,42 л/хв. Середня швидкість виділення водню зростала пропорційно при збільшенні швидкості протікання розчину NaBH_4 і досягала значень, достатніх для живлення батареї паливних комірок потужністю до 100 Вт. Однак при зростанні швидкості протікання розчину борогідриду натрію знижувалась ступінь його конверсії із-за зменшення тривалості контакту розчину з каталізатором [5]. Отримані результати показали, що гідролізу NaBH_4 з використанням в якості каталізатора нанодисперсної платини, іммобілізованої на синтетичному кордієриті (загальна формула $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) стільникової структури, поверхнево модифікованому шаром Al_2O_3 , забезпечує високу і стабільну швидкість генерування водню при помірному розігріванні

розчину. Приготовлений аналогічним чином кобальтовий каталізатор проявив дещо нижчу ефективність.

Паливна батарея генерувала робочий струм через навантаження 3,6 А при напрузі 8,4 В. Максимальна робоча температура паливної батареї складала 55°C, а генератора водню – до 70°C. Коефіцієнт корисної дії дослідженого автономного джерела струму обмежувався ефективністю паливної батареї і становить 40 %.

Висновки

Розроблена автономна система електроживлення на основі батареї паливних комірок та генератора водню гідролізного типу. Генерування водню шляхом каталітичного гідролізу NaBH_4 в розробленому генераторі забезпечує стабільну роботу батареї паливних комірок потужністю до 100 Вт. Використання в якості каталітичного носія кордієриту стільникової структури, поверхнево модифікованого шаром Al_2O_3 , дозволило отримати високоефективні монолітні каталізатори гідролізу NaBH_4 тривалої дії. Активність кобального каталізатора була дещо нижчою за активність платинового каталізатора, однак, враховуючи різницю у вартості кобальту і платини, можна вважати перспективним і кобальтовий каталізатор.

Список літератури

1. Kim T. *NaBH₄ (sodium borohydride) hydrogen generator with a volume-exchange fuel tank for small unmanned aerial vehicles powered by a PEM (proton exchange membrane) fuel cell* // *Energy*. – 2014. – V. 69. – P. 721-727.
2. Bradley T.H, Moffitt B.A, Mavris D.N, Parekh D.E. *Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft* // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 171, No 2. – P. 793-801.
3. Ping Dai, Xi Zhao, Dongyan Xu et al. *Preparation, characterization, and properties of Pt/Al₂O₃/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor* // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, No 53. – P. 28463-28470.
4. Стрижак П.Є., Соловійов С.О., Трипольський А.І. та ін. Автономний безполум'яний генератор тепла на основі каталітичного окиснення метану або пропан-бутанової суміші для опалення різних об'єктів, в тому числі в польових умовах // *Наука та інновації*. – 2016. – Т. 12, № 5. – С. 32-46.
5. Куцый А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К. та ін. Закономірності гідролізу борогідриду натрію в проточному реакторі з платиновим каталізатором // *V Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*. Мат-ли конф. – Житомир: Вид.: О.О. Євенок, 2021. – С. 171-172.

AUTONOMOUS POWER SUPPLY BASED ON FUEL CELL BATTERY AND HYDROLYSIS TYPE HYDROGEN GENERATOR

Yu.K. Pirskey, F.D. Manilevich, A.V. Kutsyi

Portable power systems that include a hydrogen generation unit and a portable battery of hydrogen-air fuel cells have been developed and researched. A reactor for hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride, a system for storage and supply of alkaline NaBH_4 solution, a system for purification of hydrogen and its supply to the fuel battery have been developed. The autonomous power sources have been tested for safety and efficiency, and its electrical and energy characteristics have been determined.

Key words: hydrogen generation, sodium borohydride, hydrolysis, fuel cells, autonomous portable power sources

ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ НА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ СПЛАВУ FeCoMo

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Методом імпедансної спектроскопії проаналізовано корозійну поведінку системи «сталева основа - гальванічне покриття тернарним сплавом FeCoMo». Показано, що властивості досліджуваної системи є частотнозалежними. В області високих частот еквівалентна схема містить індуктивність, що пов'язано з наявністю власних магнітних властивостей об'єкта дослідження. Елементи сталої фази в усьому діапазоні частот мають дифузійну природу. Острівкові покриття, які формуються в початковий період осадження, блокують відповідну поверхню і не ініціюють зсув потенціалу підкладки у позитивний бік. Таким чином, відбувається монотонний перехід від корозійної поведінки сталі до корозійної поведінки тернарного сплаву. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що корозійна стійкість тернарних сплавів FeCoMo визначається формуванням плівки оксидів тугоплавкого металу, а за механізмом захисної дії тернарний сплав є бар'єрно-захисним.

Вступ

Надійність і ресурс будь-яких виробів значною мірою визначаються фізико-хімічними характеристиками їх поверхні, тому вирішальне значення при розробці технології отримання нових матеріалів відіграють питання синтезу та випробувань функціональних покриттів. Одним з найбільш перспективних видів покриттів є багатокомпонентні електрохімічні сплави тріади заліза з d^4 -елементами. Автори, зокрема, розробили процес електростимульованого нанесення сплаву FeCoMo на сталеві підкладки. Функціональні характеристики цих покриттів істотно перевершують характеристики сплавотвірних металів [1]. Цільовим призначенням покриття поряд з підвищенням поверхневої твердості, зносостійкості, каталітичної активності, є захист виробу від корозійного руйнування. У процесі всебічного дослідження фізико-хімічних властивостей тернарного сплаву було показано, що збільшення вмісту в сплаві тугоплавкого металу підвищує його корозійну стійкість [2]. Додаткову інформацію про природу і механізм захисної дії покриття сплавом FeCoMo може дати розгляд початкової стадії його електрокристалізації. Ця стадія є визначальною при формуванні нової кристалічної фази, а відповідно, і при формуванні фізико-хімічних властивостей і типу захисної дії, які буде мати нова фаза.

Експериментальна частина

Аналіз корозійної поведінки сплавів здійснювали методом аналізу поляризаційних залежностей та імпедансної спектроскопії у середовищі 3% NaCl. Спектри реєстрували у двохелектродній комірці. Робочий електрод у вигляді циліндра площею 8 мм² був розташований коаксіально до допоміжного. Площа допоміжного

електроду перевищувала площу робочого більш, ніж на два порядки величини, завдяки чому всі безпосередньо отримані дані коректно віднести до робочого електроду. Для вимірювань використовували потенціостат Versastat 4 фірми Princeton Applied Research, оснащений модулем Frequency Response Analyser для аналізу спектрів електродного імпедансу в інтервалі частот $10^{-3} - 10^5$ Гц. Керування модулем здійснювали за допомогою програми VtrsaStudio за стандартною процедурою. Моделювання будови та стану межі розділу фаз виконували методом еквівалентних схем заміщення. До розгляду прийнято параметри з похибкою моделювання не більш 10%. Вимірювання проводились при температурі 20 ± 1 °C.

Аналіз отриманих результатів

Встановлено, що спектроскопія електродного імпедансу (CEI) електродів з покриттями тернарним сплавом в координатах Найквіста і Боде відображають той факт, що досліджувані системи можна описати модифікованою еквівалентною схемою Войта, яка призначена для опису мультифазних систем. За результатами попередніх досліджень [3] було встановлено, що Попередні дослідження показали, що еквівалентна схема містить частотнозалежні елементи, тому весь діапазон частот було розділено на два піддіапазони: область низьких частот ($10^{-1} - 10^2$ Гц) і область середніх та високих частот ($10^2 - 10^5$ Гц).

В області низьких частот еквівалентна схема електроду з покриттям FeCoMo містить чотири елемента – опір електроліту, ємність, фарадеевський опір та елемент постійної фази (CPE) (Рис.а). При цьому елемент сталої фази відбиває вплив напівскінченної дифузії ($n=0,7$). В області середніх і високих частот з'являються додаткові елементи: індуктивність, пов'язана з наявністю власних

магнітних властивостей зразка, активний опір і другий елемент сталої фази, що характеризують оксидну плівку на межі розподілу електроліт / покриття (Рис.б). Таким чином, можна стверджувати, що дифузія перебігає в тонкому поверхневому шарі

Рис. Еквівалентні схеми імпедансу системи в області низьких (а) та високих (б) частот

оксиду, а межа між плівкою та поверхнею металевої фази майже не перешкоджає електричному струму, оскільки абсолютні значення омичного опору коливаються в інтервалі 20 -35 Ом.

Раніше було показано [4], що розподіл по товщині покриття FeCoMo характеризується симбатною залежністю вмісту молібдену від товщини плівки осаду. В даній роботі проаналізовані частотні спектри, отримані для систем з різною товщиною покриття тернарним сплавом FeCoMo на сталевій підкладці. Виявилось, що залежність густини струму корозії від товщини покриття, знайдена у відповідності до фарадеївського опору, лінеаризується у напівлогарифмічних координатах, причому

закономірність діє аж до нульової концентрації сплаву на поверхні. Можна зробити висновок, що острівкові покриття, які формуються в початковий період осадження, блокують відповідну поверхню і не ініціюють зсув потенціалу підкладки у позитивний бік, завдяки чому відбувається монотонний перехід від корозійної поведінки сталевій основи до корозійної поведінки тернарного сплаву.

Слід відзначити досить високу кореляцію даних, які отримані методами аналізу поляризаційних залежностей і методом CEI, що свідчить про достовірність результатів і коректність використаних підходів.

Висновки

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що корозійна стійкість тернарних сплавів FeCoMo визначається формуванням плівки оксидів тугоплавкого металу, а за механізмом захисної дії тернарний сплав є бар'єрно-захисним.

Список літератури

1. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 383. P. 346–352.
2. Sachanova Yu. I., Ermolenko I. Yu., Ved' M. V. at al. Influence of the Contents of Refractory Components on the Corrosion Resistance of Ternary Alloys Based on Iron and Cobalt. *Mater. Sci.* 2019. Vol. 54, № 4. P. 556-566.
3. Nenastina T.A., Ved M.V., Sakhnenko M.D., Yermolenko I.Yu., Proskurina V.O., Volobuyev M.M. Corrosion behavior of the electrolytic ternary cobalt alloys with Mo(W) and Zr in alkaline solution. *Укр. хім. журн.*, 2019, Vol. 85, No 12. P. 96 – 107.
4. Єрмоленко І. Ю. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості: монографія / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко. – Х.: ФОП Бровін О.В., 2019. – 248 с.

INFLUENCE OF CRYSTAL PHASE FORMATION CONDITIONS ON FeCoMo ALLOY CORROSION BEHAVIOR

O.P. Pospelov, I.Yu. Yermolenko, V.O. Proskurina, M.D. Sakhnenko, A.V. Dzhenyuk, S.I. Syubanova

The corrosion behavior of the galvanic coating on the steel base with the ternary alloy FeCoMo was analyzed by impedance spectroscopy. It is shown that the properties of the system are frequency-dependent. In the high frequency range, the equivalent circuit contains inductance, which is due to the presence of the sample's own magnetic properties. The elements of the constant phase in the entire frequency range have a diffusion nature. Island coatings, which are formed in the initial period of deposition, block the corresponding surface and do not initiate a shift of the substrate potential in the positive direction. Thus, there is a monotonous transition from the corrosion behavior of steel to the corrosion behavior of ternary alloy. The obtained data allow us to conclude that the corrosion resistance of ternary alloys FeCoMo is determined by the formation of a film of refractory metal oxides, and protective action mechanism of ternary alloy is barrier-protective.

Key words: ternary alloy FeCoMo, corrosion behavior, impedance spectroscopy, protective action mechanism

ВПЛИВ ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського»

У роботі представлено дослідження впливу постійного магнітного поля та примусової конвекції на електроосадження бінарних сплавів CoMo, CoW та CoRe з цитратно-пірофосфатних електролітів. Проведено моделювання сил, що діють на заряджені частинки у розчині та бульбашки водню, що виділяється на катоді при накладенні магнітного поля та показано, що значний внесок у процес утворення конвективних потоків у прикатодному шарі дає мікро-МГД ефект, який створюється неоднорідністю та шорсткістю поверхні феромагнітного покриття, намагніченого до насичення у процесі електроосадження. Наслідком цього є зміна хімічного складу та виходу за ступом сплавів у порівнянні з електролізом за відсутності магнітного поля.

Вступ

Дослідженню впливу постійних, змінних та градієнтних магнітних полів на кінетику електрохімічних процесів останнім часом приділяється багато уваги, завдяки можливості управління хімічним складом та поліпшення якості металів та сплавів з різною магнітною сприйнятливостю [1, 2], а також додаткової інтенсифікації електрокаталітичних процесів таких, наприклад, як виділення водню [3, 4]. Сили та явища, що виникають під час електроосадження в постійному магнітному полі (ПМП), ще не повністю зрозумілі й описані, дослідники все ще розробляють нові пояснення, моделі та рівняння для опису ефектів, що виникають, а також шукають нові застосування магнітоелектролізу. Вплив магнітного поля головним чином пов'язано з силою Лоренца та магнітогідродинамічним (МГД) ефектом [5, 6]. Вплив ПМП різної напруженості на електроосадження бінарних сплавів CoMo та CoW, а також тернарного сплаву CoWMo було досліджено також авторами [7, 8] і показано, що магнітне поле сприяє збільшенню вмісту у сплаві феромагнітного компонента, тобто кобальту, утворення мелкокристалічного та менш напруженого осаду.

Отримання магнітного електролітичного сплаву в магнітному полі є складним та багатофакторним процесом, у якому МГД-ефект не є простим аналогом перемішування розчину, а поєднання сили Лоренца та магнітної рушійної сили може визначати не тільки дифузний процес, але і всю кінетику електродних реакцій. Метою цієї роботи є дослідження впливу наявності / відсутності механічного перемішування, накладання постійного магнітного поля та напряму вектора магнітної індукції на хімічний склад та вихід за струмом сплавів CoMo, CoW та CoRe, а також математичне моделювання впливу магнітного поля на осадження феромагнітного покриття.

Експериментальна частина

Електроосадження сплавів CoW, CoMo та CoRe проводили з цитратно-пірофосфатних електролітів (рН 9.0), концентрація металів у яких представлена у табл. 1, крім того кожен розчин містить, моль·л⁻¹:

Na₃Cit – 0.2; K₄P₂O₇ – 0.2; Na₂SO₄ – 0.3. Покриття були отримані в термостатованій комірці при температурі 50°C у гальваностатичному режимі за допомогою джерела постійного струму ЛІПС-35 при щільності струму осадження 10 мА·см⁻². В якості робочого електрода використовували мідну пластинку площею 1 см², анодом була платина. Для дослідження впливу масопереносу на хімічний склад, вихід за струмом та морфологію поверхні сплави були отримані за умов природної конвекції, інтенсивного механічного перемішування при швидкості обертання магнітної мішалки 300 об·мін⁻¹, а також при впливі сили Лоренца в постійному магнітному полі.

Таблиця 1

Склад розчинів для електроосадження (моль·л⁻¹).

	CoSO ₄	Na ₂ WO ₃	Na ₂ MoO ₃	KReO ₄
№1	0.1	0.2	-	-
№2	0.1	-	0.02	-
№3	0.1	-	-	0.01

Магнітне поле, напруженість якого складала 0.6 Тл створювали за допомогою лабораторного електромагніту при орієнтації поверхні робочого електрода перпендикулярно та паралельно лініям магнітної індукції.

Аналіз отриманих результатів

Для отримання покриттів були обрані цитратно-пірофосфатних електроліти осадження, склад яких був підібраний виходячи з попередніх досліджень [9] для отримання покриттів, що містять ≈80 ат.% кобальту.

На рис. 1-а видно, що, незважаючи на значну різницю у концентраціях солей металів у розчинах, за умов примусової конвекції осаджуються покриття, що містять приблизно однакову кількість тугоплавких металів 21–24 ат.%. У разі застосування постійного магнітного поля видно вплив природи тугоплавкого металу, яке полягає в тому, що зміст вольфраму в сплавах збільшується на 3-5 ат.% При орієнтації перпендикулярно і паралельно поверхні електрода відповідно; зміст молибдену практично не залежить від умов осадження та способів створення конвективних потоків, а зміст ренію різко знижується до 8 ат.%.

Рис. 1. Вміст тугоплавких металів у бінарних сплавах CoW, CoMo та CoRe (а) та вихід за струмом сплавів (б) в залежності від умов масопереносу.

Вплив магнітного поля також проявляється у швидкості осадження покриттів та величині виходу за струмом (Рис. 1-б). У нашому випадку примусова конвекція та МГД ефект мають однаковий вплив на інтенсифікацію процесу електроосадження для сплавів CoW та CoMo. У разі сплавів CoRe вихід за струмом при осадженні у магнітному полі на 20% нижче, ніж при перемішуванні. Проте видно, що МГД-ефект сприяє підвищенню виходу по струму кобальту в порівнянні з процесом без перемішування.

У даній роботі представлена математична модель, яка враховує одночасно рух рідини та бульбашок газу у магнітному полі, а також вплив неоднорідності та шорсткості поверхні. Так як покриття, що отримані є феромагнітними та намагнічені до насичення у зовнішньому

магнітному полі 0.6 Тл, доданому у процесі електроосадження, то у прикатодному шарі магнітне поле не буде однорідним, а буде являти собою суперпозицію зовнішнього магнітного поля та магнітостатичного поля розсіювання намагнічених феромагнітних мікронеоднорідностей поверхні. Таким чином, розподіл об'ємної щільності сили Лоренца поблизу електроду суттєво залежить не тільки від величини та напрямку індукції зовнішнього магнітного поля та щільності струму, а й від форми та розмірів мікронеоднорідностей поверхні електроду, а також від його намагніченості, що призводить до мікро-МГД ефекту.

При цьому сили, що діють на бульбашки в магнітному полі (електромагнітна виштовхуюча сила, градієнтна магнітна сила), значно менше виштовхуючої сили Архімеда, що викликає спливання бульбашок, але великі (з характерними розмірами порядку 10 мкм) намагнічені до насичення неоднорідності структури поверхні феромагнітного покриття можуть створювати градієнтні магнітні сили, які можна порівняти по порядку величини з силою Архімеда.

Робота виконана в рамках Цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», проєкт № 7-21, 2021.

Список літератури

- J.A. Koza, F. Karnbach, M. Uhlemann, J. Mccord, C. Mickel, A. Gebert, S. Baunack, L. Schultz // *Electrochem. Acta*. 55 (2010) 819–831.
- V. R. Rao, K. V. Bangera, H. A. Chitharanjan // *J Magn Magn Mat* 345 (2013) 48–54.
- M. Zieliński // *J Adv Chem Eng* 4 (2014) 106.
- O. Aaboubi // *International journal of hydrogen energy* 36 (2011) 4702 - 4709.
- O. Lioubashevski, E. Katz, I. Willner // *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5778–5784.
- K. Kołodziejczyk, E. Miękoś, M. Zieliński, M. Jaksender, D. Szczukocki, K. Czarny // *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1629–1647.
- M. Zieliński // *Materials Chemistry and Physics* 141 (2013) 370–377.
- M. Zieliński, E. Miękoś // *J Appl Electrochem* 38 (2008) 1771–1778.
- Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Кублановський В. С. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2020. – Т. 56. – С. 66–70.

INFLUENCE OF CONSTANT MAGNETIC FIELD ON ELECTRODEPOSITION OF COBALT ALLOYS WITH REFRACTORY METALS

Yu. S. Yapontseva, O.Yu. Gorobets, T.V. Maltseva, V. M. Zaichenko, V.S. Kublanovsky

The paper presents a study of the effect of a constant magnetic field and mechanical stirring on the electrodeposition of binary alloys CoMo, CoW and CoRe from citrate-pyrophosphate electrolytes. The modeling of forces acting on charged particles in solution and hydrogen bubbles released at the cathode during magnetic field application is performed and it is shown that a significant contribution to the mixing of the solution near the electrode surface gives micro-MHD effect created by inhomogeneity and roughness of surface magnetized to saturation in the process of electrodeposition. The consequence of this is a change in the chemical composition and current efficiency of alloys in comparison with electrolysis in the absence of a magnetic field.

Key words: electrodeposition, alloy, constant magnetic field, cobalt, molybdenum, tungsten, rhenium.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo)-ЕЛЕКТРОДІВ В РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

За результатами аналізу катодних поляризаційних залежностей визначено густину струму обміну модельної реакції електрохімічного виділення водню (ЕВВ) на Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo)-електродах. Встановлено, що на сплав Fe-Mo-W виділення водню відбувається з уповільненою стадією розряду в лужному середовищі та електрохімічної десорбції за низьких значень рН. На сплавах Fe-Co-W(Mo) значення сталої Тафеля b_k коливаються в межах $\sim 0,20-0,25$, що свідчить про уповільнену стадію електрохімічної десорбції за механізмом Гейровського та вказує на суттєвий вплив розмірного ефекту та рельєфу поверхні на каталітичні властивості покриттів. Густина струму обміну водню $i^0(\text{H}_2)$ на сплавах Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo) вище ніж на індивідуальних металах, перевищує цей параметр для бінарних сплавів і співставна з показниками для платинових металів, що робить їх конкурентоздатними як каталітичні системи в реакціях ЕВВ.

Вступ

Одним із шляхів зниження собівартості електролізерів для електролізу води є розробка нових ефективних каталітично-активних матеріалів для електрохімічного синтезу водню і кисню, як альтернативи на заміну коштовних платинових електродів. Автори [1], відмічають вищу каталітичну активність гальванічних сплавів Ni(Co,Fe)-Mo, порівняно із литими металами Mo і Pt. За результатами досліджень [2] встановлено, що покриття Co-Mo з більшим коефіцієнтом шорсткості доцільно розглядати як електроди реакції виділення водню в лужному середовищі. На думку авторів [3] в кислому середовищі перспективною є система Co-Mo, а в лужному високу каталітичну активність і стабільність в умовах електролізу виявляють покриття ReNi. Дослідження сплавів Co-Re і Co-W-Re довели, що використання тернарних композицій дозволяє збільшити майже на порядок величини густину струму обміну та зменшити перенапругу водню на 150–170 мВ, порівняно з кобальтом [4].

В даній роботі обговорюються результати досліджень каталітичної активності гальванічних покриттів Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo) в реакції електрохімічного виділення водню (ЕВВ).

Експериментальна частина

Дослідження каталітичної активності тернарних покриттів здійснювали на зразках $\text{Fe}_{73}\text{Mo}_{21}\text{W}_6$, $\text{Fe}_{59}\text{Co}_{33}\text{W}_8$, $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{36}\text{W}_{10}$, $\text{Fe}_{51}\text{Co}_{36}\text{Mo}_{13}$, $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Mo}_{38}$ (ат. %, у перерахунку на метал), осаджених на сталеву підкладку Ст3 з комплексних електролітів [5]. Оцінку каталітичної активності проводили за показниками універсальної кінетичної характеристики процесу – густини струму обміну модельної реакції електрохімічного виділення водню $i^0(\text{H}_2)$ і коефіцієнтів Тафеля (a_k , b_k), оскільки ці параметри відомі для найбільш ефективних каталізаторів (платини) і індивідуальних металів. Шляхом екстраполяції лінійних ділянок катодної поляризаційної залежності у напівлогарифмічних координатах

$\Delta E - \lg i_k$, віддалених від рівноважного потенціалу не менше ніж на 200 – 300 мВ, визначали $i^0(\text{H}_2)$. Сталу

Тафеля b_k визначали за кутом нахилу лінійних ділянок залежностей, отриманих за даними паралельних вимірювань для того ж самого матеріалу в ідентичних умовах.

Аналіз отриманих результатів

Відомо, що відновлення водню на кобальті відбувається з уповільненою стадією розряду за механізмом Фольмера-Гейровського ($b = -0,1$ В), що для кислого середовища описується реакцією:

для нейтрального та лужного:

На металах підгрупи молібдену відновлення водню описано тією ж послідовністю кроків, проте лімітуючою стадією є електрохімічна десорбція (гейрівський крок), що перебігає в кислому середовищі за реакцією

і в нейтральному та лужному:

Перенапруга реакції ЕВВ на сплавах Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo) (табл. 1) змінюється не тільки в середовищах різної кислотності, а й залежить від складу досліджуваних покриттів. На Fe-Mo-W-електродах значення сталої b_k змінюються від 0,3 у кислому до 0,14 в лужному середовищах, що свідчить про перебіг реакції виділення водню за механізмом Фольмера в лужному середовищі та Фольмера-Гейровського за низьких значень рН. На користь такого припущення свідчить і доволі низька величина сталої a_k при рН = 3, що можна пояснити звільненням поверхні електроду від поверхневих оксидів і розвиненою поверхнею покриття. Електрокаталітична поведінка сплавів Fe-Co-W(Mo) відрізняється від Fe-Mo-W. Враховуючи більшу спорідненість вольфраму до водню порівняно з Мо, логічно очікувати меншу каталітичну активність плівок Fe-Co-W. Дійсно, густина струму обміну водню на сплав Fe-Co-Mo вища за вольфрамвмісні покриття незалежно від кислотності розчину.

Таблиця 1 – Електрокаталітичні характеристики матеріалів в реакції виділення водню

Електродний матеріал, вміст металу, ат. %	Середовище								
	кисле			нейтральне			лужне		
	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg i_H^0$, [А/см ²]	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg i_H^0$, [А/см ²]	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg i_H^0$, [А/см ²]
Pt	0,1*	0,03*	3,33*	-	-	-	0,31*	0,10*	3,10*
Fe	0,7*	0,12*	5,83*	-	-	-	0,76*	0,11*	6,91*
Co	0,62*	0,14*	4,43*	-	-	-	0,6*	0,14*	4,29*
Mo	0,66*	0,08*	8,25*	-	-	-	0,67*	0,14*	4,79*
Co ₇₆ Mo ₂₄	0,13*	0,03*	4,1*	-	-	-	0,42*	0,10*	4,2*
Fe ₇₃ Mo ₂₁ W ₆	1,06	0,3	3,5	0,64	0,19	3,40	0,54	0,14	3,85
Fe ₅₉ Co ₃₃ W ₈	1,0	0,28	3,6	0,7	0,22	3,2	0,66	0,21	3,2
Fe ₅₄ Co ₃₆ W ₁₀	0,68	0,19	3,6	0,72	0,2	3,6	0,96	0,25	3,8
Fe ₅₁ Co ₃₆ Mo ₁₃	0,68	0,24	2,83	0,48	0,20	2,40	1,00	0,24	4,1
Fe ₃₁ Co ₃₁ Mo ₃₈	0,84	0,26	3,20	0,94	0,25	3,76	0,46	0,14	3,28

* – значення наведені за [6]

Така поведінка покриттів пов'язана, по-перше, не тільки зі співвідношенням вмісту легуючих компонентів у сплавах, а найімовірніше, зі співвідношенням інтерметалевих сполук [7] та наявністю в складі покриттів оксидів змінної валентності вольфраму/молібдену [7]. По-друге, за результатами АСМ-аналізу поверхні покриттів, для сплаву Fe-Co-Mo характерна не тільки локальна, а й загальна анізотропія властивостей [8], отже, рельєф поверхні та розмірний фактор мають не останнє значення у формуванні електрокаталітичних властивостей тернарних покриттів. Підтвердженням суттєвого впливу на електрокаталітичні властивості покриттів саме розмірного ефекту є значення сталої b_k ($\sim 0,2$), що свідчить про уповільнену хімічну десорбцію за механізмом Гейровського, вплив якої буде зростати при збільшенні шорсткості поверхні.

Висновки

Встановлено, що густина струму обміну реакції електрохімічного виділення водню на сплавах Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo) вище за індивідуальні метали та перевищує цей параметр для бінарних сплавів, що обумовлено співосадженням в сплав елементів, розташованих по різні боки лінії тренду залежності струму обміну водню від різниці енергії зв'язку «метал – гідроген» і «метал – кисень», впливом розмірного параметру та характеру рельєфу поверхні тернарних сплавів, що забезпечує формування синергетичної системи, близької за властивостями до платини і паладію.

CATALYTIC ACTIVITY OF Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo)-ELECTRODES IN THE REACTION OF HYDROGEN ELECTROCHEMICAL REDUCTION

I.Yu. Yermolenko, M.D. Sakhnenko, Yu.I. Tur, I.I. Stepanova, Yu.A. Zhelavska, V.V. Saray

According to the results of the analysis of cathode polarization dependences, the exchange density of the model reaction of the hydrogen electrochemical reduction (HER) at the Fe-Mo-W, Fe-Co-W (Mo)-electrodes was determined. It was found that on the Fe-Mo-W alloy hydrogen reduction occurs with a delayed stage of discharge in an alkaline environment and electrochemical desorption at low pH values. On Fe-Co-W (Mo) alloys, the values of the Tafel constant b_k fluctuate in the range of ~ 0.20 – 0.25 , which indicates a delayed stage of electrochemical desorption by the Geirowski mechanism and indicates a significant effect of the size effect and surface relief on the catalytic properties of coatings. Exchange current density $i^0(H_2)$ on the alloys Fe-Mo-W, Fe-Co-W (Mo) is higher than individual metals, exceeds this parameter for binary alloys and is comparable to those for platinum metals, which makes the coating competitive as catalytic systems in HER-reactions.

Key words: hydrogen electrochemical reduction, catalytic properties of coatings, ternary galvanic coatings.

Список літератури

1. Vernickaitė E., Bersirova O., Cesiulis H. et al. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate // *Bath. Coatings*. 2019. V. 9. P. 85.
2. Casciano P.N.S., Benevides R.L., Santana R.A.C. et al. Factorial design in the electrodeposition of Co–Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 723. P.164–171.
3. Kuznetsov V.V., Gamburg YuD., Zhulikov V.V. et al. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*. 2020. V. 354. P. 10.
4. Yapontseva Y., Maltseva T., Kublanovsky V. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on core, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte // *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. V. 86(9). P.28-38.
5. Ved' M.V., Ermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. et al. Methods for controlling the composition and morphology of electrodeposited Fe–Mo and Fe-Co-Mo coatings // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2017. Vol. 53, No. 6. P. 525–532.
6. Gennero M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: Re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes // *Electrochimica Acta*. 1998. Vol. 44. P. 841–851.
7. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu. et al. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. Chapter 1: in the book *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications, Springer Proceedings in Physics 214*, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). 2018. P. 3–34.
8. Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D. et al. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. –Vol. 12. – P. 352.

АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА ЗОЛОТОМУ ЕЛЕКТРОДІ В КИСЛОМУ ХЛОРИДНО-ЦИТРАТНОМУ РОЗЧИНІ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У роботі вивчено кінетику і механізм анодних реакцій, які відбуваються на золотому електроді в розчині електроліту, компонентами якого є хлорид натрію і лимонна кислота. Встановлено, що іони хлору є активаторами процесу і лігандом, завдяки чому золото розчиняється з утворенням комплексної сполуки $Au(I)$, а лимонна кислота є буфером і лігандом. Механізм анодної реакції включає в себе наступні стадії: іонізацію, гетерогенну реакцію асоціації комплексу золота з хлорид-іонами, дифузію комплексних аніонів в об'єм розчину та гомогенну реакцію заміщення хлорид-іонів на цитрат-іони всередині комплексу. Анодне розчинення золота в гальваностатичному режимі перебігає стабільно, з високим виходом за струмом.

Вступ.

Анодні процеси на золоті в хлоридних розчинах вивчені в електрохімії достатньо широко. Відомо, що важливе значення в анодному процесі має адсорбція хлорид-іонів і витіснення ними кисню на поверхні золота з найтоншої оксидної плівки. Це обумовлює електрохімічну нестабільність золота і здатність його до анодного розчинення навіть в мало концентрованих хлоридних середовищах [1].

Анодна поляризація в таких електролітах, як правило, призводить до розчинення золота, що відбувається стадійно. Першою стадією є руйнування кристалічної решітки поверхневого шару золота. Потім відбувається іонізація, в результаті якої утворюються іони Au^+ . Залежно від концентрації хлорид-іонів (ліганду), в розчині можуть утворюватися комплексні іони золота $AuCl_2^-$ та $AuCl_4^-$. Найбільш стійкими є аніони, в яких золото є тривалентним [2]. Такі розчини мають характерний жовтий колір. Константа нестійкості комплексних аніонів $AuCl_2^-$ становить $10^{-9,42}$ [3]. Додавання к хлоридним розчинам лимонної кислоти суттєво впливає на анодний процес і характер комплексної сполуки золота, що утворюється в розчині електроліту [4].

Тому метою дослідження було вивчення кінетики і механізму реакцій, що перебігають на золотому електроді в кислих хлоридно-цитратних розчинах, встановлення впливу факторів на швидкість процесу та анодний вихід за струмом, визначення типу комплексної сполуки золота.

Методика експерименту.

Для дослідження анодної поведінки золота застосовували поляризаційні вимірювання, стаціонарний електроліз та гравіметрію. Поляризаційні вимірювання проводили в термостатичній комірці типу ЯСЭ-2 з робочим об'ємом 100 мл у діапазоні температур 15–25 °С. Експеримент здійснювали за допомогою імпульсного потенціостату ПИ 50-1.1 із програматором ПР-8. Зміни електричного струму або напруги фіксували самописним приладом ЛКД-

4. Реєстрований струм при цьому відносили до геометричної поверхні досліджуваного зразку. Робочий електрод був виготовлений із золота марки Зл999,9. Як допоміжний електрод використовували платиновий електрод марки Пл99,9. Вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлорид-срібного електроду порівняння марки ЭВЛ-1М1. Значення електродних потенціалів перераховували за водневою шкалою.

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 подано анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на золотому електроді в розчинах таких речовин – хлориду натрію, лимонної кислоти, а також у кислому хлоридно-цитратному розчині. На кривих 1 і 4 спостерігаються ділянки активного розчинення золота з досягненням граничної густини струму, переходу в пасивний стан, а також спільного розчинення золота і виділення газоподібного кисню. Потенціал активації дорівнює 1,04 В. При анодному розчиненні золота можливо перебігання електрохімічних реакцій (1–4), але фактично перебігають реакції (3) і (4):

Стаціонарний потенціал, що реєструється на золотому електроді в розчині лимонної кислоти, дорівнює 0,96 В. При зсуві потенціалу в область позитивних значень (крива 2) спостерігається плавне зростання анодної густини струму. Занадто малі величини j_a до досягнення потенціалу 1,6 В вказують на реакцію утворення оксиду золота:

Рис. 1. Анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, отримані на Au-електроді, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 10^{-2}\text{ В/с}$: 1 – 1 М NaCl; 2 – 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 3 – 0,15 М NaCl, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 4 – 0,15 М NaCl

Отже анодного розчинення золота в розчині лимонної кислоти не відбувається. Це обумовлено відсутністю в розчині електроліту речовин, які є сильними окисниками або активаторами процесу анодного розчинення золота.

У кислому хлоридно-цитратному розчині стаціонарний потенціал золотого електрода дорівнює 0,97 В. Поляризаційна крива (3) на рис. 1 має спільні риси з кривою (4), однак, величина анодної поляризації для неї є значно більшою.

Анодне розчинення золота в гальваностатичному режимі при густині струму $0,5\text{ мА/см}^2$ відбувається стабільно при виході за струмом 75,5 %. Вимірювання рівноважного потенціалу в електроліті з вмістом розчиненого золота 5 мг/л довело, що він дорівнює 0,743 В. Таке значення потенціалу свідчить про те, що в даному розчині знаходяться комплексні іони золота, але це не AuCl_2^- , бо інакше відбувалося би їх подальше окиснення до більш стабільних іонів AuCl_4^- , і розчин мав би жовтий колір, який звичайно мають розчини тетрахлороауратів. Але розчин протягом всього часу дослідження і при тривалому зберіганні був безбарвним.

У початковий момент іонізації золота дійсно утворюється комплексний аніон, який представляє

собой хлорид золота (I). Але в об'ємі розчину електроліту один або два іона хлору в такому комплексі заміщуються відповідно одним або двома іонами цитрату, і утворюється комплекс цитрату золота, що має константу нестійкості приблизно $5 \cdot 10^{-13}$.

Таким чином, можна припустити, що анодне розчинення золота в кислих хлоридно-цитратних розчинах перебігає за наступним механізмом:

Реакція заміщення лігандів є гомогенною і перебігає протягом однієї години. Кількість цитрат-іонів у комплексі золота, що утворюється, залежить від концентрації лимонної кислоти у приготовленому розчині: чим вона більше, тим відповідно більше іонів хлору буде заміщено іонами цитрату.

Висновки.

Встановлено роль компонентів розчину для отримання комплексної сполуки золота: хлорид натрію є активатором анодного процесу і лігандом, лимонна кислота є буфером і лігандом. Процес відбувається при кімнатній температурі (15–25 °C). Проведення його при малих густинах струму ($0,5\text{--}1\text{ мА/см}^2$) сприяє високому виходу за струмом і запобігає перебіганню побічних реакцій.

Список літератури:

1. Бусев А. И. Аналитическая химия золота / А. И. Бусев, В. М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
2. Паддефет Р. Химия золота / Р. Паддефет; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
3. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – Л.: Химия, 1966. – 592 с.
4. Smirnova O. The Synthesis of Gold Nanoparticles in Chloride-Citrate Water Solutions Obtained Using the Electrochemical Method / A. Pilipenko, A. Vovk, A. Nikonov, A. Zhytomyrskiy, Z. Mukhin // IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) / IEEE UKRAINE SECTION IGOR SIKORSKY. – Kyiv: POLYTECHNIC INSTITUTE, April 22-24, 2020 Kyiv, Ukraine. – P. 503–506.

ANODIC PROCESSES ON A GOLD ELECTRODE IN AN ACIDIC CHLORIDE-CITRATE SOLUTION

A.O. Vovk, O.L. Smirnova, A.I. Pilipenko

The kinetics and mechanism of anodic reactions occurring at the gold electrode in an electrolyte solution, the components of which are sodium chloride and citric acid, are studied. Chlorine ions have been shown to be process activators and ligands, so that gold dissolves to form the Au (I) complex, and citric acid is a buffer and ligand. The mechanism of the anodic reaction includes the following stages: ionization of gold, heterogeneous reaction of association of the complex with chloride ions, diffusion of complex anions into the volume of the solution and homogeneous reaction of substitution of chloride ions to citrate ions within the gold complex. The dissolution of gold in the galvanostatic mode is stable with a high current output.

Key words: gold electrode, anodic dissolution, sodium chloride, citric acid, gold citrate complex.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ПОВЕРХНІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Ti4Al6V У ФТОРИДВІСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ НА ОСНОВІ СУМІШІ ЕТИЛЕНГЛІКОЮ І ВОДИ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

²Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Досліджені процеси формування оксидних плівок на сплаві Ti6Al4V в умовах анодної поляризації у змішаних органічно-водних електролітах з додаванням фториду натрію. Показано, що введення до складу електроліту іонів-активаторів обумовлює формування двошарових оксидних плівок, які складаються з тонкої бар'єрної і потовщеної пористих складових. Дослідження процесів оксидування сплаву методом формувальних залежностей дозволило встановити вплив концентрації фториду натрію, анодної густини струму, співвідношення спирту і води у розчині на динаміку утворення оксидних шарів. На підставі одержаних даних можна стверджувати, що зміна умов проведення електролізу дозволяє одержувати плівки з заданими властивостями, що є передумовою розробки технології формування функціональних покриттів титанових імплантатів медичного призначення.

Вступ.

Механічно навантажені вироби, зокрема медичні імплантати, виготовляють з матеріалів, що поєднують корозійну стійкість з високими міцностними властивостями. Широке використання для цієї мети мають титанові сплави, наприклад, сплав Ti6Al4V. Недоліком титанових сплавів, який іноді зустрічається у медичній практиці є те, що, корозійна стійкість титанових сплавів у організмі людини може бути нижчою, ніж чистого титану. Для підвищення корозійної стійкості, маркування і надання поверхні властивостей інертності і сумісності, використовується метод електрохімічного оксидування титанових матеріалів [1, 2], який дозволяє отримувати рівномірні оксидні покриття на деталях будь-якої форми з одночасною можливістю легкого контролювання товщини і структури плівки. У випадку медичних імплантатів, оксидування зменшує імовірність поверхневого руйнування імплантатів з викришуванням і проникненням металевих частинок в навколишні тканини організму.

Методика експерименту.

Динаміку формування оксидних плівок на сплаві досліджували шляхом одержання формувальних залежностей типу $U-f(\tau)$ при проведенні оксидування зразків у режимі гальваностатичного електролізу за заданої густини струму. Для підтримки заданого значення струму в ланцюзі використовували джерело живлення Б5-49. Для реєстрації зміни напруги на комірці використовували запам'ятовуючий вольтметр типу UTM161C, дані з якого реєстрували у режимі реального часу. Оксидування зразків проводили до кінцевого значення напруги на комірці 100 В. У якості комірки для оксидування використовували поліпропіленовий стакан об'ємом 100 см³ з

допоміжним титановим катодом. Співвідношення площі катоду до площі аноду складало 1:20.

Результати дослідження та їх обговорення.

Умовою одержання пористих оксидних плівок на титані і його сплавах проводять в електролітах, що мають містити іони-активатори [3]. Вважають, що роль іона-активатора полягає у його адсорбції на оксидній плівці і витісненні атому кисню з утворенням пори або попередній адсорбції активатора на поверхні електрода, що заважає утворенню оксиду. Найбільш часто для одержання пористих плівок у електроліті вводять фторид-іони. Електрохімічне оксидування титану і його сплавів можна проводити у декількох типах фторидвмісних електролітів, серед яких є водні кислі розчини (сульфатні, фосфатні) з додаванням фторидвмісних компонентів або органічні електроліти з додаванням фторидної кислоти або інших сполук фтору.

У електролітах зі співвідношенням органічної та водної складових 50:50 оксидування за густини струму 0,8–2,0 мА/см² приводить до одержання формувальної залежності, типової для випадку утворення двошарового оксидного покриття зі бар'єрною і пористою складовими. Така залежність складається з трьох ділянок, появу яких можна пояснити наступним чином.

Упродовж перших секунд електролізу формується бар'єрний оксидний шар і одночасно спостерігається різке підвищення напруги на електролізері. Потім, внаслідок десорбції іонів фтору суцільність бар'єрного шару порушується, що приводить до появи плавного максимуму на кривих з наступним зниженням напруги на електролізері або її виходу на плато. Подальший електроліз супроводжується поступовим підвищенням напруги за рахунок потовщення пористої частини оксидної плівки з кінцевим виходом на задане кінцеве значення. При підвищенні густини струму до 4

мА/см² плато зникає, однак це не доказом того, що пори у оксидній плівці не утворюються; одержаний результат пояснюється швидким формуванням оксиду, який заповнює всю поверхню зразка і не дає змогу відслідкувати затримки напруги на кривих.

При подальшому зниженні співвідношення $V(H_2O):V((CH_2)_2(OH)_2)$ поява плато спостерігається ще рідше. Очевидно, це пов'язане з тим, що підвищення вмісту органічної складової впливає на активність фтори-іонів у розчині. Діелектрична проникність етиленгліколю більш ніж вдвічі нижча за аналогічний параметр води (37,0 і 80,4 відповідно). Це обумовлює те, що у етиленгліколі сили електростатичної взаємодії іонів натрію і фтору у молекулі солі ослаблюються менше, ніж при розчиненні NaF у воді. Тому у змішаних етиленгліколь-водних розчинах значення концентрації вільних іонів натрію і фтору будуть нижчими, ніж у водному розчині. Це обумовлює зниження активності і електропровідності електроліту та зменшує агресивність розчину відносно утвореного оксиду. Тому на кінетичних залежностях, одержаних при зменшенні вмісту води спостерігається поступове зникнення кривих, характерних для випадку утворення пористих плівок. Також це підтверджується наявністю стрибка напруги на початковій ділянці кривих після включення струму. Оскільки миттєве утворення оксиду неможливе, цей стрибок є наслідком омичного падіння напруги в електроліті, яке додається до сумарного падіння напруги на комірці і на початковому етапі оксидування становить його суттєву частку.

Залежності тривалості формування оксидних плівок показують, що не зважаючи на зміну концентрації фториду у розчині, час виходу на задану напругу в всіх випадках підпорядковується одним і тим же закономірностям. При підвищенні густини струму тривалість формовки зменшується, однак лінійна залежність між густиною струму і

тривалістю електролізу відсутня, що є наслідком хімічної взаємодії пасивної плівки з компонентами розчину. Водночас вихід за струмом формування оксиду близький до 100 % на що вказує відсутність виділення кисню за анодної поляризації сплаву.

Оксидування у етиленгліколь-водних електролітах з додаванням фториду натрію приводить до утворення на поверхні сплаву оксидних плівок, що характеризують наявністю двошарової структури. Такі плівки, залежно від умов отримання, можуть бути безбарвними, молочно-матовими або інтерференційно-забарвленими. Їх перевагами перед одношаровими плівками є наявність високорозвиненої структури, яка забезпечує гарне зчеплення кісткової тканини з поверхнею імплантату. Після обробки у киплячій дистильованій воді плівки можна використовувати як самостійне біоінертне та біоактивне покриття або як підшар при одержанні композиційних покриттів.

Висновки.

Показано, що електрохімічне оксидування сплаву Ti6Al4V у етиленгліколь-водних електролітах з додаванням фториду натрію приводить до утворення двошарових оксидних. Формувальні залежності, характерні для утворення двошарових плівок, спостерігаються за співвідношення $V(H_2O):V((CH_2)_2(OH)_2) = 50:50$ і $j_a = 0,8$ мА/см². При зростанні об'ємного співвідношення і густини струму частота появи плато, що відповідає утворенню пор у плівці, знижується, що пояснюється зниженням активності іонів фтору у електроліті внаслідок підвищення частки органічної складової.

Список літератури:

1. A. Pilipenko, H. Pancheva, V. Deineka, R. Vorozhbiyan, M. Chyrkina // *EEJET*. 3 (2018) 33-38.
2. A. Pilipenko, A. Maizelis, H. Pancheva, Y. Zhelavska // *Chem. Chem. Tech.* 14 (2020) 221-226.
3. M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiqueeb // *Proc. Mat. Sci.* 6 (2014) 1610-1618.

RESEARCH OF THE PROCESSES OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF THE SURFACE OF Ti6Al4V TITANIUM ALLOY IN FLUORIDE-CONTAINING ELECTROLYTES BASED ON A MIXTURE OF ETHYLENE GLYCOL AND WATER

A.O. Vovk, Yu.Yu. Mukhina, O.L. Smirnova, O.I. Pylypenko

The processes of formation of oxide films on the Ti6Al4V alloy under the conditions of anodic polarization in mixed organic-aqueous electrolytes with the addition of sodium fluoride have been studied. It is shown that the introduction of activator ions into the Electrolyte causes the formation of two-layer oxide films consisting of a thin barrier and thickened porous components. The study of the oxidation processes of the alloy by the method of formation dependences allowed to establish the influence of the concentration of sodium fluoride, anode current density, the ratio of alcohol and water in solution on the dynamics of the formation of oxide layers. Based on the obtained data, it can be stated that the change in the conditions of electrolysis allows to obtain films with specified properties, which is a prerequisite for the development of technology for the formation of functional coatings of titanium implants for medical purposes.

Key words: titanium implant, oxidation, galvanostatic electrolysis, oxide film, boinert coating, anode polarization.

СКЛАДНІ ОКСИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ЯК ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ КИСНЕВОЇ РЕАКЦІЇ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Розглянуто сучасний стан досліджень складних оксидів перехідних металів у якості біфункціональних електрокаталізаторів реакцій відновлення/виділення кисню. Викладено механізми активації молекули кисню, вплив орієнтації молекули кисню при адсорбції на спін-орбітальну взаємодію і перебіг реакцій за 2-х і 4-х електронним механізмом. Проаналізовано фактори впливу на електрокаталітичну активність, біфункціональність і корозійну стійкість оксидних електрокаталізаторів для метал-повітряних батарей і лужних паливних елементів, а саме, присутність металів із різними електронними станами поверхні, близькість енергій зв'язування поверхнею проміжних кисеньвмісних сполук в реакціях виділення і відновлення кисню, особливості фізико-хімічної структури оксидної матриці, утворення електрон-провідних композитів з вуглецевими матеріалами на нанорозмірному рівні.

Вступ

Для перезаряджаємих хімічних джерел струму (ХДС) з повітряним катодом і лужних паливних елементів (ПЕ) важливою є здатність електрокаталізатору кисневих реакцій до багатократного циклування пристрою, високі значення кінетичних параметрів і корозійна стійкість. Наслідком асиметрії реакцій виділення – «еволюції» (РЕК) і відновлення (РВК) кисню на більшості відомих електрокаталізаторів є значна різниця в напрузі розряду і заряду, що знижує ефективність накопичення енергії в елементі. Об'єктами наукового пошуку в даному напрямку є електродні матеріали з максимальною активністю в обох реакціях, при однаковій величині і енергії адсорбції кисню, тобто бажано, щоб це був один і той же матеріал. Тому об'єктом огляду наукової літератури у цьому напрямку обрані складні оксиди перехідних металів, які досліджують у якості електрокаталізаторів як для відновлення кисню, так і для окислення води (виділення кисню).

Аналіз результатів досліджень

Особливості термодинаміки реакції відновлення кисню обумовлюють зниження енергетичного бар'єру на шляху реакції у лужних електролітах [1]. Стандартний потенціал як 2-х- (до перекису водню), так і 4-х-електронного (до води) процесів відновлення кисню зміщується зі зсувом рН в сторону негативних значень і в області лужних розчинів наближується до потенціалу реакції перенесення першого електрона. Відповідно, в лужних розчинах створюються умови, при яких матеріали з відносно низькою енергією адсорбції кисню, такі, як оксиди перехідних металів, можуть проявляти достатню електрокаталітичну активність в кисневій реакції.

За електронним розглядом, молекула O_2 має триплетний основний стан: два неспарованих електрона на двох вироджених $\pi_{g,x}$, $\pi_{g,y}$ орбіталях, і, за правилом Гунда, вони мають меншу енергію відштовхування в триплетному стані, ніж в синглетному. Триплетний кисень є парамагнітним (за рахунок спінів двох неспарених електронів) і його взаємодію заборонено за спіном, тому пряме

збудження молекули кисню в основному стані для створення синглетного кисню є малоімовірним. В силу заборони за спіном реакції окислення і відновлення кисню вимагають активації. Синглетний (активований) стан, що виникає при спін-орбітальній взаємодії, можна представити моделями для торцевої і бокової орієнтації молекули кисню при адсорбції. Проведені квантово-хімічні розрахунки для різного розташування кисню на поверхні показали переважне протікання реакції до перексиду водню при боковій орієнтації O_2 і високу ймовірність відновлення до води при торцевій орієнтації, зважаючи на можливість розриву зв'язку O-O одразу при адсорбції на поверхні електрокаталізаторів [2].

Взаємозв'язок між енергією адсорбції різних форм кисню і електрокаталітичною активністю поверхні (кінетичний розгляд) описується загальним «принципом Сабат'є»: для прийнятної величини активності взаємодія між поверхнею і субстратом має бути не надто сильною і не надто слабкою. Якщо взаємодія надто слабка, субстрат не зможе зв'язатися з каталізатором, і ніякої реакції не відбудеться. Якщо взаємодія є надто сильною, продукт не продисоціює. Тому залежність показників електрокаталітичної активності оксидів в реакції відновлення кисню від енергії зв'язку кисеньвмісних форм з поверхнею, так само як і для інших каталітичних реакцій, є вулканоподібною (рис. 1[3]).

Рис. 1. Перенапруга РЕК як функції $\Delta G_{O_2}^* - \Delta G_{OH}^*$ [3]

Змішані і складні оксиди є перспективними як електрокаталізатори кисневої реакції завдяки збільшенню можливостей впливу різних металів на щільність електронних станів у зоні провідності, на концентрацію адсорбційних центрів, і на енергію зв'язку поверхні з адсорбатом. У більшості оглядів, присвячених оксидним каталізаторам кисневої реакції в метал-повітряних ХДС і лужних ПЕ (наприклад, [3, 4]), як оксидну компоненту автори розглядають шпінелі і перовскіти, в якості основних методів отримання піроліз, гідротермальний синтез, золь-гель осадження, які дозволяють досягти високих величин питомої поверхні. Кобальтити шпінельної структури до теперішнього часу є найшвидшими з відомих електрокаталізаторів кисневої реакції [4]. За поєднанням активності і ціни каталізатори на основі MnO_2 вважаються найпривабливішими [5]. Позиції атомів в елементарних комірках складних структур оптимізуються з використанням теоретичних розрахунків на основі теорії функціонала щільності (DFT). Наприклад, цікаву 3D-структуру «пірохлор» утворюють октаедри $(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Zr})\text{O}_6$, з'єднані своїми кутами через атоми кисню (Рис. 2).

Рис. 2. Структура «пірохлор»: $A_2B_2O_6O'$ (A^{3+}, B^{4+}) і (A^{2+}, B^{5+}), з радіусом $A: 0.87 < r < 1.51$, $B: 0.40 < r < 0.78 \text{ \AA}$

Повідомляють про наноструктурований оксид «пірохлор» $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ як досить ефективний електрокаталізатор для водної Na-повітряної батареї, з низьким опором електроду при здійсненні кисневої реакції [6]. Але додаткове підвищення провідності і корозійної стійкості зазвичай забезпечується створенням композитів з вуглецевими наноматеріалами (нанотрубки, графеноподібні матеріали тощо) за умов синтезу [7].

Висновки

Оксидні матеріали являють собою перспективний клас сполук з великими

можливостями практичного застосування в різних областях електрохімічного матеріалознавства і електрокаталізу. Основними факторами, які визначають електрокаталітичну активність оксидних систем, є:

- природа катіонів на поверхні оксиду, має бути присутнім метал зі змінною валентністю, а краще, два;
- дефектність структури, від якої залежать електрофізичні, напівпровідникові, гідрофільно-гідрофобні властивості оксидів і матриці;
- розмірне відповідність між відстанню іонів металу в ґратці оксиду і довжиною зв'язку в молекулі кисню, це впливає на переважну бічну, мостикову або координаційну орієнтацію молекули кисню;
- створюваний електрокаталітичний ансамбль (центр) матриці з оксидом, що слугує для адсорбції, хімічної і електрохімічної взаємодії форм кисню з протонами (водою).

Синтез 2D і 3D структур і нанокомпозитів дозволяє вирішити завдання оптимізації морфології частинок, збільшення величини питомої поверхні, провідності і корозійної стійкості повітряного електроду.

Робота проводилася в рамках Цільової дослідницької програми НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства», проект №28/21-Н, 2021.

Список літератури

1. Тарасевич М.Р., Давыдова Е. С. // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 227-256.41
2. Минаев Б.Ф. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 11. – С. 1059-1083.
3. Z.-F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.-Y. Jung, A. Fisher, X. Wang // Adv. Energy Mater. 7, 23 (2017) 544-565.
4. M.S. Park, J. Kim, K.J. Kim, et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015). 30963-30977.
5. Белоус А.Г., Кобилянская С.Д. Оксидные литийпроводящие твердые электролиты: монография. Киев: Наукова думка, 2018. 318 с.
6. M. Kim., H. Jooheon, Ju Kim. // Chemical Engineering Journal. 358, 15(2019) 11-19.
7. Y.J. Wang, B. Fang, D. Zhang et al. // Electrochem. Energ. Rev. 1 (2018) 1-34.

MULTICOMPONENT OXIDES OF TRANSITION METALS AS ELECTROCATALYSTS OF OXYGEN REACTION

T.V. Maltseva, V.S. Kublanovsky

The current state of research for complex oxides of transition metals as bifunctional electrocatalysts of oxygen reduction/evolution reactions is considered. The mechanisms of activation of the oxygen molecule, the influence of the orientation of the oxygen molecule during adsorption on the spin-orbit interaction and the course of reactions by the 2nd and 4th electronic mechanism are described. The factors influencing the electrocatalytic activity, bifunctionality and corrosion resistance of oxide electrocatalysts for metal-air batteries and alkaline fuel cells are analysed, namely, the presence of metals with different electronic surface states, the proximity of surface binding energies of oxygen-containing intermediates in the reduction and evolution reactions. features of physicochemical structure of oxide matrix, formation of electron-conducting composites with carbon materials at the nanoscale level.

Key words: bifunctional electrocatalysts, oxygen reduction/evolution, oxides of transition metals, structure

АНОДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ У ШАВЛЕВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ, ЩО МІСТИТЬ ОКСИД ГРАФЕНУ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Київський національний університет технологій і дизайну МОН України

Показана можливість використання вуглецевих матеріалів в електрохімічних електролітах під час анодування алюмінію. Отримані електронні мікрофотографії анодованих плівок вказують на вплив введеного вуглецевого модифікатора (оксиду графену) на морфологію отриманого оксиду. Результатом процесу є формування гнучкої неорганічної мембрани з сотовими порами.

Вступ

Діалізні мембрани для розділення компонентів за молекулярними масами є цікавими для розділення компонентів водних розчинів та для гемодіалізу. У випадку проведення гемодіалітичних процесів важливим є видалення токсичних метаболітів з крові пацієнтів. Для видалення низькомолекулярних речовин таких як фосфати, сечовина, креатинін використовують полімерні мембрани. Однак неорганічні мембрани мають ряд важливих переваг.

До переваг неорганічних мембран на основі окисненого оксиду алюмінію (АОА) на відміну від полімерних, відносять впорядковану сотоподібну пористу структуру, зносостійкість, хімічну стійкість, стійкість до очищення від забруднень, здатність витримувати високі температурні діапазони (до 500 °С), тривалий термін експлуатації. До існуючих недоліків неорганічних мембран відносять жорсткість та крихкість. Раніше нами шляхом модифікування попередньо сформованої кераміки були отримані композиційні неорганічні мембрани для електродіалітичного розділення [1, 2]. Нетермооброблені оксидні матеріали були використані для отримання графеномісних сорбентів [3] та для модифікування полімерних мембран [4]. Одержані мембрани [1, 2, 4] та сорбенти [3] застосовано для електродіалітичного знезалуження молочної сироватки [1-3] та гліцерину [4].

Плівки анодованого оксиду алюмінію (АОА), які синтезують електрохімічно, мають шестигранну структурну орієнтацію пор після окиснення у кислотах (шавлієвій, сірчаній, фосфорній, селеновій, сумішах кислот). За відповідної напруги та за певних температурних умов синтезу (переважно при 0-10°C) можна отримати плівки різної товщини з широким діапазоном пор [5, 6].

Вуглецеві двомірні матеріали такі як окислений графен (GO), відновлений графен (rGO) та графенові похідні використовуються зокрема як наповнювачі або модифікатори поверхні завдяки своїм властивостям: таких як механічна міцність, велика питома поверхня, стійкість до кислот/лугів та органічних розчинників. GO може бути отримано з дешевої та доступної сировини: графіту та

рослинних відновлюваних відходів.

У роботі представлено результати анодування алюмінію з використанням суспензії GO у шавлієкислому електроліті. Гнучкі мембрани пористого АОА були отримані з листової фольги алюмінію.

Експериментальна частина

В якості вихідного матеріалу для анодування використовували фольгу технічного алюмінію розміром 45 мм×45 мм та товщиною 0,1 мм. Склад фольги встановлено спектральним аналізом (Al – 99,97% Fe – ≤0,01 %, Si – ≤0,01%, Mg – ≤0,01%, Cu – <0,01 %). Проводили передобробку алюмінієвої фольги за наступних умов: нагрів при 500° С протягом 120 хвилин в електричній муфельній печі SNOL 7,2/1300, ультразвукова обробка відпаленої пластини при 30 кГц, знежирення в етанолі, попереднє полірування. Проводили хімічне полірування 2,5 М розчином NaOH. Далі на одну сторону алюмінієвої фольги наносили маску фоторезисту і засвічували. Підготовлену пластину (анод) розташовували в електрохімічній комірці, в якості катоду використовували платину. Електролітом слугував 0,3М розчин H₂C₂O₄ або суспензія у цьому розчині GO, отриманого електрохімічно. Температуру підтримували на рівні 10°C. Встановлення морфології АОА та його елементного складу проводили за допомогою обладнання Tescan Mira 3LMU (детектор InBeam).

Аналіз отриманих результатів

Проведено СЕМ дослідження, встановлено елементний склад зразків АОА і АОА/GO на різних ділянках пористої поверхні (рис. 1). Виявлено, що зразок, синтезований з модифікатором GO, містить на 10 % більше вуглецю у порівнянні зі зразком отриманим у шавлієвій кислоті. Експериментальні дані можна інтерпретувати, приймаючи до уваги вірогідне включення наночастинок GO у пористий масив плівки оксиду алюмінію.

В однокомпонентному розчині шавлевої кислоти шляхом двостадійного синтезу отримано АОА із порами, розмір яких становить близько 100 нм, а товщина їх стінок – ≈20 нм. Одержані результати відповідають літературним даним [5, 6]. Для одержання зразків з меншими порами та товщими стінками необхідними є агресивні або

високотоксичні реагенти.

Відомі мембрани отримують із особливо чистого алюмінію. Більш того, анодне окиснення необхідно проводити у дві стадії: «жертвний шар» стравляють після першої стадії, а при перебігу другої утворюються впорядковані пори. Порівняно з відомими методиками, перевагами запропонованого способу є (i) можливість отримання мембран з меншими порами (20-50 нм), пори наскрізні і однорідні по довжині за відсутності розширень-звужень; (ii) товщі стінок пор (до 40 нм) – це важливо для забезпечення механічної міцності мембран; (iii) можливість використання технічного алюмінію; (iv) гофрована зовнішня поверхня – це необхідно для інтенсифікації масопереносу.

Рис. 1 СЕМ мікрофотографія пористого масиву АОА/ГО.

Рис. 2. Неорганічна мембрана АОА/ГО

Встановлено, що частинки GO, які входять до складу АОА, посилюють його гідрофільність та впливають на адсорбційні властивості. Ефект GO-добавок на формування пористої структури АОА розглядається з точки зору механічної та колоїдної моделей. Матеріали протестовано в процесі видалення сечовини з модельного розчину.

Висновки

Беручи до уваги пористу структуру мембран, матеріали, отримані відомими методами, придатні

для вирощування вуглецевих нанотрубок. Оригінальні матеріали можуть бути рекомендовані для процесів розділення, таких як діаліз.

Добавки GO до шавлевовислого електроліту впливають на формування пористої структури АОА під час електрохімічного окислення алюмінію. В результаті спостерігаємо формування зменшення основних параметрів сотових каналів. Включення GO до структури неорганічного АОА прискорює формування та організацію сотових пор. Передбачається, що шляхом варіювання вмісту GO в електроліті можна регулювати пористість отримуваних анодних плівок. Мембрани з анодованого оксиду алюмінію, що мають регулярну та впорядковану каналну структуру, є привабливими об'єктами для застосування в гемодіалізі завдяки можливості видаляти низькомолекулярні компоненти з крові. Видалення шкідливих високомолекулярних компонентів можливо за рахунок адсорбції. Ця проблема потребує детального вивчення.

Список літератури

1. Dzyazko Y., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Y., Zakharov V., Myronchuk V. (2019) Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today Proc* 6: 250-259
2. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Zakharov V. (2018) Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technologica*. 49: 103-116
3. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V., Bilyukevich A. (2019) Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*. 50: 163-171
4. Dzyazko YS, Rozhdestvenska LM, Vasilyuk SL, Kudelko KO, Belyakov VN (2017) Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res Lett* 12(1): 438. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2208-4>
5. Sulka GD (2020) Nanostructured anodic metal oxides: synthesis and applications. Elsevier, Amsterdam, Oxford, Cambridge
6. Рождественська Л., Куделко К., Огенко В., Чанг М. (2020) Мембранні матеріали на основі пористого оксиду алюмінію. *Укр. хім. журн.* 86(12): 67-102.

ALUMINUM OXIDE ANODIZATION IN OXALIC ACID WITH ADDITION OF GRAPHENE OXIDE

K.O. Kudelko, L.M. Rozhdestvenska, Yu.V. Borisenko, I.V. Fedina, A.O. Mikhnyuk, I.V. Frolova

The possibility of using carbon materials in electrochemical electrolytes during aluminum anodizing is shown. The obtained electronic micrographs of the anodized films indicate the effect of the introduced carbon modifier (graphene oxide) on the morphology of the obtained oxide. The result of the process is the formation of a flexible inorganic membrane with a honeycomb morphology

Key words: anodized aluminium oxide, graphene oxide, oxalic acid, electrochemical synthesis, dialysis.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОФАЗ ВУГЛЕЦЮ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ: ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Національний університет "Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка"

Вивчено особливості прямого електровідновлення діоксиду вуглецю, розчиненого під надлишковим тиском, і карбонату літію (на повітрі, в атмосфері аргону та вуглекислого газу) із хлоридних розплавів до вуглецю. Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та потенціостатичного електролізу встановлено механізми електродних процесів. Методами рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії (СЕМ, ТЕМ), спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС) та рентгенівської дифракції електронів (РДЕ) досліджено структуру та морфологію нанofаз вуглецю.

Вступ

Карбон – унікальний хімічний елемент із великим числом стійких у твердому стані простих речовин. Це обумовлено тим, що його валентні електрони можуть існувати в різних станах гібридизації – sp -, sp^2 - та sp^3 . Саме тип гібридизації атомів карбону визначає структурну форму його алотропів. Тому вуглецеві наноматеріали (ВНМ), що включають у свій склад великий спектр алотропів (графен, графіт, алмаз, нанотрубки, нановолокна, фулерени, оніони тощо) займають особливе місце в нанонауці. Унікальна структура і, як наслідок, виняткові властивості (термічні, електричні, хімічні та механічні) ВНМ забезпечують їх застосування в різноманітних галузях сучасних технологій. Вони використовуються як елементи різних електронних мікро- та наноприладів: інтелектуальних датчиків, суперконденсаторів чи інших пристроїв зберігання і перетворення енергії. Також ВНМ входять до складу надміцних композитних матеріалів, медичних препаратів, фарб, каталізаторів тощо. Тому в усьому світі приділяється велика увага розробці нових ефективних методів отримання ВНМ, всебічному дослідженню їх властивостей та пошуку нових сфер застосування.

В останні десять років швидкими темпами розвивається метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) у розплавлених солях. Суть методу – використання електрохімічних процесів (катодних, або анодних) для розкладання вихідного вуглецевого компонента (прекурсору).

Метою даної роботи є представлення результатів досліджень з електрохімічного перетворення окси-сполук карбону (CO_2 і Li_2CO_3) в нанорозмірний вуглець різної структури і морфології (вуглецеві нанотрубки (ВНТ), волокна, графен і його оксид) у хлоридно-карбонатних розплавах.

Експериментальна частина

Для синтезу вуглецевих нанofаз використовували наступні системи: $Na,K|Cl-CO_2$, $Na,K,Cs|Cl-CO_2$ (під тиском CO_2 у комірці – 5-15 атм.), та $Na,K|Cl-Li_2CO_3$ при різних концентраціях карбонату літію за температури 550–850 °С, при густині катодного струму – 0,01–

0,15 А/см². Попередньо, методом ЦВА, були встановлені потенціали і сили струму у вказаних системах для проведення електролізів у гальвано- та потенціо-статичних умовах.

Характеристику продуктів здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії (СЕМ, ТЕМ), спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС), рентгенівської дифракції електронів (РДЕ).

Аналіз отриманих результатів

На основі вольтамперометрического дослідження систем $Na,K|Cl$ і $Na,K,Cs|Cl$ під тиском CO_2 (1–15 атм.) [1] було виявлено, що пряме електровідновлення CO_2 до вуглецю при температурах 550–850 °С на Pt та скловогалецевих електродах відбувається в одну стадію при швидкості поляризації електрода вище 0,2 В/с. Електродний процес контролюється як швидкістю переносу заряду, так і швидкістю дифузії розчиненого газу до катода. При швидкостях поляризації нижче 0,1 В/с електродний процес відбувається в дві стадії. Було запропоновано ЕСЕ (electrochemical-chemical-electrochemical) механізм відновлення CO_2 . Катодний продукт – вуглецеві півки та порошки різної структури і морфології.

Всі продукти, отримані в системі $Na,K|Cl-CO_2$ (10 атм.), містять ВНТ, більшість з яких багатостінні, мають викривлену форму (структурні дефекти). Найчастіше ВНТ агломеруються в клубки, рідше – в окремі трубки. Зовнішній діаметр ВНТ – від 5 до 250 нм, а внутрішній – від 2 до 140 нм. Практично всі ВНТ частково заповнені сіллю електролізу. Коли густина струму збільшується, діаметр ВНТ зменшується (хоча кожен продукт, отриманий при використовуваних густинах струму, має ВНТ різного діаметру).

Літературні дані [2–5] по вивченню електровідновлення Li_2CO_3 у галогенідно-карбонатних та чисто карбонатних розплавах мають багато розбіжностей, тому що умови проведення досліджень (газове середовище в комірці, матеріал катода, концентрація деполіаризатору, температура) відрізнялися. Ми вивчили цей процес у системі $NaCl-KCl$ у широкому діапазоні концентрацій

Li_2CO_3 ($1,0 - 15,0 \times 10^{-4}$ моль/см³), швидкостей поляризації (0,02–0,10 В/с) та різних газових середовищах (повітрі, в інертному середовищі аргону та в атмосфері CO_2). Встановлено, що електровідновлення карбонату літію до карбону на повітрі відбувається із різних електрохімічно активних частинок (ЕХАЧ), які відновлюються при різних потенціалах – 0,8 та -1,8 В (відносно $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$ електроду порівняння). Про це свідчать результати дослідження ЦВА, оскільки на вольтамперних кривих, після додавання Li_2CO_3 (концентрація $> 5 \times 10^{-4}$ моль/см³) у розплав NaCl-KCl , фіксуються чіткі та повторювані катодні хвилі K_1 і K_2 при $E_{n/2} = -0,45$ В та -1,6 В (рис. 1, криві 2–4). На зворотному ході циклограми знаходяться відповідні ім хвилі розчинення продуктів катодного циклу (A_1 та A_2) при $E_{n/2} = +0,2$ та -1,2 В.

Рис. 1 – Вольтамперограми розплаву Na,K|Cl (1); після додавання Li_2CO_3 : (2) – 0,5, (3) – 1,0, (4) – $1,5 \times 10^{-3}$ моль/см³. $T = 750$ °C; $V = 0,1$ В/с; $S_k = 3,6$ см²; $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$ ЕП; атмосфера повітря.

Аналіз порошків (методом РФА та спектроскопією КРС), одержаних електролізами при потенціалах $E_1 = -1,0$ В, ($i_{k1} = 0,08$ А/см²) та $E_2 = -1,8$ В ($i_{k2} = 0,15$ А/см²), показав, що катодний продукт в обох випадках – вуглець. Встановлено, що перша катодна хвиля K_1 відповідає відновленню CO_2 . Цей процес можна описати загальним рівнянням (1):

CO_2 утворюється у результаті термічного розкладу Li_2CO_3 за хімічною реакцією кислотно-основного

типу, спрощене рівняння якої можна записати у загальному вигляді (2) або в іонному (3).

На рівноваги (2) і (3) сильний вплив має газове середовище над розплавом, оскільки в інертному середовищі аргону, та після зміни повітря на атмосферу CO_2 , на вольтамперограмах фіксуються лише катодна хвиля K_2 і відповідна їй анодна хвиля A_2 , а хвилі K_1 та A_1 відсутні. Відсутність хвиль K_1 та A_1 пояснюється тим, що при зміні атмосфери відбувається зміщення кислотно-основних рівноваг (2) та (3) у ліву сторону. При потенціалі -1,8 В (хвиля K_2) електровідновлюється Li_2CO_3 (ЕХАЧ – $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$) за загальною реакцією (4).

Електролітичний вуглець, який одержаний при різних потенціалах (-1,0 та -1,8 В), має високу розупорядкованість (дефектність). Аморфність карбону підтверджено РФА, оскільки на дифрактограмах не зафіксовано піків, характерних для кристалічного графіту, а лише гало при $2\theta - 26^\circ$. На дефектність графітових фаз указує висока інтенсивність піку D (частота $1318 - 1327$ см⁻¹) на спектрах КРС, який пов'язаний із порушенням структури карбону, а також високі значення співвідношення інтенсивностей піків D та G (I_D/I_G знаходиться в межах 1,0–1,2). Розраховано середній розмір часток – ~30–40 нм.

Висновки

Виконані дослідження підтверджують перспективність використання методу ВЕС для синтезу нанофаз вуглецю різної структури та морфології. Цей процес може бути використано як при одержанні однофазних карбонових сполук, так і при сумісному синтезу композитних матеріалів на основі вуглецю металами та карбідами тугоплавких металів.

Список літератури

1. I. Novoselova, S. Kuleshov, S. Volkov et al. // *Electrochimica Acta* (211) 2016 343–355.
2. H. Ijije, G. Chen // *Adv. in Manufacturing* (4) 2016 23–32.
3. M. Hughes, J. Allen, S. Donne // *Electrochim. Acta* (176) 2015 1511–1521.
4. A. Yu et al. // *ChemSusChem* (23) 2020 6229–6245.
5. D. Chery, V. Lair, M. Cassir // *Frontiers in Energy Research* (3) 2015 1–10.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CARBON NANOPHASES IN MOLTEN SALTS: PROPERTIES, PROSPECTS OF APPLICATION

S.V. Kuleshov, I.A. Novoselova, A.O. Omelchuk, V.V. Soloviev

The peculiarities of direct electrochemical reduction of carbon dioxide dissolved under excess pressure and lithium carbonate (in air, in argon and carbon dioxide gas atmosphere) from chloride melts to elemental carbon have been studied. The mechanisms of electrode processes have been established by the method of cyclic voltammetry and potentiostatic electrolysis. The structure and morphology of carbon nanophases were studied by methods of X-ray phase analysis (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM), Raman spectroscopy and X-ray electron diffraction (XRED).

Key words: molten salts, electrochemical synthesis, carbon nano-phases, mechanism of electrode reactions.

ВИКОРИСТАННЯ ФУНКЦІЇ ПОТЕНЦІОСТАТА MTech PGP-550S НЕЛІНІЙНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ЗА ЗАДАНИМИ ДАНИМИ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

²Львівський національний університет імені Івана Франка

Запропоновано методику оцінки швидкості спряжених електрохімічних реакцій з використанням нелінійної поляризації за заданими експериментально або теоретично спрогнозованими даними, яка реалізується з використанням потенціостату MTech PGP-550S. У випадку контактного обміну, наприклад, поляризаційні залежності осадження міді в електроліті та розчинення сталі у фоновому розчині отримують за зміни потенціалу, що відповідає швидкості зміни стаціонарного потенціалу сталевго зразка в електроліті. Метод дозволяє підвищити точність визначення швидкості контактного обміну і частку поверхні, зайнятої катодними ділянками, в кожен момент часу контактного обміну.

Вступ

Класичним прикладом спряжених реакцій є процес контактного обміну, який використовується при імерсійному осадженні металів, – у виробництві друкованих плат [1, 2], отриманні каталітичних матеріалів, в тому числі наноструктурованих [3]. Однак контактний обмін може призводити і до небажаних процесів, зокрема, в гальванічних ваннах, через порушення зчеплення покриття з основою. Тому, необхідно знати, з якою швидкістю в кожний момент цей процес відбувається.

Для визначення параметрів кінетики контактного обміну поверхні електронегативного металу з розчином, що містить іони електропозитивного металу, запропонований метод Донченко-Антропова [4]. Для кількісної оцінки швидкості контактного обміну j_0 використовують аналітичний розв'язок системи рівнянь поляризаційних залежностей спряжених процесів сумісно з рівняннями:

$$j_0 = j_k S_k = j_a S_a, \quad (1)$$

де j_k, j_a – густина струму катодної і анодної реакцій, відповідно; S_k, S_a , – частка катодних і анодних ділянок поверхні, $S_k + S_a = 1$.

Метод розрахунку цих параметрів з використанням координат точок, експериментально отриманих складних поляризаційних залежностей спряжених реакцій, більшою мірою відображає складність реальних процесів [5, 6]. Однак цей метод ґрунтується на аналізі тільки однієї пари поляризаційних залежностей. Варіант використання декількох таких пар представлений у [7].

У повідомленні представлено метод розрахунку параметрів кінетики контактного обміну, що враховує всі зміни стаціонарного потенціалу металу, який бере участь в контактному обміні, як за величиною, так і за напрямком, що реалізується за допомогою функції нелінійної поляризації по заданому профілю потенціостату MTech PGP-550S.

Експериментальна частина

Хронопотенціограми сталевих зразків в електролітах одержували за допомогою команди «Eeq-t PROFILE» потенціостату MTech PGP-550S. Поляризаційні залежності за отриманими профілями (катодні – на міді в електролітах, анодні – на сталі в фонових розчинах) одержували за допомогою команди «SPEC_VA» потенціостату MTech PGP-550S.

Аналіз отриманих результатів

Для більш точного визначення швидкості реакції контактного обміну в кожен момент часу, розроблено програмне забезпечення потенціостатів-гальваностатів MTech PGP-550S. На рис. 1 представлено стадії дослідження, команди потенціостату, які використовують в експерименті, а також залежності, які отримують у результаті обробки даних.

Методику визначення параметрів кінетики контактного обміну представлено на прикладі дослідження взаємодії зразків вуглецевої сталі з пірофосфатно-трилонатним електролітом для осадження сплаву Cu-Sn і пірофосфатно-цитратним електролітом для осадження сплаву Cu-Zn.

Спочатку одержували хронопотенціограму зміни стаціонарного потенціалу сталевго зразка у електроліті (команда «Eeq-t PROFILE»).

Потім, для одержання поляризаційних залежностей, що в точності відповідають реальній зміні стаціонарного потенціалу сталевго зразка, що занурений у відповідний електроліт, проводили нелінійну поляризацію за одержаним на першому етапі законом: катодну поляризаційну залежність одержували на електропозитивному металі, міді, в робочому електроліті, анодну поляризаційну залежність одержували на електронегативному – сталі, у розчині фону. Таким чином, поляризаційні залежності відповідають хронопотенціограмі не тільки за швидкістю розгортки потенціалів, а й за напрямом поляризації. Тобто, поляризаційні залежності отримують за нелінійної поляризації за заданими даними (НПЗД).

Рис. 1. Порядок визначення параметрів кінетики контактного обміну

З використанням експериментальних даних величин катодної та анодної густин струму спряжених процесів, а також рівнянь (1), розраховували густину струму контактного обміну за кожного значення потенціалу та часу (в кожній точці профілю НПЗД) за формулою:

$$j_o = j_k \cdot j_a / (j_k + j_a).$$

Потім, за рівнянням (1) визначали частку поверхні, що зайнята катодними ділянками, і будували залежності $S_k(t)$, $j_o(t)$, $S_k(E)$, $j_o(E)$. Крім того, для визначення швидкості нарощування товщини h плівки міді, для урахування виходу міді за струмом з використанням методики НПЗД отримували і фонові катодні поляризаційні залежності на міді.

З використанням методики НПЗД розраховано параметри кінетики контактного обміну зі сталеву основою досліджуваних електролітів.

Максимальна швидкість контактного обміну ($1,6 \text{ mA/cm}^2$) і максимальна частка поверхні (94 %), зайнята катодним осадом, досягається у пірофосфатно-трилонатному електроліті бронзування вже через 0,1 с. При зміні концентрації іонів міді у пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження сплаву CuZn у 1,5 рази максимальна швидкість контактного осадження, яка реалізується при зануренні, збільшується у 1,5 рази (з 1,29 до $1,95 \text{ mA/cm}^2$). Розрахункова товщина мідної плівки, сформованої за 10 хвилин, вдвічі перевищує товщину плівки, сформованої у більш розведеному за іонами міді електроліті та становить близько

100 нм. Область потенціалів взаємодії сталеві поверхні з цими електролітами за відсутності струму відповідає області потенціалів осадження компактних мідьмісних осадів на основній площі зразка та розчинення сталі в активному стані на решті площі, що не передбачає порушення зчеплення покриттів сплавами Cu-Sn і Cu-Zn, який осаджуються, з основою.

Висновки

Оцінка швидкості спряжених електрохімічних реакцій з використанням нелінійної поляризації за заданими даними, що можуть бути експериментально отриманими або теоретично спрогнозованими, та реалізується з використанням потенціостату MTech PGP-550S, дозволяє, наприклад, у складних випадках підвищити точність визначення швидкості контактного обміну та частки поверхні, зайнятої катодними ділянками у кожний момент часу, коли метал знаходиться у розчині.

Список літератури

1. M.R. Adawiyah, O.S. Azlina, N.A. Fadil, S.R. Aisha, M.A. Hanim // *International Journal of Engineering and Technology* 8 (2017) 2558-2570.
2. Y.H. Chen, Y.Y. Wang, C.C. Wan // *Surf. Coat. Tech.* 202 (2007) 417-424.
3. A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva, S. Sotiropoulos // *Catalysts* 7 (2017) 80.
4. M.I. Donchenko, L.I. Antropov // *Zh. Prikl. Khim.* 45 (1972) 291-296.
5. A.A. Maizelis, G.G. Tul'skii, V.B. Bairachnyi, L.V. Trubnikova // *Russ. J. Electrochem.* 53 (2017) 417-423.
6. A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, G.G. Tul'skii // *Surf. Eng. Appl. Elect.* 54 (2018) 12-19.
7. A.O. Maizelis // *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph.* 2.4 (2019) 87-95.

USING THE FUNCTION OF MTech PGP-550S POTENTIOSTAT FOR NONLINEAR POLARIZATION ACCORDING TO GIVEN DATA

A.O. Maizelis, I.O. Patsay

A method for estimating the rate of conjugated electrochemical reactions using nonlinear polarization based on given, experimentally obtained or theoretically predicted data, which is implemented using the MTech PGP-550S potentiostat, is proposed. In the case of contact exchange, for example, the polarization dependences of the deposition of copper in the electrolyte and the dissolution of steel in the background solution are obtained by changing the potential corresponding to the rate of change of the stationary potential of the steel sample in electrolyte. It allows to increase the accuracy of determining the rate of contact exchange and the fraction of the surface occupied by the cathode sites at any time of the contact exchange.

Key words: rate of contact exchange, immersion deposition, MTech PGP-550S potentiostat, nonlinear polarization, copper immersion deposition on steel.

ТВЕРДІ РОЗЧИНИ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ДЛЯ ФТОРИДІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

У системі $0,86((1-x)\text{PbF}_2 - x\text{BaF}_2) - 1,14\text{SnF}_2$ у всьому інтервалі концентрацій утворюються тверді розчини ізовалентного заміщення $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, де x набуває значень $0 \leq x \leq 1,0$. Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок $\text{Pb}_{0,43}\text{Ba}_{0,43}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ ($\sigma = 0,12$ См/см, $E_a = 0,11$ еВ при 373 К). Методом поляризаційного насичення Хебба-Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки менша за йонну, а числа переносу за іонами фтору складають 0,99 та не залежать від вмісту замісника

Вступ. Завдяки високій хімічній та термічній стійкості, електронегативності та питомій ємності фтору, неорганічні фториди з високою уніполярною провідністю при температурах, близьких до кімнатної, відкривають привабливі перспективи для створення нових матеріалів для електротехнічних пристроїв різного функціонального призначення, таких як йонселективні електроди, газові сенсори, генератори фтору, джерела струму, паливні елементи для портативної електроніки та ін. [1, 2].

Одними з найкращих твердих фторид-іонних провідників є сполуки, що утворюються на основі PbF_2 , SnF_2 та LaF_3 [3, 4], зокрема, складу MSnF_4 (де $M - \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ та тверді розчини на їх основі. Серед низки фторидів найвищу провідність має сполука $\beta\text{-PbSnF}_4$, значення якої сягають $1 \cdot 10^{-3}$ См/см при 373 К. Сполука BaSnF_4 із структурною тетрагональною модифікацією $\beta\text{-PbSnF}_4$, її фторид-йонна провідність становить $1,80 \cdot 10^{-5}$ См/см. У порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$ вона має вищу напругу розкладу – (4,49 та 3,32 В відповідно).

Основний вплив на провідність таких структур чинять дефекти, що виникають внаслідок ізо- та гетеровалентного заміщення. Відомо [5], що фторид стануму(II) в складі твердих фторидпровідних фаз покращує їх електропровідні властивості. Так, провідність твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0,1-0,4$) зі структурою флюориту (BaF_2), утворених методом механохімічного синтезу, зростає зі збільшенням вмісту SnF_2 у зразку.

Встановлено, що збільшення концентрації дифториду стануму у сполуці $\beta\text{-PbSnF}_4$ при утворенні твердого розчину ізовалентного заміщення складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ сприяє підвищенню електропровідності утвореної сполуки у високотемпературній області [6]. Окрім того, одночасне збільшення концентрації та заміщення частини йонів плюмбуму дозволяє покращити електропровідність у всьому температурному інтервалі майже на два порядки величини порівняно з ізоструктурною сполукою $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Виходячи з того, що складні фториди $\beta\text{-PbSnF}_4$ та BaSnF_4 на сьогодні одні з найкращих фторидпровідних електролітів, було синтезовано неперервний ряд твердих розчинів у системі

$0,86\{((1-x)\text{PbF}_2 - x\text{BaF}_2) - 1,14\text{SnF}_2$ та досліджено їх електропровідність залежно від концентрації замісника.

Експериментальна частина. Тверді розчини ізовалентного заміщення $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ отримували методом твердофазного синтезу. Ретельно перетерту суміш вихідних фторидів у відповідних кількостях сплавляли в атмосфері інертного газу (аргону) при 823 К, витримку проводили протягом 20 хв з подальшим поступовим охолодженням.

Вивчення фазового та елементарного складу отриманих зразків проводили за допомогою РФА та скануючого електронного мікроскопа, який оснащений енергодисперсійним спектрометром AZtecOne з детектором X-MaxN20.

Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хебба-Вагнера в електрохімічній комірці $(-)\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{TEL} | \text{Pt}(+)$.

Електропровідність синтезованих зразків досліджували методом імпедансної спектроскопії та мостовим методом.

Аналіз отриманих результатів. Методом РФА встановлено, що при частковій або повній заміні катіонів плюмбуму в нестехіометричній фторидпровідній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ катіонами барію утворюється неперервний ряд твердих розчинів $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, де x набуває значень $0 \leq x \leq 1,0$. Симетрія кристалічної ґратки синтезованих фаз в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0,50$ відповідає структурному типу $\beta\text{-PbSnF}_4$ (просторова група $P4/nmm$), а при збільшенні вмісту фториду барію їх кристалічна ґратка перебудовується і наближається до структурного типу BaSnF_4 зі збереженням просторової групи. Зі збільшенням вмісту замісника (фториду барію) об'єм елементарної комірки зростає, оскільки радіус йону барію більший, ніж плюмбуму (0,135 та 0,119 нм відповідно). Розраховані параметри елементарної комірки утворених зразків не суперечать правилам Вегарда і Ретгерса.

Склад утворених фаз контролювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX). Вміст елементів у синтезованих зразках відповідає розрахованій кількості вихідних

солей, взятих для синтезу. Заміщення йонів Pb^{2+} у твердому розчині $(Pb_{1-x}Ba_x)_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ в інтервалі концентрацій $x \leq 0,30$ призводить до зменшення електропровідності отриманих зразків у порівнянні з вихідною фазою $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$. Політерми електропровідності зразків даної системи, в яких свинець замінено барієм до 0,1 мол. част., подібні до політерм індивідуального β - $PbSnF_4$ і мають однаковий з ним кут нахилу, проте їхня провідність на два порядки величини менша за провідність з цієї сполуки ($4,89 \cdot 10^{-6}$ См/см при 373 К). Подальше підвищення вмісту дифториду барію ($0,30 \leq x \leq 0,55$) сприяє збільшенню провідності синтезованих зразків у всьому температурному інтервалі (рис.). Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок $Pb_{0,43}Ba_{0,43}Sn_{1,14}F_4$ ($\sigma = 0,12$ См/см, $E_a = 0,11$ еВ при 373 К), що на два порядки більше у порівнянні з провідністю β - $PbSnF_4$ (таблиця).

Рис. Ізотерми провідності синтезованих зразків $(Pb_{1-x}Ba_x)_{0,86}Sn_{1,14}F_4$.

При вмісті замісника (йонів Ba^{2+}) у складі синтезованих зразків, що перевищує 0,55 мол.ч., їх електропровідність зменшується, наближаючись до значень індивідуального $BaSnF_4$ ($3,5 \cdot 10^{-4}$ См/см) при 298 К [7].

Введення йонів барію в структуру $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ у кількості до 0,30 мол.ч. сприяє збільшенню енергії активації йонної провідності від 0,1 еВ для вихідної сполуки $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ до 0,62 еВ для твердих розчинів. Таку поведінку можна пояснити тим, що і для сполуки $BaSnF_4$ енергія активації йонної провідності вища порівняно зі сполукою β - $PbSnF_4$, тому введення йонів барію призводить до

підвищення енергетичних витрат для забезпечення міграції аніонів фтору в електричному полі.

Таблиця – Порівняння електропровідності вихідних сполук та синтезованого твердого розчину

Сполука	σ , См/см	
	573 К	373 К
β - $PbSnF_4$	0,0188	0,000902
$Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$	0,0241	0,0029
$Pb_{0,43}Ba_{0,43}Sn_{1,14}F_4$	0,33	0,12

Методом Хебба-Вагнера досліджено електронну провідність низки синтезованих зразків. Вона на два порядки величини менша за йонну. Розраховані числа переносу за іонами фтору близькі до теоретичних і складають не менше 0,99.

Висновки. Часткове або повне заміщення катіонів Pb^{2+} катіонами Ba^{2+} у складі фторидпровідної фази $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ обумовлює збільшення її провідності в усьому інтервалі температур. Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок складу $Pb_{0,43}Ba_{0,43}Sn_{1,14}F_4$. Його електропровідність при 373 К більш, ніж у 100 разів у перевищує провідність β - $PbSnF_4$.

Отримані результати необхідні для оптимізації складу фторидпровідних електролітів твердотільних фторидйонних батарей.

Робота виконана в рамках проекту № 0120U100301 за фінансової підтримки НАН України

Список літератури

1. R. Kanno, S. Nakamura, Y. Kawamoto // *Solid State Ionics* 51 (1992) 53-59. 3.
2. I. Mohammad, R. Witter, M. Fichtner // *ACS Applied Energy Materials* 2018 1 (9), 4766-4775.
3. Sorokin N.I., Sobolev B.P. // *Crystallography Reports*. 2007. 52. 842–863.
4. Patro L.N., Hariharan K. // *Solid State Ionics*. 2013. 239. 41–49.
5. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. // *Materials Science and Engineering B*. 2013. 178. 965–970.
6. Погоренко Ю.В., Нагорний А.А., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. // *УХЖ*, 2019. 85, (5). 60-68.
7. Patro L.N., Hariharan K. *Influence of synthesis methodology on the ionic transport properties of $BaSnF_4$* // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V. 46. – P. 732–737.

SOLID SOLUTIONS $(Pb_{1-x}Ba_x)_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ AS PROMISING ELECTROLYTES FOR FLUORIDE ION BATTERIES

A.A. Nahorniĭ, Yu.V. Pohorenko, A.O. Omelchuk

In the system $0,86((1-x)PbF_2 - xBaF_2) - 1,14SnF_2$ in the whole range of concentrations solid solutions of isovalent substitution of the composition $(Pb_{1-x}Ba_x)_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ are formed, with $0 \leq x \leq 1,0$. The sample $Pb_{0,43}Ba_{0,43}Sn_{1,14}F_4$ has the highest electrical conductivity and the lowest activation energy of ionic conductivity ($\sigma = 0,12$ S/cm, $E_a = 0,11$ eV at 373 K). The Hebb-Wagner polarization saturation method was used to determine the electronic conductivity of the samples which is 2 orders of magnitude less than the ionic one. The fluorine ion transfer numbers are 0.99 and do not depend on the content of substituent.

Key words: complex fluoride compounds, solid fluoride solutions of isovalent substitution, conductivity, ionic mobility.

ЕЛЕКТРОЛІЗ І ГАЛЬВАНІЧНЕ ЗАМІЩЕННЯ У ДИЗАЙНІ МЕТАЛОВМІСНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Національний університет “Львівська політехніка”

У середовищі органічних апротонних розчинників (DMSO, DMF) за імпульсного режиму електролізу на поверхні склоуглецю (GC) та кремнію осаджуються наночастинки металів MNPs (M = Pt, Pd, Au), які відносно рівномірно розподілені на поверхні підкладки. Головними параметрами керованого формування геометрії MNPs є характеристики імпульсного струму (тривалість імпульсу та паузи), значення катодного потенціалу, склад електроліту, температура, тривалість процесу. Гальванічним заміщенням у розчинах DMSO, DMF запобігаються побічні електрохімічні та хімічні процеси, що дає змогу одержувати наноматеріали M_1 /MNPs та Si/MNPs заданої морфології. Синтез AgNPs реверсним струмом і використання жертовних анодів у розчинах нетоксичних стабілізаторів забезпечує алгоритм процесів і дає змогу керованого формування наночастинок за розмірами. Соноелектрохімічний синтез і синтез катодною мікроплазмою дає змогу реалізувати керований швидкісний “зелений” синтез AgNPs.

Вступ

Дизайн і технологічність процесу – одні з головних напрямів розвитку сучасної хімії наноматеріалів. Таким вимогам відповідають електроліз, електрохімічна мікроплазма та гальванічне заміщення. Вони відносяться до методів, які відзначаються широкими можливостями керованого формування наночастинок і наноструктур на основі металів [1]. Група електрохіміків кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” провела в останні роки системні дослідження з електрохімії 1) металевих наноструктур на підкладці [2-7] та 2) розчинів стабілізованих наночастинок срібла [8-12].

1. Осадження металевих наноструктур на підкладці.

Металеві наночастинки та наноплівки на підкладку осаджували у середовищі органічних апротонних розчинників (DMSO, DMF) двома такими методами: імпульсним електролізом на поверхні склографіту [2] і кремнію [3, 4] та гальванічним заміщенням на кремнію [5-7].

Показано, що поєднання середовища органічних апротонних розчинників та імпульсного режиму електролізу запобігає побічним електродним процесам, насамперед, електровиділенню водню за підвищених катодних потенціалів. Останнє є однією з умов осадження на підкладку MNPs малих розмірів. Таке неводне середовище запобігає також гідролізу солей відновлюваних металів, що мінімізує склад компонентів розчину та нівелює фактор рН. Це дає змогу забезпечувати алгоритм *зародкоутворення* → *ріст наночастинок* → *дифузія йонів металу до ПЕШ* й відповідно кероване формування наночастинок за геометрією та розподілом за розмірами.

Виявлено, що на склоуглецевій та кремнієвій поверхнях за імпульсного режиму електролізу осаджуються дискретні PtNPs [2], PdNPs [3], AuNPs [4]. Таке зумовлено механізмом Vollmer-Weber [13]

формування острівкових частинок з причини суттєвої відмінності кристалічної ґратки відновлюваного металу (платини, паладію, золота) та підкладки (склоуглецю, кремнію). Тому плівки утворюються як наслідок росту MNPs до розмірів, що спричиняє їх “злипання”.

Встановлені основні параметри імпульсного режиму електролізу (значення катодних потенціалів, тривалість імпульсу та паузи, тривалість електроосадження) і склад електролітів для формування геометрії дискретних металевих наночастинок на підкладці та наноплівках відповідних металів.

Авторами вперше запропоновано формування металевих наноструктур на поверхні активних металів (магнію та алюмінію) [12] та кремнію [5-7] гальванічним заміщенням у середовищі органічних апротонних розчинників. Це дало змогу реалізувати електрохімічні процеси на анодних і катодних ділянках жертовної поверхні без перебігу побічних реакцій. Як наслідок – кероване осадження на підкладці MNPs заданої геометрії.

2. Електрохімічний синтез стабілізованих наночастинок срібла у розчинах ПАР.

Показано можливість високошвидкісного контрольованого “зеленого” синтезу AgNPs за використання такого: 1) нетоксичних стабілізаторів, зокрема, NaPA [8, 10], PVP [11] і RL як ПАР природного походження [9, 12]; 2) нестаціонарного електролізу і розчинних срібних анодів [8, 9]; 3) катодної мікроплазми [11]; 4) ультразвукового поля [10, 12].

Встановлено, що нестаціонарний електроліз (реверсний струм і циклічна вольтамперометрія) за використання жертовних анодів дає змогу реалізувати алгоритм *анодне розчинення срібла* → *катодне відновлення йонів Ag(I) з утворенням комплексів $[AgПАР]^+$* → *формування AgNCs і AgNPs*, що є умовою одержання наночастинок заданих розмірів і забезпечення неперервного технологічного процесу.

Показано, що мікроплазмовий синтез забезпечує високу швидкість синтезу AgNPs, а за використання жертвних срібних анодів неперервність технологічного процесу. Соноелектрохімічний синтез вирізняється можливістю синтезу надмалих AgNPs (≤ 5 нм) та підвищеною швидкістю їх формування.

Висновки

1. За імпульсного режиму електролізу в середовищі органічних апротонних розчинників забезпечується кероване формування металевих наночастинок (платини, паладію золота) на поверхні підкладки (скловуглець, кремній) з одержанням наноматеріалів GC/MNPs, Si/MNPs.

2. Гальванічне заміщення в середовищі органічних апротонних розчинників запобігає перебігу побічних процесів, що дає змогу модифікувати поверхні активних металів (магній, алюміній) та кремнію наночастинками шляхетних металів та наноплівками на їх основі.

3. Використання нестационарного електролізу, жертвних анодів, катодної мікроплазми, ультразвукового поля в розчинах нетоксичних стабілізаторів дає змогу забезпечувати керований високошвидкісний та “зелений” синтез AgNPs.

Список літератури

1. Кунтий О., Яцишин М., Зозуля Г., Добровецька О., Решетняк О. Електрохімічний синтез металевих наночастинок і нанокомпозитів: монографія. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2019. – 288 с. 2. Platinum nanoparticles electrodeposited on glassy carbon in DMSO solutions / O. Kuntiyi, O. Dobrovetska, S. Korniy, I. Saldan // *Funct. Mater.* – 2020. – V. 27. – P. 277-282. 3. Pulse i khimicheskoi tekhnologii. – 2020. – No. 4. – P. 5-15.

Electrodeposition of Palladium Nanoparticles onto Silicon in DMSO / O. Kuntiyi, M. Shepida, O. Dobrovetska, et al. // *J. Chem.* – 2019. – 5859204. 4. *Deposition of Gold Nanoparticles on Silicon in the Pulse Mode of Electrolysis in a DMSO Solution* / M.V. Shepida, O.I. Kuntiyi, O.Ya. Dobrovetska, et al. // *Mater. Sci.* – 2019. – V. 55. – P. 417-423. 5. *Modification of silicon surface with silver, gold and palladium nanostructures via galvanic substitution in DMSO and DMF solutions* / O. Kuntiyi, M. Shepida, L. Sus et al. // *Chem. Chem. Technol.* – 2018. – V. 12. – P. 305-309. 6. *Deposition of gold nanoparticles via galvanic replacement in DMSO and their influence on formation of silicon nanostructures* / M. Shepida, O. Kuntiyi, S. Nichkalo., et al. // *Adv. Mater. Sci. Engineer.* – 2019. – 2629464. 7. *Deposition of palladium nanoparticles on the silicon surface via galvanic replacement in DMSO* / M. Shepida, O. Kuntiyi, G. Zozulya, E. Kaniukov // *Appl. Nanosci.* – 2020. – V. 10. – P. 2563-2568. 8. *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate* / O.I. Kuntiyi, A.R. Kytsya, I.P. Mertsalo, et al. // *Colloid Polymer Sci.* – 2019. – V. 297. – P. 689-695. 9. *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid* / O. Kuntiyi, A. Mazur, A. Kytsya, et al. // *Micro Nano Lett.* – 2020. – V. 15. – P. 802-807. 10. *Sonoelectrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solution* / O. Kuntiyi, M. Shepida, M. Sozanskyi, et al. // *Biointerface Res. Appl. Chem.* – 2021. – V. 11. – P. 12202-12214. 11. *Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes* / O.I. Kuntiyi, A.R. Kytsya, A.B. Bondarenko et al. // *Colloid Polymer Sci.* – 2021. – V. 299. – P. 855-863. 12. *Sonoelectrochemical Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Rhamnolipid Solution* / M. Shepida, O. Kuntiyi, M. Sozanskyi, Yu. Sukhatskiy // *Adv. Mater. Sci. Engineer.* – 2021. – 7754523. 13. Kuntiyi O.I., Zozulya G.I., Shepida M.V. Nanoscale galvanic replacement in non-aqueous media: A mini-review // *Voprosy khimii*

ELECTROLYSIS AND GALVANIC SUBSTITUTION IN THE DESIGN OF METAL-CONTAINING NANOMATERIALS

Kuntiyi O.I., Zozulya G.I., Shepida M.B., Dobrovetska O.Ya., Mazur A.S., Sukhatskiy Y.V., Sozanskyi M.A.

In the ব্যবস্থ of organic aprotic solvents (DMSO, DMF) under the pulsed mode of electrolysis on the surface of glassy carbon (GC) and silicon are deposited nanoparticles of metals MNPs (M = Pt, Pd, Au), which are relatively evenly distributed on the substrate surface. The main parameters of the controlled geometry formation of MNPs are the characteristics of the pulse current (pulse duration and pause), the value of the cathode potential, the composition of the electrolyte, temperature, process duration. Galvanic replacement in DMSO and DMF solutions prevents indirect electrochemical and chemical processes, which makes it possible to obtain nanomaterials M₁/MNPs and Si/MNPs of a given morphology. The synthesis of AgNPs by reverse current and the use of sacrificial anodes in solutions of non-toxic stabilizers provides an algorithm of processes and allows the controlled formation of nanoparticles in size. Sonoelectrochemical synthesis and cathode microplasma synthesis make it possible to realize controlled high-speed “green” synthesis of AgNPs.

Key words: GC/MNPs, Si/MNPs, AgNPs, pulse electrolyse, galvanic replacement, DMSO, DMF, electrochemical microplasma, sonoelectrochemistry.

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ТА ХЕМІХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ГІДРОКСИДУ НІКЕЛЮ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

З метою розробки електрохромних та хеміхромних матеріалів досліджені оптичні та електрохімічні властивості плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Встановлено, що додавання до складу розчину електрохімічного осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на основі $0,1 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 \sim 10^{-5}$ моль/л натрієвої солі тетрасульфокислоти фталоціаніну нікелю сприяє домінуванню $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ в структурі сформованих плівок. Дослідження кінетики оптичних перетворень плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у лужних розчинах показали, що плівки з домінуванням $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ мають вищі швидкості окиснення та відновлення (забарвлення та знебарвлення) електрохромних процесів порівняно з плівками змішаної $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ структур. Показана можливість використання таких плівок в якості оптичних сенсорних матеріалів для аналізу вмісту формальдегіду та хлору. Використовуючи процес окиснення плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ змоченої лугом, гіпохлоридом утвореного в результаті контакту з лугом хлору, можна по швидкості зміни забарвлення плівки визначити вміст суміші хлору. Схожим чином використовуючи процес відновлення формальдегідом плівки NiOOH , визначали вміст формальдегіду в суміші з повітрям. Кінетичні оптичні дослідження показали, що чутливість таких плівок до формальдегіду або хлору в межах $0,1 - 5 \text{ об\%}$.

Оксидно-гідрооксидні плівки нікелю - досить ефективний електрохромний матеріал анодного типу [1]. Швидкодія забарвлення таких плівок, як виявилось, залежить від структури отриманого осаду. Плівки оксиду нікелю отримували методом катодного осадження в двоелектродному режимі постійним струмом густиною від $0,1$ до 1 mA/cm^2 з розчинів нітрату нікелю. Вольт-амперометричні та інтерферометричні дослідження процесів катодного осадження плівок гідрооксиду нікелю з нітратних розчинів показали, що більш рівномірні покриття осаджуються катодним струмом величиною $\sim 0,3 \text{ mA/cm}^2$. Введення в склад $0,1$ молярного розчину нітрату нікелю $\sim 10^{-5}$ моль/л натрієвої солі тетрасульфокислоти фталоціаніну нікелю сприяє утворенню рівномірних осадів з структурою $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. З рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що натрієва сіль тетрасульфокислоти фталоціаніну нікелю сприяє утворенню шаруватої структури (рис. 1(а)) з домінуванням $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (рис. 1(б), крива (2)). Розміри молекул $\text{PcNi}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ та міжшарових проміжків $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ співпадають та становлять $7,5 \text{ \AA}$ [2]. На відміну від $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, де міжшаровий проміжок $4,5 \text{ \AA}$, плівки $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ мають покращені дифузійні властивості, що виражається в вищих коефіцієнтах дифузії протонів. Згідно літературних даних, для $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ коефіцієнт дифузії на два порядки вище, ніж для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (відповідно $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ та $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3]). Враховуючи адсорбційні властивості за рахунок 4-х сульфогруп, ці молекули активно адсорбуються на поверхні $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та приймають участь в формуванні міжшарового простору у $7,5 \text{ \AA}$, який характерний для $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Співставлення вольт-амперометричних залежностей (1) і кривих пропускання світла ($\lambda = 500 \text{ nm}$) від потенціалу (2) на рис. 2 показало, що в плівках $\text{Ni}(\text{OH})_2$, отриманих з участю молекул натрієвої солі тетрасульфокислоти фталоціаніну Ni

($\text{PcNi}(\text{SO}_3\text{Na})_4$), відбувається швидша зміна забарвлення, ніж в плівках змішаної $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ структур. На вольт-амперних кривих рис. 2 видно, що струм виділення кисню при 580 mV на плівках з домінуванням $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ менше, порівняно з виділенням кисню на гідрооксиді нікелю змішаної $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ структур. Таким чином, домінування $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ сприяє процесу більш повного відновлення (знебарвлення) NiOOH до $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і складова струму реакції виділення кисню в плівках $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ менше, ніж для плівок змішаної $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ структур.

Показана можливість використання таких плівок в якості оптичних сенсорних матеріалів для аналізу вмісту формальдегіду та хлору. Використовуючи процес окиснення змоченої лугом плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гіпохлоридом утвореного в результаті контакту хлору з лугом можна по швидкості зміни забарвлення плівки визначити % вміст хлору у суміші. Схожим чином, використовуючи відновлення формальдегідом плівки NiOOH , можна визначити вміст формальдегіду в суміші з повітрям. Для повернення до початкового стану при визначенні цих речовин використовували електрохімічне окиснення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (при визначенні формальдегіду) або відновлення NiOOH (при визначенні хлору). Дослідження кінетики хеміхромних перетворень плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NiOOH в розчинах формальдегіду та хлору показало, що в залежності від вмісту цих речовин оптичне пропускання плівок в часі змінюється. З аналізу кінетичних кривих було встановлено, що область максимальної оптичної чутливості $\text{Ni}(\text{OH})_2$ електродів спостерігається в межах $1-11 \text{ ммоль/л}$ формальдегіду та $50 \text{ мкмоль/л} - 5 \text{ ммоль/л}$ гіпохлориду. Узагальнюючи, можна сказати, що чутливість таких плівок до присутності формальдегіду та хлору в межах $0,1 - 5 \text{ об\%}$.

Рис. 1 а) Мікрофотографія плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Рис. 1 б) Рентгенограми плівки $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (1) та $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (2)

Рис 2 (а). Вольт-амперна крива – 1 та залежність пропускання світла T від потенціалу при $\lambda = 500$ нм – 2 для плівки гідрооксиду нікелю.

Рис 2 (б). Вольт-амперна крива – 1 та залежність пропускання світла T від потенціалу при $\lambda = 500$ нм – 2 для плівки гідрооксиду нікелю, отриманої в присутності натрієвої солі тетрасульфокислоти фталоціаніну нікелю $\text{PcNi}(\text{SO}_3\text{Na})_4$. Товщина плівок – 50 нм. Швидкість розгортки потенціалу 3 мВ/сек.

Список літератури

1. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* / Elsevier in Amsterdam, New York, 1995 – 633p – ISBN 10 0444899308
2. R. Thimmasandra, M.P. Sreenivasa, M. Jayaramu, *Magnetic properties of beta and beta bc nickel hydroxide*

polymorphs. // *International Journal of Science Research* – 2012 – V. 01, N 02. - P. 80-82

3. M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, S. Dalvand, *Electrochemical preparation of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors.* // *Journal of Solid State Electrochemistry* – 2014 – V.18, N6. – P. 1569–1584.

ELECTROCHROMIC AND CHEMICHROMIC PROPERTIES OF NICKEL HYDROXIDE FILMS.

S.S. Fomanyuk, V.O. Smilyk, I.A. Rusetskyi, M.O. Danilov, G.Ya. Kolbasov

In order to develop electrochromic and chemichromic materials, the optical and electrochemical properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ films were studied. It was found that the addition to the composition of a solution of electrochemical deposition of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ based on 0.1 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \sim 10^{-5}$ mol/l sodium salt of tetrasulfonic acid nickel phthalocyanine promotes the dominance of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ in the film structure. Studies of the kinetics of optical transformations of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ films in alkaline solutions have shown that films with $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ dominance have higher rates of oxidation and reduction (coloration and decoloration) of electrochromic processes compared to films of mixed $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ structures. The possibility of using such films as optical sensor materials for the analysis of formaldehyde and chlorine content is shown. Using the process of oxidation of the alkali-soaked $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film by hypochlorite that formed as a result of contact with alkali with chlorine can determine the content of the chlorine by the rate of coloration film. Similarly, using reduction process NiOOH film by formaldehyde, it is possible to determine the formaldehyde content in air. Kinetic optical studies have shown the sensitivity of such films to the presence of formaldehyde and chlorine in the range of 0.1 - 5 vol%.

Key words: nickel hydroxide, electrochromic and chemichromic materials

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ У МАГНІТНОМУ ПОЛІ НИЗЬКОЇ ІНДУКЦІЇ

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»

Розглянуто вплив магнітного поля (індукцією від 0,5 до 0,7 мТ) на процес електроосадження міді. Дослідження електроосадження проводили з використанням циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії та хронопотенціометрії. Показано ефект зменшення швидкості електроосадження міді під впливом магнітного поля низької індукції. Визначено умови отримання осадів міді з підвищеною мікротвердістю та відбивною здатністю. Показано, що електрохімічне осадження з низькою індуктивністю магнітного поля є перспективним напрямком для отримання матеріалів із покращеними властивостями без використання сильних магнітних полів.

Вступ

Дослідженню впливу магнітного поля на електроосадження та структуроутворення мідних плівок присвячено ряд робіт [1-3]. Це пов'язано з тим, що осади міді, електроосаджені під впливом магнітного поля, мають покращені властивості. Використання магнітного поля 1,2 Т під час електровідновлення міді призводить до зменшення перенапруження реакції та збільшення швидкості осадження міді [1]. Відповідно до даних, отриманих Фаттахі та Бароллумом [2], за допомогою процесу імпульсного електролізу, поєднаного з магнітним полем 0,12-0,24 Т, можна отримати осади міді з більш дрібним зерном. Більш докладно аналіз літературних даних наведено в [4].

Слід зазначити, що інформація про вплив слабого магнітного поля (менше 10^{-3} Т) на процеси електрокристалізації металів, зокрема міді, в літературі повністю відсутня. Ми отримали перші дані про вплив слабого магнітного поля на процес електроосадження олова, ці висновки повідомляються в [5].

Метою цієї роботи є виявлення впливу слабких магнітних полів (від 0,5 до 0,7 мТ) на процес електровідновлення, структуроутворення і властивості осадів міді.

Експериментальна частина

Осади міді одержані з електроліту складом, моль/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,8 і H_2SO_4 - 0,4, при температурі 25 ± 2 °С. Катодна щільність струму становила 10 або 40 або 70 мА/см².

Електрохімічну комірку розташовували, згідно з методом, описаним у [6], у постійному магнітному полі 0,5 або 0,7 мТ. В якості електрода порівняння використовували хлорсрібний електрод (Ag/AgCl), наповнений насиченим розчином KCl . Мідні або платинові пластини використовувались, як матеріал робочого електрода, допоміжним електродом був мідний лист або платинова сітка.

Мікротвердість вимірювалась за допомогою мікротвердоміра МПТ-3.

Аналіз отриманих результатів

Для вивчення впливу слабого магнітного поля

(0,5 - 0,7 мТ) на процес електроосадження міді ми проводили дослідження із застосуванням циклічної вольтамперометрії (ЦВА), хроноамперометрії та хронопотенціометрії.

Хронопотенціограми, отримані для щільності струму -70 мА/см², показали, що перенапруження процесу осадження міді збільшується під впливом магнітного поля (рис. 1). Найвище значення потенціалу процесу спостерігалось при магнітній індукції 0,5 мТ. Він перевищує більш ніж на 100 мВ значення, яке спостерігається під час електровідновлення міді за відсутності магнітного поля. Перенапруження процесу було меншим при індукції 0,7 мТ, ніж при 0,5 мТ, і було на 30 мВ вище порівняно з потенціалом електрода під час осадження без застосованого магнітного поля.

Дані хронопотенціометрії доповнюються результатами, отриманими методом хроноамперометрії. В [4] показані криві осадження міді, отримані при різних потенціалах електрода та індукції магнітного поля. Як і очікувалось, хроноамперограми показують збільшення швидкості електровідновлення зі зменшенням прикладеного потенціалу. При застосуванні магнітного поля, швидкість процесу зменшувалась при всіх перевірених потенціалах. Найбільш значне зниження швидкості відновлення міді спостерігалось при застосуванні магнітного поля 0,5 мТ (для всіх використаних потенціалів) [4].

ЦВА, показані на рис. 2, були отримані на платиновому електроді з різними швидкостями розгортання потенціалу (5-50 мВ/с). Для всіх вимірювань при застосуванні магнітного поля спостерігалось зменшення щільності струму. Для індукції магнітного поля 0,5 мТ щільність струму була найменшою (хоча між кривими, отриманими з магнітним полем 0,5 та 0,7 мТ, не було великої різниці).

На циклічних вольтамперограмах, а також на хронопотенціо- та хроноамперограмах спостерігалось зменшення швидкості процесу при застосуванні магнітного поля низької індукції. Швидкість осадження міді була найнижчою при індукції магнітного поля 0,5 мТ. Повністю результати дослідження наведені у [4].

Рис. 1. Хронопотенціограми отримані на мідному електроді при густині струму -70 mA/cm^2 без магнітного поля (1) та у магнітному полі з індукцією $0,5 \text{ мТ}$ (2) і $0,7 \text{ мТ}$ (3)

Рис. 2. ЦВА одержані на платиновому електроді при швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с , магнітна індукція, мТ : 0 (1); $0,5$ (2); $0,7$ (3)

У роботі досліджені мікротвердість та відбивна здатність мідного осаду одержані під впливом магнітного поля. Мікротвердість покриття у 2-5 разів вища, ніж наведено в стандарті та в 4 рази більша, ніж твердість мідної основи. Відбивна здатність одержаних мідних зразків складала від 30 до 50% (відбивна здатність еталона прийнята за 65%).

Отримані данні вказують на перспективність застосування магнітного поля низької індукції, як додатковий фактор впливу на електродні реакції, для одержання покриттів з заданими властивостями.

Висновки

1. Встановлено, що слабке магнітне поле від $0,5$ до $0,7 \text{ мТ}$ впливає на процес електроосадження, текстуру, морфологію та властивості осадів міді.
2. Встановлено ефекти зменшення швидкості електроосадження міді, посилення текстуроутворення та змінення зернових агрегатів поверхні мідних осадів під впливом слабого магнітного поля від $0,5$ до $0,7 \text{ мТ}$ [4].
3. Виявлено взаємозв'язок текстури та морфології поверхні мідних електроосадів з їх мікротвердістю та відбивною здатністю [4].
4. Визначені оптимальні умови одержання

мідних покриттів з підвищеною мікротвердістю та відбивною здатністю.

Список літератури

1. Noninski V.C. Magnetic field effect on copper electrodeposition in the Tafel potential region. *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 251-254.
2. Fattahi A, Bahrololoom M.E. Investigating the effect of magnetic field on pulse electrodeposition of magnetic and non-magnetic nanostructured metals. // *Surface and Coatings Technology.* 261 (2015) 426-435.
3. Huang M, Marinaro G, Yang X, Fritzsche B, Lei Z, Uhlemann M, Eckert K, Mutschke G. Mass transfer and electrolyte flow during electrodeposition on a conically shaped electrode under the influence of a magnetic field. // *J. Electroanal. Chem.* 842 (2019) 203-213.
4. Kovalyov S.V., Girin O.B., Debiemme-Chouvy C., Mishchenko V.I. Copper electrodeposition under a weak magnetic field: Effect on the texturing and properties of the deposits. // *Journal of Applied Electrochemistry.* V. 51. – № 11. (2021) 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01492-3>.
5. Kovalyov S.V., Girin O.B., Debiemme-Chouvy C. Properties of tin films electrodeposited under a weak magnetic field. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 54 (2018) 593-598.
6. Пат. 119771 Україна. Спосіб електрохімічного одержання покриттів в магнітному полі / Ковальов С.В. ; Гірін О.Б. ; Косолапов А.О. ; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.

ELECTRODEPOSITION OF COPPER IN A LOW INDUCTION MAGNETIC FIELD

S.V. Kovalyov, N.V. Koval'ova

The effect of a magnetic field (induction of 0.5 to 0.7 mT) on the electrodeposition process of copper have been considered. Electrodeposition studies were performed using cyclic voltammetry, chronoamperometry, and chronopotentiometry. The effects of decreasing the rate of copper electrodeposition under the influence of a weak magnetic field have been evidenced. The conditions for obtaining copper deposits with enhanced microhardness and reflectivity have been determined. It is shown that the electrochemical deposition with a magnetic field low inductance is a promising direction for obtaining materials with desired properties without using strong magnetic fields.

Key words: electrodeposition, magnetic field, copper, cyclic voltammetry, chronopotentiometry, microhardness, reflectivity.

АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ БІОСЕНСОР НА ОСНОВІ ГЛУТАМАТОКСИДАЗИ ДЛЯ ДЕТЕКЦІЇ АЛТ

Інститут молекулярної біології та генетики НАН України

В даній роботі описано розробку амперометричного біосенсора на основі глутаматоксидази для детектування АЛТ. В ході досліджень було оптимізовано умови іммобілізації глутаматоксидази на поверхні електрохімічного перетворювача. Підібрано оптимальні концентрації L-аланіну та α -кетоглутарату (субстратів АЛТ). Встановлено оптимальний вміст кофактора АЛТ (піридоксаль-5-фосфату) в робочій комірі. Для перевірки потенціальної можливості роботи біосенсора в комплексних біологічних рідинах було модифіковано амперометричний електрод додатковою полі-мета-фенілендіаміновою мембраною та показано мінімальний вплив електроактивних інтерферентів. В рамках дослідження аналітичних характеристик було отримано калібрувальний графік, відтворюваність та стабільність біосенсора.

Аланінамінотрансфераза – це цитоплазматичний фермент, специфічний для таких тканин як печінка, серцевий м'яз, скелетна мускулатура. В нормі його вміст в сироватці крові людини не перевищує 35 од.акт./л. При пошкодженні тканин, концентрація АЛТ в крові різко підвищується (різниця може становити до 10 разів). В медичній практиці контроль рівня АЛТ та ще одного органоспецифічного ензиму – АСТ, широко використовується в якості чутливого, але неспецифічного біомаркери гепатоцелюлярних пошкоджень, спричинених такими хворобами як вірусний та аутоімунний гепатит, алкогольне пошкодження печінки, жирова дистрофія, цироз та ін. Крім того дослідження активності АЛТ та АСТ застосовуються для експрес-аналізу інфаркту міокарду. Тому розробка швидких, точних та простих в експлуатації пристроїв для моніторингу АЛТ є вельми актуальним завданням біотехнології.

Проводити аналіз вмісту АЛТ в сироватці можна різними методами [1], зокрема широко використовуються спектрофотометрія, хемолюмінесценція, флуоресценція та електрохімічні методи. Перші три згадані методи досить точні, але мають ряд недоліків, зокрема, висока вартість обладнання, тривала та складна пробопідготовка, відсутність портативного приладу для експрес-діагностики. Вирішити вказані проблеми можна застосуванням нових біоаналітичних приладів – біосенсорів.

На даний момент відомо про розробку низки біосенсорних приладів для визначення вмісту АЛТ в розчинах, переважно це амперометричні біосенсори, наприклад, на основі піруватоксидази, глутаматоксидази, лактатоксидази, двошаровий імуносенсор [2] та ін.

В даній роботі описується розробка високоселективного амперометричного біосенсора на основі глутаматоксидази для визначення вмісту АЛТ в багатокомпонентних біологічних рідинах. В якості електрохімічного перетворювача використано платиновий дисковий електрод, з діаметром робочої

поверхні 0.4 мм. Біоселективний елемент формували за допомогою глутарового альдегіду шляхом утворення попеperечної зшивки між БСА та глутаматоксидазою в краплі.

В роботі було підібрано оптимальні концентрації та співвідношення компонентів ферментної мембрани та тривалість іммобілізації. Підібрано оптимальні концентрації субстратів АЛТ – L-аланіну та α -кетоглутарату. Крім того, оскільки відомо, що амінотрансферази потребують наявності кофактору - активної форми вітаміну В6, піридоксаль-5-фосфату, було отримано залежність роботи біосенсору від присутності цього кофактору в робочому буфері та підібрано його оптимальну концентрацію.

Також було перевірено селективність функціонування розробленого біосенсора для визначення АЛТ відносно електроактивних інтерферентів. Для зменшення неселективного відгуку на чутливу поверхню амперометричного перетворювача наносили додаткову напівпроникну полі-мета-фенілендіамінову мембрану.

Під час дослідження аналітичних характеристик біосенсору було отримано калібрований графік залежності величини відгуку біосенсора від концентрації АЛТ. З використання калібрувальної кривої було визначено динамічний та лінійний діапазон роботи біосенсора, мінімальну границю визначення, шум, дрейф, чутливість біосенсора до субстрату та ін. Крім того було вивчено такі параметри роботи біосенсора, як відтворюваність та стабільність функціонування.

Таким чином, було розроблено новий амперометричний біосенсор на основі глутаматоксидази для детекції АЛТ в багатокомпонентних біологічних рідинах. Встановлені умови функціонування розробленого біосенсора та виміряні його аналітичні характеристики свідчать про потенційну можливість бути використаним для дослідження реальних зразків сироватки крові.

Роботу виконано в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України “Розумні сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій”.

Список літератури:

1. X.-J. Huang et al. Aspartate Aminotransferase (AST/GOT) and Alanine Aminotransferase (ALT/GPT)

Detection Techniques. Sensors (Basel). 2006 Jul; 6(7): 756–782.

2. G. S. Xuan et al. Development of an electrochemical immunosensor for alanine aminotransferase. *Biosensors and Bioelectronics* 2003 Dec; 19(4): 365-371

AMPEROMETRIC BIOSENSOR BASED ON GLUTAMATE OXIDASE FOR ALT DETECTION

D. Mruga, S. Dzyadevych, O. Soldatkin

This paper describes the development of an amperometric biosensor based on glutamate oxidase for ALT detection. During the research, the conditions of glutamate oxidase immobilization on the surface of the electrochemical transducer were optimized. Optimal concentrations of L-alanine and α -ketoglutarate (ALT substrates) were selected. The optimal content of cofactor ALT (pyridoxal-5-phosphate) in the working cell was established. To test the potential of the biosensor in complex biological fluids, the amperometric electrode was modified with an additional poly-meta-phenylenediamine membrane and the minimal influence of electroactive interferences was shown. As part of the study of analytical characteristics, a calibration graph, reproducibility and stability of the biosensor were obtained.

Key words: amperometry, biosensor, glutamate oxidase, ALT/GPT

FORECASTING THE STRUCTURE OF SOME WATER-SOLUBLE IONIC LIQUIDS

Ukrainian State University of Chemical Technology

Many new ionic liquids are being synthesized in chemistry today. To assess their properties for application in practical problems, it is useful to use simple and accessible methods that do not require the use of expensive equipment. It is useful to analyze the dependences of the physicochemical properties of aqueous solutions of ILs on concentration and to look for such simplest approximation functions that can make it possible to predict the physicochemical properties of ILs from a small amount of experimental data.

Currently, there are many water-soluble ionic liquids (IL) that are widely used in various fields of technicians and technology [1]. There are modern precise methods that make it possible to determine the structure and properties of IL - mass spectroscopy, neutron scattering, NMR spectroscopy, IR spectroscopy, X-ray structural analysis (XRD). However, these methods are expensive and not always available. Quantum chemical calculations by molecular dynamics (MD) methods are very laborious and also require special expensive software.

At the same time, many new ILs are synthesized. To assess their properties from the point of view of possible application in specific technical problems, it is useful to use simpler and more accessible methods. For example, by analyzing the concentration dependences of the physicochemical properties of aqueous solutions of IL and their nonlinear approximation to the maximum concentration, one can estimate the limiting characteristics, which in a certain way correlate with the properties of IL.

In this communication, we will consider some protonic ILs based on linear polymers of the same structure. The suggested molecular formulas for some of the PILs reviewed are:

PIL1	$\text{H}_2\text{O}[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{S}]_n$	$M=3337,304$
PIL2	$\text{H}_2\text{O}[\text{C}_8\text{H}_2\text{ON}_2\text{O}_6\text{S}]_n$	$M=4907,2064$
PIL3	$\text{H}_2\text{O}[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{NO}_7\text{P}_2]_n$	$M=4506,802$
PIL4	$\text{H}_2\text{O}[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2]_n$	$M=6347,0044$
PIL5	$\text{H}_2\text{O}[\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{P}_2]_n$	$M=7916,9068$
DEAB	$\text{H}_2\text{O}[\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{P}_2]_n$	$M=119,2$

Various mathematical predictive models can be presented in general form as three types - unlimited (no increase limit), with an increase limit (up to the asymptote level), and inflectional functions. To describe processes limited by a limit, it is recommended to use the Johnson, Pearl-Reed, Gompertz functions or modified exponents. However, a feature of such functions is the form of the function inherent in the forecasting model itself, which violates the very idea of

forecasting. Therefore, it is preferable to represent the forecast function as a polynomial of any order, not associated with a predetermined shape. ... However, high degree polynomials, along with reflecting the main trend, also take into account random deviations from the trend. Therefore, the orientation towards the estimate by high-order polynomials without special need seems inappropriate. It can be argued from general considerations that the most reliable is the polynomial of minimum order.

Nevertheless, it makes sense to use the results obtained in parallel using polynomials of different orders. The quality of forecasts is assessed by the least squares method as the degree of agreement between experimental data and the forecast function. In this case, it is assumed that all experimental points have the same weights, and the tendency of the development of the process throughout the entire section of the experiment is unchanged.

In Figures 1, the dots show the experimental data of the concentration dependences of the electrical conductivity $\kappa = f(C)$, the red lines - the result of their approximation by polynomials from 6 to 2 orders of magnitude.

It can be seen that in all cases the forecast function has an inflection shape. The kink corresponds to an understandable physical effect - with an increase in the concentration of IL, which is an organic polymer with a high molecular weight, the specific conductivity of the solution decreases. In this case, the inflection point is located at a relatively small distance from the maximum experimental point, but far from the composition of pure IL (100%) It can be seen from Table 1 that the above regularity, which is contained in the form of an experimental series, is preserved even when approximated by polynomials of the least orders. When approximated even by an ordinary square parabola, the correlation coefficient 0.981 shows a high reliability of the forecast made over a sufficiently long interval. Therefore, taking into account the relative duration of the forecast section, it is quite acceptable to use polynomials with a minimum order.

Fig. 1. Concentration dependences of the specific conductivity of aqueous solutions of some ionic liquids. Points – experiment, graphs – approximation by polynomials of 1-6 orders. The figures show the names of IL. The forecast lines are continued forward.

Table 1 Line correlation coefficients Prediction for different orders of the polynomial

	R6	R5	R4	R3	R2
1	1	1	0,999	0,993	0,988
2	1	1	1	error	1
3	1	1	1	1	0,999
4	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
4	error	error	0,981	error	0,981
DEAB	1	1	0,981	error	0,999

The "error" means that the polynomial the corresponding order is unsuitable for forecasting function modeling

BIBLIOGRAPHY

1. *Ionic liquids: theory and practice (problems of chemistry of solutions) /* Отв. ed. A.Yu. Tsivadze. - Ivanovo: JSC "Ivanovsky Publishing House", 2019. - 672 p.
2. Koshel N.D., Koshel S.A., Sverdlikovskaya O.S., Chervakov O.V., *Equilibrium states in aqueous solutions some ionic liquids. Electronic material processing*, 2020, 56 (3), 28–41

ПРОГНОЗУВАННЯ СТРУКТУРИ ДЕЯКИХ ВОДОРОЗЧИННИХ ІОННИХ РІДИН

М.Д. Кошель, С.А. Кошель, О.С. Сverdlikovskaya, О.В. Черваков, Д.А. Андреев

Сьогодні в хімії синтезується багато нових іонних рідин. Для оцінки їх властивостей з метою застосування в практичних задачах доцільно використовувати прості та доступні методи, які не вимагають наявності дорогого обладнання. Корисно проаналізувати залежності фізико-хімічних властивостей водних розчинів ІР від концентрації та шукати такі найпростіші функції наближення, які дозволяють передбачити фізико-хімічні властивості ІР з невеликої кількості експериментальних даних. Перевірка якості такої гіпотези здійснювалась на прикладі концентраційної залежності питомої електропровідності водних розчинів ряду лінійних іонних рідин і діетанолбората. Результати такого моделювання показали, що використання поліномів до 6-го порядку дає високу точність апроксимації з коефіцієнтом кореляції, що не перевищує значення 0,98 навіть при мінімальних порядках полінома. Найвищу точність з коефіцієнтом кореляції 1 одержано при високих порядках полінома (4-6), при тому, що експериментальні точки займають менше половини дистанції прогнозування (концентрація розчину 40 % мас). Таким чином, узгодженість між фізико-хімічними властивостями іонних рідин і результатами математичного прогнозування підтверджує можливість передбачення деяких висновків про будову водних розчинів високомолекулярних речовин.

Ключові слова: іонні рідини, математичне прогнозування, функція прогнозу, апроксимація, порядок полінома

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛАТРОХЕЛАТУ КОБАЛЬТУ(II) З ТЕРМІНАЛЬНИМИ ФЕНАНТРЕНІЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА ЙОГО АДСОРБЦІЯ НА ВУГЛЕЦЬ-ВМІСНІ ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Національний дослідний центр “Курчатовський інститут” РАН

³Інститут хімічної фізики ім. М.М. Семенова РАН

⁴Інститут елементорганічної хімії ім. А.М. Несмеянова РАН

⁵Національний дослідний інститут нафти та газу ім.Н.М. Губкіна

За даними ЦВА, клатрохелат кобальту(II) з шістьма термінальними фенантренільними групами проявляє електрохімічну активність в катодній та анодній областях потенціалів. При потенціалі $E = -550$ мВ встановлена редокс-пара відновлення $\text{Co}^{2+/+}$, а при $E = +500$ мВ – редокс-пара окислення $\text{Co}^{2+/3+}$. Ці окисно-відновні електрохімічні процеси проходять з дифузійним контролем. Спектрофотометричним методом вивчено адсорбцію клатрохелату кобальту(II) на АВ та ВОГ. Отримані залежності питомої адсорбції від рівноважної концентрації описуються рівнянням Ленгмюра для мономолекулярного типу адсорбції за рахунок супрамолекулярних Ван-дер-Ваальсових та стекингових взаємодій. Клатрохелат протестовано як катодний електрокаталізатор в реакції виділення водню $2\text{H}^+/\text{H}_2$ в електролізері води з полімерною мембраною, на якому було зафіксовано напругу виділення водню близько 2 В.

Вступ

Макробіциклічний комплекс, хімічну структуру якого наведено на рис.1, належить до класу клатрохелатів перехідних металів [1], що представляють великий практичний інтерес з точки зору реакції отримання високочистого водню в електролізерах води. За рахунок імобілізації на поверхню певного вуглецевого матеріалу з великою адсорбційною ємністю такий комплекс може бути використаний при виготовленні катодів в електролізній комірці відповідного електролізера з полімерною мембраною. Тому хімічний дизайн молекул цього клатрохелату кобальту(II) з шістьма термінальними фенантренільними групами (далі – комплекс **1**) був направлений на його ефективну імобілізацію за рахунок супрамолекулярних взаємодій на практично-значущі вуглецеві носії такі як активоване вугілля та графен.

Експериментальна частина

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) комплексу **1** записані з його 1мМ розчину в CH_2Cl_2 з 0.1М $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{PF}_6$ фоновим електролітом на потенціостаті “Autolab Metrohm”, використовуючи триелектродну комірку (5 мл), на скловуглецевому робочому електроді ($d=3\text{мм}$) з платиновим допоміжним електродом. Комірку перед записом ЦВА продували аргонном, всі потенціали приведені відносно електроду порівняння $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$.

Адсорбцію комплексу **1** на активоване вугілля (АВ) “Super 50” фірми “Norit” з загальною поверхнею $1600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та на відновлений оксид графена (ВОГ) вивчали спектрофотометрично. Для цього готували серію розчинів комплексу **1** (в змішаній системі $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}=1:2$) з його концентрацією $1\text{--}8 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ та записували електронні спектри поглинання (ЕСП) в кварцевій кюветі ($l = 1 \text{ см}$) на спектрофотометрі Cary 50 Scan,

Varian як до його адсорбції на певний вуглецевий матеріал, так і після цього. Адсорбцію вивчали шляхом додавання наважки АВ або ВОГ (2 мг) в розчин комплексу **1** з його певною концентрацією. Після встановлення адсорбційної рівноваги, отриману систему залишали на 20хв., центрифугували та відбирали аліквоту для запису ЕСП.

Аналіз отриманих результатів

На ЦВА комплексу **1** та відповідного вихідного гексахлороклатрохелату цього іону металу, молекула якого не містить фенантренільні групи (рис.2) спостерігаються окисно-відновні хвилі в катодній та анодній областях, що вказує на їх високу електрохімічну активність за рахунок редокс-активного інкапсульованого металоцентру Co^{2+} , який при катодній поляризації утворює редокс-пару відновлення $\text{Co}^{+/2+}$, а при анодній – редокс-пару окислення $\text{Co}^{2+/3+}$. Функціоналізація клатрохелату шістьма фенантренільними групами призвела до зміщення в катодну область хвилі відновлення на 520 мВ, а хвилі окислення – на 780 мВ в катодну область. Таким чином, при швидкості розгортки потенціалу $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ пік відновлення редокс-пари $\text{Co}^{+/2+}$ знаходиться при $E_k = -550$ мВ, а його реверсний пік при $E_a = -380$ мВ, ($\Delta E = 170$ мВ, $I_a/I_k = 0.7$). В анодній області пік окислення $\text{Co}^{2+/3+}$ знайдено при $E_a = 500$ мВ, а реверсний при $E_k = 400$ мВ, ($\Delta E = 100$ мВ, $I_k/I_a = 0.7$). Друга анодна незворотня хвиля при потенціалі +630 мВ віднесена до окислення термінальних фенантренільних груп цього макробіциклу. Катодний пік (I_k) та обидва анодні (I_{a1} , I_{a2}) піки лінійно залежать від $v^{1/2}$ та екстраполюються в початок координат, що вказує на дифузійний контроль процесів електрохімічного окислення та відновлення цього комплексу **1**. ЕСП комплексу **1** мають смуги поглинання з максимумами приблизно при 500 нм, інтенсивність

яких лінійно залежить від концентрації, що було використано для знаходження величини молярного коефіцієнту екстинції для його вихідної концентрації. Після адсорбції комплексу **1**, знову записували ЕСП та знаходили його рівноважну концентрацію (C_p). Отримані залежності питомої адсорбції від C_p (рис. 3) комплексу **1** як адсорбата описуються рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра

Рис. 1. Хімічна структура комплексу **1**.

Рис. 2. ЦВА в мМ розчині комплексу **1** (лінія) та гексахлороклатрохелату кобальту(II) без термінальних груп (пунктир).

$$G = G_{\infty} \cdot \frac{KC_p}{KC_p + I},$$

де G та G_{∞} – питома та гранична питома адсорбція (моль·г⁻¹); C_p – рівноважна концентрація (моль·л⁻¹), K – константа адсорбційної рівноваги.

Рис. 3. Ізотерми адсорбції Ленгмюра комплексу **1** на АВ (а) та на ВОГ (b).

Константи в рівнянні Ленгмюра знаходили графічним методом. Отримані таким чином величини констант $G_{\infty} = 8.58 \cdot 10^{-5}$ та $3.40 \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹, $K = 1.79 \cdot 10^{-3}$ та $5.67 \cdot 10^{-3}$, відповідно для АВ та ВОГ як адсорбентів. Розрахована вільна енергія Гіббса, $\Delta G^0 = 18.57$ та 21.42 кДж·моль⁻¹, відповідно для АВ та ВОГ. Отримані величини свідчать про мономолекулярний тип фізичної адсорбції комплексу **1** за рахунок Ван-дер-Ваальсових та стегінгових взаємодій.

Задовільні адсорбційні властивості комплексу **1** дозволили протестувати його в реакції виділення водню $2H^+/H_2$ в електролізері води з полімерною мембраною [2]. Отримана напруга електролізної комірки необхідна для виділення водню становила 2.03 В при густині струму рівній 1 А·см⁻², а Тафелівський кут нахилу склав 83.5 мВ·дек⁻¹, що вказує на перспективність використання комплексу **1** як неплатинового електрокаталізатора.

Висновки

Введення шести фенантренильних груп в молекулу клатрохелату кобальту(II) призводить до

зсуву потенціалів метал-центрованих редокс-пар $Co^{+/2+}$ та $Co^{2+/3+}$ в катодну область та суттєво підвищує його адсорбцію на АВ та ВОГ, що дало змогу отримати відповідний гібридний катодний матеріал та протестувати його в електролізері води з полімерною мембраною.

Я.З.В. та А.Г.Д. дякують РНФ (проект 17–13–01468) та РФФІ (проект 18–29–23007) за фінансову підтримку.

Список літератури

1. Voloshin Y.Z., Chornenka N.V., Belov A.S., et al. Spectrophotometrical study of the physisorption of Iron(II) clathrochelates containing terminal phenanthrenyl group(s) on carbon paper // *Macroheterocycles*. 2018. T. 4. P. 449-453.
2. Pushkarev S.A., Solovyev M.A., Grigoriev S.A., et al. Electrocatalytic hydrogen production using the designed hexaphenanthrene iron, cobalt and ruthenium(II) cage complexes as cathode (pre) catalysts immobilized on carbonaceous substrates // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. T. 45. P. 26206-26216.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE COBALT(II) CLATHROCHELATE WITH TERMINAL PHENANTHRENYL GROUPS AND ITS SORPTION ON CARBONACEOUS ELECTRODE MATERIALS

N.V. Chornenka, A.S. Pushkarev, V.N. Kalinichenko, Y.Z. Voloshin, A.G. Dedov

As follows from CV experiments, the cobalt(II) clathrochelate with six terminal phenanthrenyl groups possesses an electrochemical activity in both the cathode and anode potential ranges. The reduction $Co^{+/2+}$ is observed in the cathode range at the potential of -550 mV; the oxidation $Co^{2+/3+}$ proceeds on the anode at 500 mV. All these electrochemical processes have diffusion controlled. Physisorption of this clathrochelate on AC and on RGO was studied using UV-Vis spectrophotometry method. The obtained plots of a specific adsorption on its C_{eq} were approximated using the classical Langmuir equation. The obtained results suggest a monomolecular type of its physical adsorption caused by supramolecular, the Van-der-Waals and stacking interactions. The above cobalt(II) clathrochelate was tested as an immobilized cathode electrocatalyst in the reaction of $2H^+/H_2$ in the water electrolyzer with a polymer membrane, possessing a measured voltage of hydrogen production equal to 2 V.

Key words: macrocyclic complexes, cobalt complexes, clathrochelates, cyclic voltammetry, physical adsorption, carbonaceous materials, hydrogen production

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ СПЛАВУ БрБ2 В РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ FeCl₃¹ Харківський національний автомобільно-дорожній університет² НДІ хімії при ХНУ ім. В.Н. Каразіна

Досліджено процес хімічного розчинення сплаву БрБ2 в розчинах різного складу на основі FeCl₃. Визначено швидкість розчинення берилієвої бронзи у досліджуваних розчинах та вивчено її зміну у часі. Запропоновано оптимальні склади травильних розчинів, що забезпечують якісне травлення берилієвої бронзи за кількома критеріями – висока швидкість процесу, рівномірне розчинення компонентів сплаву, висока ємність обох компонентів берилієвої бронзи. Отримані результати мають велике значення при практичному використанні та сприяють оптимізації технологічного процесу травлення.

Вступ. Друковані плати є основою будь-якого електронного пристрою, вони широко застосовуються в побутовій техніці, апаратурі засобів зв'язку, обчислювальної техніки, в системах автоматизації. Технологічний процес виготовлення друкованих плат є складним і багатоопераційним (близько 50 операцій) з використанням великої кількості обладнання (до 40-50 одиниць), виробничих площ. Використовують два види технологій отримання провідного малюнка шарів друкованих плат: на основі субтрактивних методів; на основі адитивного формування. За субтрактивною технологією малюнок провідників отримують травленням мідної фольги по захисному зображенню у фоторезисті або металорезисті [1]. У технологіях виробництва друкованих плат застосовується хімічне травлення міді та мідних сплавів, в тому числі і берилієвої бронзи. Найбільш застосовують високолеговані берилієві бронзи з вмістом берилію ~ 2%, такі як сплав марки БрБ2 або по зарубіжній специфікації 25 (C17200) [2]. Дуже важливо дотримуватися в цих технологіях мінімальне пошкодження поверхневого шару берилієвої бронзи, тому для підготовки поверхні вибирають хімічний процес травлення [3].

Експериментальна частина. Визначення швидкості хімічного травлення за допомогою гравіметричного методу ґрунтувалося на використанні дискового електроду, що обертається (ОДЕ), виготовленого із сплаву БрБ2, при $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$. Елементний склад сплаву БрБ2 визначено гравіметричним методом по ДОСТ 15027.13-77. Вміст іонів Be^{2+} та Cu^{2+} визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії, використовуючи спектрометр атомної абсорбції МРА-915 МД.

Аналіз отриманих результатів. За допомогою методу обертового дискового електроду (швидкість обертання 74 об/с) була проведена серія експериментів по вимірюванню швидкості розчинення берилієвої бронзи БрБ2 в розчинах різного складу та методом атомної абсорбції

визначена селективність розчинення компонентів сплаву. На підставі отриманих даних були обрана серія з п'яти складів травильних розчинів, які забезпечують високу швидкість травлення берилієвої бронзи (табл.1):

Таблиця 1–Результати дослідження швидкості іонізації сплаву БрБ2 і селективності розчинення компонентів сплаву в досліджуваних розчинах (час травлення сплаву БрБ2 20 хв; 25°C)

№ з/п	Склад розчину, моль/л	*Швидкість травлення сплаву БрБ2, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$			Різниця між значеннями швидкості травлення сплаву БрБ2		
		$V_{\max}$	$V_{\min}$	V_{med}	$V_{\max} - V_{\min}$	$V_{\max} - V_{\text{med}}$	$V_{\text{med}} - V_{\min}$
1	0,5M FeCl ₃	1,61	0,39	1	1,22	0,61	0,61
2	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂	2,0	0,7	1,35	1,3	0,65	0,65
3	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,25M H ₂ SO ₄	2,2	0,77	1,5	1,43	0,7	0,73
4	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,5M HCl	2,5	0,8	1,65	1,7	0,85	0,85
5	1,0M FeCl ₃	2,7	0,3	1,5	2,4	1,2	1,2

По мірі розчинення компонентів сплаву БрБ2 змінюється склад травильного розчину і, відповідно, швидкість розчинення компонентів сплаву. У зв'язку з цим дуже важливою є перевірка стабільності процесу травлення берилієвої бронзи в часі.

Для цього були зняті $v - \tau$ криві зміни швидкості розчинення сплаву БрБ2, представлені на рис. 1.

Дуже важливо підібрати такий склад розчинів для травлення, щоб швидкість розчинення сплаву протягом початкового періоду підвищувалася або зменшувалася не різко, а в середині циклу травлення була б стабільна на проміжному рівні - криві 1, 3 і 4 рис. 1.

Висока швидкість травлення в розчині 1,0M FeCl₃ (крива 2, рис.1) в порівнянні іншими обумовлена, перш за все, найбільшою концентрацією іона - окислювача Fe^{3+} .

Рисунок 1. Зміна швидкості травлення сплаву БрВ2 в часі. У розчинах складу моль / л: 1 – 0,5М FeCl₃; 2 – 1,0М FeCl₃; 3 – 0,5М FeCl₃+0,5М Fe(NO₃)₂ +0,5М HCl; 4 – 0,5М FeCl₃+0,5М Fe(NO₃)₂+0,25М H₂SO₄; 5 – 0,5М FeCl₃+0,5М Fe(NO₃)₂

Згідно з експериментальними даними рис. 1 були обчислені показники травлення, а саме максимальна, мінімальна і середня в часі швидкості травлення сплаву, різниці між значеннями швидкості травлення берилієвої бронзи за цикл травлення, які і наведені в таблиці 1.

Кількісні характеристики травлення для складів розчинів, рекомендованих як високошвидкісні (криві 3 і 4, рис. 1), одночасно відрізняються найбільш високими значеннями різниці швидкостей травлення бронзи БрВ2 ($v_{max} - v_{min}$), ($v_{max} - v_{med}$) і ($v_{med} - v_{min}$) (склади розчинів 3 і 4 відповідно в таблиці 1). Саме дані показники, а не первісне значення швидкості травлення, оптимально характеризують здатність розчину до тривалого високошвидкісного травлення сплаву.

Швидкість розчинення сплаву зростає як в залежності від концентрації іона Fe³⁺, так і від сумарної концентрації іонів хлору і рН розчину, що забезпечують добавки до розчину 0,5М FeCl₃ у вигляді Fe(NO₃)₂ та кислот HCl, H₂SO₄. Саме цим можна обґрунтувати високошвидкісне травлення сплаву БрВ2 в розчині 0,5М FeCl₃ + 0,5М Fe(NO₃)₂ + 0,5М HCl. Крім того, зростання швидкості розчинення берилієвої бронзи можна пояснити утворенням в розчині комплексів заліза (III), що активують розчинення мідної складової сплаву, в той час як зниження рН розчину забезпечує розчинення берилієвої компоненти сплаву БрВ2.

Високошвидкісне та стабільне протягом усього циклу травлення забезпечують складі розчинів:

- 0,5М FeCl₃
- 0,5М FeCl₃ + 0,5М Fe(NO₃)₂ + 0,5М HCl
- 0,5М FeCl₃ + 0,5М Fe(NO₃)₂ + 0,25М H₂SO₄

Розчинення берилієвої бронзи проводили в одному і тому ж об'ємі розчину до появи завислої твердої фази. Концентрації метало-іонів в

відпрацьованих розчинах, визначені атомно-абсорбційним методом, представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Результати атомно - абсорбційного аналізу виснажених травильних розчинів (час травлення сплаву БрВ2 200 хв.; 25°С)

№ п/п	Склад розчину, моль/л	Тривалість циклу травлення до початку випадіння осаду, хв	Концентрації іонів, г/л		Сумарна концентрація іонів міді і берилію, г / л
			Be ²⁺	Cu ²⁺	
1	0,5М FeCl ₃	160	0,175	10,27	10,45
2	0,5М FeCl ₃ + 0,5М Fe(NO ₃) ₂	180	0,291	19,98	20,27
3	0,5М FeCl ₃ + 0,5М Fe(NO ₃) ₂ + 0,25М H ₂ SO ₄	160	0,304	21,78	22,1
4	0,5М FeCl ₃ + 0,5М Fe(NO ₃) ₂ + 0,5М HCl	180	0,281	21,93	22,2
5	1,0М FeCl ₃	160	0,222	20,8	21,0

Удосконалити технологічний процес травлення можна за рахунок збільшення його тривалості без скидання відпрацьованих розчинів в промисловий стік. У цьому випадку використовують розчини, що мають найбільш високу ємність по компонентам сплаву – це розчини складу 3 (22,1 г/л) і складу 4 (22,2г/л) таблиці 2. Сумарна концентрація іонів міді і берилію в даний момент часу відповідала «ємності» розчину по компонентам сплаву БрВ2, які розчиняються.

Висновки. Досліджено процес хімічного розчинення берилієвої бронзи в розчинах різних електролітів та стабільність його в часі. Запропоновано складі розчинів високошвидкісного травлення сплаву БрВ2 при довготривалому процесу:

- 0,5М FeCl₃
- 0,5М FeCl₃ + 0,5М Fe(NO₃)₂ + 0,5М HCl
- 0,5М FeCl₃ + 0,5М Fe(NO₃)₂ + 0,25М H₂SO₄

Отримані результати сприяють оптимізації технологічного процесу травлення і поповнюють базу наукових даних про хімічне розчинення мідних сплавів.

Список літератури

1. Смертина Т. // Технологии в электронной промышленности. 2008 – № 3 – с. 12-19.
2. Медведев А. // Технологии в электронной промышленности. – 2011–№ 4– С. 12-18.
3. Медведев А. // Технологии в электронной промышленности. – 2011 – № 3– С.12-19.

INVESTIGATION OF CHEMICAL ETCHING OF Cu98Be ALLOY IN SOLUTIONS BASED ON FeCl₃

Lilya Egorova, Vasylii. Larin

The process of chemical dissolution of Cu98Be alloy in solutions of various composition based on FeCl₃ was studied. The rate of dissolution of beryllium bronze in the investigated solutions was determined and its change in time was studied. The optimal compositions of etching solutions, which provide high-quality etching of beryllium bronze according to several criteria – high process speed, uniform dissolution of alloy components, high capacity for both components of beryllium bronze was proposed. The obtained results are of great importance in practical use and contribute to the optimization of the technological process of digestion.

Key words: beryllium bronze; etching; etching solution; capacity solution.

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ 09Г2С МОДИФІКОВАНИМ ЦЕОЛІТОМ

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України²Національний університет «Львівська політехніка»

Рідкофазним іонообмінним методом отримано екологічно безпечні протикорозійні пігменти на основі синтетичного цеоліту. Методом потенціодинамічної поляризації в 0,1% розчині NaCl та в суспензіях модифікованого цеоліту досліджено корозійну тривкість сталі 09Г2С. Показано, що застосування цеоліту модифікованого катіонами двовалентних металів сприяє зменшенню струмів корозії. Встановлено, що цеоліт модифікований катіонами цинку проявляє найбільший протикорозійний ефект стосовно сталі 09Г2С, на що вказують значення струмів корозії, які в ~2 рази менші відносно неінгібованого розчину. Методом сканівної електронної мікроскопії вивчено морфологію поверхні сталі 09Г2С та підтверджено формування на її поверхні в суспензіях модифікованого цеоліту захисної плівки.

Вступ

галузях народного господарства як конструкційні матеріали [1]. Окрім вуглецю, ці сталі можуть містити такі легуючі елементи як Cr, Cu, Ni, Si, P, сумарний вміст яких не перевищує 3% [2]. Наявність вуглецю та інших легуючих компонентів зумовлює підвищення механічних властивостей сталей, а саме твердості та міцності. Водночас їх корозійна тривкість в агресивних середовищах є незадовільною. Оксидна плівка на вуглецевій сталі недостатньо щільна і при контакті з агресивним середовищем пропускає хлоридні іони та молекули води до основного металу. Після цього розвивається корозія вуглецевої сталі, яка протікає за електрохімічною реакцією, що складається з анодного окислення (розчинення) металу та катодного відновлення кисню [3]. Тому такі сталі потребують додаткового протикорозійного захисту. У зв'язку з цим ефективною технологією є застосування інгібіторів корозії як безпосередньо в розчині, так і додаванням їх у лакофарбові покриття. В даній роботі оцінено інгібувальну дію цеоліту після його модифікації іонами кальцію, цинку та мангану на електрохімічну корозію сталі 09Г2С у 0,1% NaCl. Важливою перевагою модифікованих цеолітів є їх не токсичність у порівнянні з відомими хроматними інгібіторами корозії.

Експериментальна частина

Модифікацію цеоліту проводили рідкофазним іонообмінним методом із застосуванням 0,45 М розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 70 °С у статичних умовах. Модифікацію проводили катіонами двовалентних металів, оскільки вони краще адсорбуються, завдяки сильнішому притяганню до поверхні твердого адсорбенту порівняно з одновалентними металами. Водночас катіони кальцію, цинку та мангану проявляють інгібувальну здатність стосовно електрохімічної корозії металу. Корозійну тривкість сталі 09Г2С досліджено методом потенціодинамічної поляризації в 0,1% розчині NaCl із додаванням модифікованих цеолітів, використовуючи потенціостат МТех COR-500, насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. Робоча площа

вуглецеві сталі широко застосовують у різних зразка сталі– 1 см².

Аналіз отриманих результатів

Поляризаційні дослідження проводили у суспензіях модифікованих цеолітів з концентрацією 1 та 2 г/л (рис. 1). Електрохімічні характеристики сталі 09Г2С після 3 год експозиції вказують на підвищення корозійної тривкості у суспензіях модифікованих цеолітів порівняно з неінгібованим 0,1% розчином NaCl. Електрохімічна корозія сталі у середовищі натрій хлориду та у суспензіях модифікованих цеолітів протікає при змішаному контролі.

Встановлено, що цеоліт модифікований катіонами цинку проявляє найбільший захисний ефект стосовно сталі 09Г2С, на що вказують значення струмів корозії, які є в ~2 рази менші відносно неінгібованого розчину (табл. 1). Очевидно, це пов'язано з тим, що нерозчинний гідроксид цинку, осаджуючись на поверхні сталі, утворює захисну плівку, яка перешкоджає руху агресивних іонів до її поверхні.

Після 24 год експозиції у суспензіях модифікованих цеолітів поверхню сталі 09Г2С досліджено методом сканівної електронної мікроскопії (рис. 2).

Таблиця. 1 Електрохімічні характеристики сталі 09Г2С після експозиції у 0,1% розчині NaCl та у суспензіях з різною концентрацією цеолітів

Експозиція	3 год	
Характеристика	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{мА/см}^2$
Концентрація цеоліту	1 г/л	
0,1% розчині NaCl	-0,55	0,0070
Вихідний цеоліт	-0,56	0,0066
Ca ²⁺ -цеоліт	-0,50	0,0054
Zn ²⁺ -цеоліт	-0,55	0,0040
Mn ²⁺ -цеоліт	-0,52	0,0045
Концентрація цеоліту	2 г/л	
Вихідний цеоліт	-0,52	0,0065
Ca ²⁺ -цеоліт	-0,56	0,0056
Zn ²⁺ -цеоліт	-0,60	0,0034
Mn ²⁺ -цеоліт	-0,52	0,0042

Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 09Г2С після 3 год експозиції у: 1 – 0,1% розчині NaCl та у суспензіях цеолітів концентрацією 1 г/л (а) та 2 г/л (б): 2 – вихідний цеоліт; 3 – Са-цеоліт; 4 – Zn-цеоліт; 5 – Mn-цеоліт

Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні сталі 09Г2С після 24 год експозиції у суспензіях модифікованих цеолітів з концентрацією 2 г/л: а – Са-цеоліт; б – Zn-цеоліт; в – Mn-цеоліт.

Поверхня сталі 09Г2С володіє розвинутою поверхнею, яка вкрита гідроксидно-оксидними шарами. Зокрема, у випадку експозиції у Zn-цеолітній суспензії на поверхні сталі утворюється більш однорідна та щільна захисна плівка.

Висновки

Таким чином, корозійна тривкість сталі 09Г2С в 0,1% розчині NaCl підвищується за допомогою інгібувальної дії цеолітів, модифікованих за допомогою рідкофазного іонного обміну. Протикорозійна дія цеолітів, що містять катіони двовалентних металів, зумовлена утворенням малорозчинних та нерозчинних оксидно-гідроксидних шарів та зростає у ряду Са-цеоліт < Mn-цеоліт < Zn-цеоліт.

Список літератури

1. Dwivedi D., Lepkov' K., Becker Th. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods // RSC Advances. 2017. Vol. 7(8). P. 4580-4610.
2. Townsend H. Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres. Corrosion. 2001. Vol. 57 (06). P. 497–501.
3. Otani K., Sakairi M. Effects of metal cations on corrosion of mild steel in model fresh water // Corrosion Science. 2016. Vol. 111 P. 302 – 312.

Робота виконана в рамках проєкту № 2020.02/0063 «Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів» Національного фонду досліджень України

CORROSION INHIBITION OF 09G2S STEEL BY MODIFIED ZEOLITE

M.–O.M. Danyliak, O.P. Khlopyk, I.M. Zin, S.A. Korniy, M.Ya. Holovchuk

Environmentally friendly corrosion pigments based on synthetic zeolite were obtained by liquid-phase ion exchange method. The corrosion resistance of 09G2S steel was investigated by the potentiodynamic polarization method in 0.1% NaCl solution and in in suspensions of the modified zeolite. It is shown that the use of zeolites modified by cations of divalent metals promotes to reduce corrosion currents. It was established that zeolite modified by zinc cations has the greatest anti-corrosion effect on steel 09G2S, as indicated by the values of corrosion currents, which are ~ 2 times smaller than the non-inhibited solution. The morphology of the surface of steel 09G2S was studied by scanning electron microscopy and the formation of a protective film on its surface in modified zeolite suspensions was confirmed.

Key words: steel, zeolite, corrosion, modification, inhibition

АНАЛІЗ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРИ ВОДИ

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»

Розглянуто можливі структури води, що відповідають її фізико-хімічним властивостям, щільності та температурі кипіння і замерзання. Показано, що цим умовам відповідають кластери, що складаються, в середньому, з 18 молекул, що утворюють кільця льоду-тридиміту.

Вода - речовина з унікальними фізичними і хімічними властивостями, тому її вивченню приділяється пильна увага. Фазові перетворення води і діаграма її стану вивчені досить повно. Молекули води здатні утворювати чотири водневі зв'язки, по одному на кожен атом водню з позитивними зарядами і два на атом кисню з негативними зарядами. Таким чином, кожна молекула H_2O оточена чотирма найближчими до неї молекулами, що знаходяться на однакових від неї відстанях: у льоді $2,76 \div 2,77 \text{ \AA}$; в рідкій фазі - $2,9 \text{ \AA}$, за температури 13°C - $2,92 \text{ \AA}$, за 82°C - $3,05 \text{ \AA}$.

Якщо розглянути залежність температур кипіння і замерзання від маси речовини, то в гомологічній ряду сполук водню: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2Po , вода має найменшу молекулярну масу. Температури її кипіння і замерзання повинні бути рівними від -70 до -90°C , але при цьому вода має найвищу температуру замерзання і кипіння, 0°C і 100°C , відповідно. Таким значенням повинна відповідати речовина з молекулярною масою близько 325 у.о., рис.1.

Рис. 1. Температури кипіння і замерзання води в порівнянні з іншими сполуками водню

З урахуванням того, що молекулярна маса води становить 18 у.о., можна сказати, що в усьому діапазоні температур за нормального тиску рідка вода існує у вигляді стійкого кластера, що складається приблизно з 18 молекул ($H_{36}O_{18}$). На підтвердження цього припущення може служити аналіз спектрів розмір кластера – час існування,

наведених в [1]. Аналіз цих спектрів показаний на рис. 2.

Рис. 2. Залежність часу існування кластерів від їх розмірів

На осі ординат відкладені розміри кластерів (кількість молекул в кластері), а по осі абсцис - час їх існування. За цим аналізом можна зробити висновок, що найбільша кількість кластерів, що містять від 15 до 25 молекул є нанорозмірними.

Проведені рентгеноструктурні дослідження дозволяють стверджувати, що вода в рідкому стані зберігає структуру льоду-тридиміту.

В даний час відомі дві базові моделі структури води: кластерна Бернала і Фаулера [2] і клатратна Самойлова [3]. У кластерній моделі передбачається, що поряд з упорядкованими структурами є окрема фаза з мономолекулярної води щільністю до $1,84 \text{ г/см}^3$. У клатратній моделі вважається, що мономолекули води, непов'язані водневими зв'язками існують, але розташовуються в порожнинах структури тридиміту. Перехід молекул води в порожнини супроводжується розривом водневих зв'язків, а всередині кластера нові водневі зв'язку молекула води не утворює.

За отриманими даними [4] були запропоновані схожі моделі будови води, що складається з так званої води-1 зі структурою тридиміту і більш дефектної води-2 з заповненими порожнинами, причому ці дві структури повинні знаходитися в динамічній рівновазі. При цьому, елементами кожної структури є шестикутні кільця, що

складаються з молекул води, пов'язаних водневими зв'язками. Структура води, за даними [5] показана на рис.3.

Рис.3. Розташування молекули води в порожнині структури тридиміту

Передбачається, що структура води складається з шестигранних кілець, у основі яких лежать тетраедри [6], причому є структури двох типів - льодоподібних, оптимальна для утворення водневих зв'язків між кільцями, і щільноупакована. За оцінками, при 0°C структура води на 60% складається з структури тридиміту, а при 100°C - приблизно на 30%. Цим вимогам відповідає 18-молекулярний кластер, показаний на рис.4.

Рис.5. Можлива структура води-2 з двома додатковими молекулами

Проаналізуємо властивості води із зазначеними структурами.

Обсяг моля льоду, щільністю 0,92 г/см³, дорівнює 19,56 см³. Оскільки в воді відстань між молекулами більше, обсяг води при плавленні льоду збільшується до:

$$v_v = v_l \left(\frac{2,896}{2,77} \right)^3 = 22,29 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

У цьому випадку щільність рідкої води-1 в момент її плавлення повинна становити

$$\rho = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{v} = \frac{18}{22,29} = 0,8 \text{ г/см}^3.$$

Навіть в разі заповнення порожнини структури додатковою 19 молекулою, щільність води складе всього 0,85 г/см³ замість 0,99984 г/см³ при 0°C. Така 18-молекулярна структура води фізично може дати певну щільність тільки за умови існування більш важкої фази з мономолекулярної води, що близько до кластерної теорії Бернала і Фаулера.

Аналогічні розрахунки, проведені для структури 6/7 молекул води і 22/24 молекули показали, що їх щільності більше та відповідно дорівнюють 1,31 г/см³ і 1,003 г/см³.

Тому, на нашу думку вода в рідкому стані являє собою суміш різних структур, що знаходяться в динамічній рівновазі. При цьому, в ролі більш важкої води-2 в клатратних теоріях необхідно розглядати суміш структур з різною кількістю молекул, середня маса яких близька до 325 у.о. При цьому у всьому діапазоні температур від 0 до 100°C статистично усереднена формула кластера повинна відповідати H₃₆O₁₈.

Література:

1. Маленков Г. Г., Наберухин Ю. И., Волошин В. П. Коллективные эффекты в движении молекул в жидкостях // Журнал физ. химии, 2012, том 86, № 9, с. 1485–1492.
2. C. M. Davis Jr. and T. A. Litovitz. Two State Theory of the Structure of Water // The Journal of Chemical Physics, 1965, №42, P. 2563-2576.
3. Bernal J. D., Fowler R. H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // The Journal of Chemical Physics, 1933, V 1., №. 8, P. 515-548.
4. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Издат. АН СССР, 1957.-180с.
5. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и твердых тел. – М.: Высшая школа, 1980.-328с.
6. Николаев А.Ф. Современный взгляд на структуру воды // Известия С-Птб. Гос. Техн. института (Техн.ун-та), 2007, №1 (27), с. 110-115

ANALYSIS OF WATER STRUCTURE MODELS

V.G. Nefedov, V.V. Matveev, Yu.V. Polishchuk

Possible structures of water corresponding to its physicochemical properties, boiling points, freezing points and density were considered. It is shown that these conditions correspond to clusters consisting, on average, of 18 molecules forming ice-tridymite rings

Keywords: water, molecule, structure, cluster, model.

ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY FOR NUCLEAR PURITY ZIRCONIUM PRODUCING

¹*Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine*

²*Ukrainian State University of Chemical Technology*

The report contains comparative data on industrial technologies for obtaining zirconium for the production of nuclear fuel for nuclear power plants using metallothermy and electrolysis methods. It is shown that the electrochemical method for producing zirconium powder in $ZrF_4 - KCl$ electrolyte is more efficient in terms of economic and environmental indicators.

Nuclear grade zirconium is the main structural material for the production of products from its alloys, which are used in the production of nuclear fuel for nuclear power plants.

It has a small thermal neutron capture cross-section (0.18 barn) due to the low content of neutron-absorbing metallic impurities, high corrosion, and radiation resistance under neutron irradiation [1].

The current technology for the production of zirconium for the core of nuclear reactors in the United States is based on the electrolytic technology for obtaining magnesium and the magnesium-thermal method for producing a zirconium sponge from zirconium chloride. To obtain a corrosion-resistant alloy under radiation conditions, zirconium is alloyed with nickel, iron, chromium, and tin, which increases the total loss of thermal neutrons during irradiation, but allows for a higher value of gas impurities, oxygen and nitrogen, a low cost of the zirconium sponge and its alloys "Tsirkaloi -2", "Tsirkaloi-4" and "Zirlo"[2].

The main disadvantages of the thermal magnesium technology are the low quality of zirconium, $\leq 99.7\%$, the complexity of the technologies for separating zirconium and hafnium, the need for magnesium production, obtaining zirconium alloys, and the formation of non-recyclable chloride effluents.

The main technology for the production of zirconium in the USSR, and at present in the Russian Federation is electrolytic, based on the process of electrolysis of potassium fluorozirconate in sealed cells of 10 and 20 kA. It eliminated the use of magnesium and used the cheapest and purest reagent for the reduction of zirconium - electrolytic current. The electrolysis process takes place at three temperatures not higher than 800 °C and allows you to get a fairly pure zirconium powder. The quality of zirconium reaches 99.8-99.9%, with a low content of oxygen and nitrogen, which improves the manufacturability of production. The disadvantage of this technology is the use of K_2ZrF_6 , with a low zirconium content, $\leq 32\%$, high consumption of potassium chloride, reagents for processing the cathode product, and anode gases.

The technology for processing the cathode product and anode gases does not allow for the processing of liquid chloride effluents, which requires their disposal.

The purity of electrothermal zirconium makes it possible to reduce the number of alloying additions, limiting itself to niobium, which simplifies the technology. The electrolysis of potassium fluorozirconate does not make it possible to obtain all the zirconium with a low content of interstitial impurities, which requires the use of an expensive method of iodide refining.

The electrochemical technology for producing zirconium from zirconium tetrafluoride, developed in Ukraine, was able to eliminate the disadvantages of both technologies. It is based on a chlorine-free method of opening zircon, an extraction method for deep separation of zirconium and hafnium on centrifugal extractors in nitric acid media. The use of an electrolyte based on a mixture of ZrF_4 and KCl made it possible to exclude the process of iodide refining of zirconium, reduce the consumption of electricity and reagents, and obtain zirconium with a hafnium content of $<0.005\%$ and a purity of 99.94% [3].

More advanced technology for processing a cathode product using potash and anode gases eliminated the formation of chloride effluents.

An alternative technology for the production of high-purity zirconium could be a waste-free calcium-thermal technology, which requires higher capital and operating costs, the availability of nuclear-pure calcium production and non-standard equipment, long-term radiation tests of products from zirconium alloys under real operating conditions of VVER-1000.

Conclusion

1. The analysis of the efficiency of industrial technologies for obtaining zirconium of nuclear grade for operation in the reactor core showed the advantages of the electrochemical method for producing zirconium from the $ZrF_4 - KCl$ electrolyte.

2. The quality of the potassium and zirconium tetrafluorozirconate salt obtained by the chlorine-free method of processing zircon is the highest among the known methods.

Bibliography:

1. Miller G.L. *Zirconium* / Translated from English. Ed. S.G. Glazunov, A.A. Kiseleva. M.: Inostr. lit. 1955, 392 p.
2. Mukhachev AP, Pylypenko MM, Kharytonova OA *Nuclear zirconium – the basis of alloys with improved*

neutron-physical, radiation, and corrosion properties // Electrode processes in electrolysis of zirconium at production of plastic zirconium for nuclear energy // Problems of Atomic Science and Technology. - 2019.- T. 2.- S. 120-125
Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki. - 2020.-- S. 97-102.

3. Mukhachov AP, Nefedov VG, Kharytonova O. A.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ЦИРКОНІЮ ЯДЕРНОЇ ЧИСТОТИ

А.П. Мухачев, В.Г. Нєфєдов, Ю.В. Поліщук

В роботі наведено порівняльні дані промислових технологій отримання цирконію для виробництва ядерного палива АЕС методами металотермії та електролізу. Показано, що електрохімічний спосіб отримання порошку цирконію з електроліту $ZrF_4 - KCl$ є більш ефективним за економічними та екологічними показниками.

Ключові слова: ядерне паливо, порошок, цирконій, електроліз.

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТНОЇ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ НАНОПОРИСТОЇ МАТРИЦІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Розроблено універсальний метод отримання наноматеріалів, заснований на використанні твердофазних матриць з упорядкованою пористістю - твердофазних нанореакторів, в даному випадку пористого оксиду алюмінію. Це дозволяє створювати наноматеріали, що володіють унікальним комплексом функціональних властивостей, характерних тільки для високоорганізованих масивів впорядкованих наночастинок з вузьким розподілом пор за розміром. Перспективною матрицею для синтезу нанокомпозитів є плівки пористого анодного оксиду алюмінію, що мають впорядковану структуру, вони термічно стійкі і хімічно інертні по відношенню до більшості матеріалів. Метою цієї роботи було дослідження особливостей отримання наноструктурованого анодного оксиду алюмінію як матриці для створення композитної системи оксид алюмінію - срібло із заданими функціональними властивостями. Проаналізувати можливість використання бактерицидних властивостей одержаних систем.

Перспективною матрицею для синтезу нанокомпозитів є плівки пористого анодного оксиду алюмінію. Вони мають впорядковану структуру, термічно стійкі, і хімічно інертні по відношенню до більшості матеріалів. Є різні способи отримання оксиду алюмінію. Один з перспективних – це отримання оксиду анодуванням алюмінію. Цей оксид має унікальні властивості, він може бути діелектриком, напівпровідником і темплатом. За рахунок зміни складу електроліту і режиму електролізу можливо контролювано варіювати параметри пористої структури (діаметр, довжину, і відстань між сусідніми порами) [1-3].

Останнім часом, як в нашій країні, так і за кордоном ведуться інтенсивні розробки в області технологій формування та дослідження властивостей масивів з'єднань, вбудованих в пористі матриці.

Бактерицидні і ранозагоювальні властивості срібла відомі давно. Але якщо срібло використовувати у вигляді нанодисперсного порошку, то ці властивості різко посилюються. Тому в даний час значний інтерес викликає синтез нанодисперсних порошоків для створення, в даному випадку, якісно нових медичних матеріалів.

Метою даної роботи є синтез композитного матеріалу, шляхом формування нанопористої матриці з іммобілізацією срібла та дослідження антимікробної активності одержаних матеріалів.

Вивчення анодної поведінки алюмінію проводили в розчинах 1 М сульфатної кислоти і 0,5 М оксалатної кислоти, при різних температурах (5, 15 °C). Анодної обробці піддавали зразки з алюмінієвої фольги (99,99 %). Для дослідження використовували метод вольтамперометрії [4]. Для розрахунків пористості анодної оксидної плівки використовували гравіметричні вимірювання. Поверхня зразків 2 см². Матеріалом противоелектрода служив свинець. Морфологію

отриманих покриттів вивчали за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікроскопа JSM-7001F.

До способу виділення металів із розчинів може бути віднесена цементация, що набула поширення не тільки для очищення розчинів від небажаних компонентів, але й для вилучення металів із розведених розчинів. Термодинамічна можливість перебігу цементаци визначається співвідношенням значень електродних потенціалів. Метал, що витісняє, повинен мати більш негативний електродний потенціал, ніж метал, який витісняється. Оскільки в міру виділення металу змінюється його концентрація, а отже, і значення потенціалу, процес буде проходити до встановлення рівноваги

Від різниці потенціалів металів залежить і повнота цементаци. Оскільки очищення цементациєю засновано на принципі, схожому з принципом роботи гальванічного елемента, електрорушійна сила гальванічного елемента E дорівнює різниці електродних потенціалів анода E_+ і катода E_- , що становить 1,299 В. Такий потенціал передбачає виділення срібла на поверхні анодованого алюмінію. Цементация срібла відбувалась на 3 зразки (I – зразок із природний оксидом; II – не анодований, але протравлений у нагрітому (40-50 °C) розчині натрій гідрокарбонату NaHCO_3 ; III – анодований протягом 1 год). Дослід проходив протягом 15 хв. Рівноважний потенціал алюмінієвих зразків вимірювався відносно аргентум-хлоридного електрода порівняння у 0,0015 М розчині сульфатної кислоти[5].

Традиційно під терміном «золь-гель метод» розуміють сукупність стадій, що включають приготування розчину прекурсуру, послідовний переказ його спочатку в золь, а потім в гель, подальше старіння і термообробка якого призводять до отримання матеріалів з необхідними

властивостями. Однак останнім часом цей термін часто використовується для позначення процесів, в яких відсутня одна з цих стадій (як правило, стадія отримання золю) [6].

Метод золь-гель технології було використано на анодованих зразках, він включає в себе обробку розчину AgNO_3 17 г/дм³, 10 % аміачним розчином та додавання до суміші 40 % формаліну, при температурі 50-60 °С. Зразок висушували у шафі за температури 100-150 °С протягом 5-10 хв. Приріст маси срібла за 4 просочування сріблом становить 0,022 г. Отриманий зразок вивчали за допомогою мікроскопа Optika XDS-3MET.

Антибактеріальна дія медичного матеріалу з нанодисперсним сріблом вивчали на грам позитивних прокаріотів (фірмікутних бактеріях) роду *Staphylococcus*. Як тест-мікроба використовували типовий вид роду *Staphylococcus*-*Staphylococcus aureus*-асоційованим з шкірним покривом і слизовими оболонками, здатний викликати опортуністичні інфекції.

Висновки

В результаті проведених досліджень та розрахунків можна зробити наступні висновки. Методом двохстадійного окиснення сформовані поруваті плівки анодного оксиду алюмінію з високоупорядкованою структурою. Розраховано основні геометричні параметри анодних оксидних плівок. Показано, що склад електроліту та режим електролізу суттєво впливає на структурні характеристики синтезованих оксидних матриць

Запропонована методика іммобілізації срібла методами цементації та золь-гель технології в плівку поруватого анодного оксиду алюмінію. Застосування срібла в нанодисперсній формі дозволяє в сотні разів знизити його концентрацію зі збереженням бактерицидних властивостей цього металу в хімічній чистій формі. Велика питома площа поверхні модифікованих матеріалів збільшує область контакту нанодисперсних частинок срібла з мікроорганізмами, підвищуючи його бактерицидність.

Список літератури

1. S. A. Ulasevich, A. I. Kulak, O. N. Musskaya, S. K. Poznyak, and E. V. Skorb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 12, No. 1: 181 (2014).
2. D. Voytovich, T. S. Lebedeva, P. B. Shpilevoy, and N. V. Bednov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 12, No. 1: 169 (2014)
3. Максимов, А. И. Основы золь-гель-технологии нанокмполитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. – 255 с.
4. Dimitriev, Y. History of sol-gel science and technology (review) / Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2008. – V. 43, № 2. – P. 181-192.
5. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: Монографія. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.
6. Перспективные способы извлечения благородных металлов из растворов% Обзорная информация//М.: Гиналмаззолото, 1992.

FORMATION OF A COMPOSITE SYSTEM BASED ON A NANOPOROUS ALUMINUM OXIDE MATRIX

V.V. Shtefan, L.V. Lyashok, G.S. Shevchenko

A universal method for obtaining nanomaterials based on the use of solid-phase matrices with ordered porosity - solid-phase nanoreactors, in this case porous alumina, has been developed. This allows you to create nanomaterials with a unique set of functional properties characteristic only of highly organized arrays of ordered nanoparticles with a narrow pore size distribution. A promising matrix for the synthesis of nanocomposites are films of porous anodic alumina, which have an ordered structure, they are thermally stable and chemically inert to most materials. The purpose of this work was to study the features of obtaining nanostructured anodic alumina as a matrix to create a composite system of alumina - silver with specified functional properties. The influence of the nature of electrolytes (1 M H_2SO_4 and 0.5 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), their concentration on the porosity of anodic alumina was established. The synthesis parameters that allow to obtain oxide films on aluminum with a given pore geometry and nanostructure in the volume of the Al_2O_3 matrix are determined. To analyze the possibility of using the bactericidal properties of the obtained systems.

Keywords: aluminum, anode oxide, molding mode, nanoporous oxide, composite system

LEACHING OF URANIUM ORES DURING THE ELECTROLYSIS OF SODIUM SULPHATE

¹ *Ukrainian State University of Chemical Technology*

² *Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine*

The possibility of leaching uranium from the ores of Zheltye Vody granite deposits using the electrolysis of sodium sulfate solution, instead of the more expensive process of leaching with sulfuric acid was shown. The release of oxygen at the anode allows the simultaneous oxidation of tetravalent uranium to the hexavalent state.

Uranium ores in the Zheltye Vody granite deposits contain significant amounts of silicon and iron. It is advisable to process them by acid leaching [1].

Uranium raw materials pass through several sequential stages of processing, namely: enrichment, chemical concentration and extraction purification.

Concentrated sulfuric and nitric acids react with uranium slowly, dilute sulfuric acid dissolves uranium quickly in the presence of oxidants. Leaching is carried out in the presence of oxidizing agents, nitric acid, sodium nitrate or pyrolusite according to the following reaction:

For acid leaching, the ore crushed to 60% – 200 mesh (0,074 mm) is used, which is processed in a cascade of agitators for about 48-60 hours at an initial pH of 0.5÷0.7 and a final pH of 1.8÷2.5.

The disadvantages of acid leaching include the high consumption of reagents per unit of extracted uranium.

To reduce the cost of the leaching process, it is proposed to obtain sulfuric acid directly by electrolysis of cheaper sodium sulfate in electrolyzers with separated electrode spaces.

The advantages of the method include the low cost of raw materials and electricity, low corrosive activity, the constant generation of H⁺ ions during electrolysis. The disadvantage is the relatively low concentration of acid in the anode chamber, which is related to the migration and diffusion transfer of H⁺ and OH⁻ ions from the cathode chamber towards each other and their mutual neutralization. In addition, the pH value changes with time depending on the electrolyte volume in the electrode chambers and the current.

In this work, the electrolysis of sodium sulfate was carried out in electrolytic cells with electrode spaces separated by MF-4SK ion-exchange membranes. Stainless steel cathodes and titanium-manganese dioxide anodes (TDMA) were used as electrodes. Sodium sulfate with a concentration of 15, 30, 50, 70, and 150 g/L was used as a solution in the anode space, and the same solutions or a sodium hydroxide solution with a concentration of 20 g/L were used in the cathode space. During the research, the acidity was constantly monitored. The current load varied from 0.5A to 3A. The volume of electrolyte in the electrode chambers was

0.5 L.

During electrolysis, the pH was measured discretely at 1-2-minute intervals. For the conditions of industrial electrolysis with an arbitrary volume of electrolyte, the change in pH was plotted depending on the amount of electricity transmitted per unit volume of electrolyte. The dynamics of pH change at a concentration of 15 g/L and at current loads from 0.5 to 3A is shown in Fig. 1.

Fig. 1. The dependence of pH change in the anode chamber of the electrolyzer on the specific amount of electricity. The concentration of the Na₂SO₄ solution is 15 g/L. Current load, A: 1 - 0.5; 2 - 1; 3 - 2; 4-3

As it is shown in the figure, despite the different rate of pH change in the first minutes of electrolysis at different current loads, the steady-state pH value is reached when the amount of electrical energy passed through a liter of solution in the anode chamber is 1 Ah. The pH value is about 1.94 ÷ 2.3, which corresponds to the final pH values during leaching with sulfuric acid. It should be noted that during electrolysis acid is generated constantly throughout the entire leaching period, in contrast to leaching in a cascade of agitators. The advantages of this method also include the lower aggressiveness of the solutions used and the constant generation of oxygen required for the oxidation of tetravalent uranium. Furthermore, the saturation level in the near-electrode layer of the dissolved gas increases by about an order of magnitude. This is due to the need for supersaturation during the formation of a gas bubble nucleus [2].

Besides the above experiments, the effect of the

concentration of sodium sulfate solution on the steady-state value of pH was estimated, Fig. 2.

As shown in the figure, with an increase in the concentration of the solution, the rate of pH change decreases, however, the effect of the concentration of sodium sulfate on the acid concentration (pH of the solution) is negligible.

Fig. 2. The change in pH of sodium sulfate solution in the anode chamber of the electrolyzer depending on the amount of electricity per unit volume of electrolyte. Concentration, g/L: 1 – 15; 2 – 50; 3 – 70.

Consequently, the choice of the working concentration of sodium sulfate will be determined by the conditions of electrolysis and ore leaching. Thus, with an increase in concentration, the electrical conductivity of solutions increases and the cost of electricity for electrolysis decreases. On the other hand, the solubility of sodium sulfate slightly exceeds 1 mol / L (150 g/L) and when leaching is conducted at this concentration of a solution, a decrease in the rate of ore leaching and salting-out with the loss of some reagents are possible.

During electrolysis, the acid in this layer increases with increasing current density and depends on the concentration of the initial solution. The dependences of the density on sodium concentration at the anode surface calculated according to (1) for the upper and lower possible concentrations of sodium sulfate are shown in Fig. 3.

The surface concentration of H^+ -ions increases in proportion to the logarithm of the current density and at a current density of, for example, 1000 A/m² and a concentration of 150 g/L, reaches 0.2 ÷ 0.3 mol/L. This approximately corresponds to a pH of 0.5 ÷ 0.7, which is comparable to the initial pH of the acid during leaching in agitators. In order to take the advantage of electrolysis when leaching silicate uranium ores, it is advisable to use wire or mesh anodes uniformly distributed in the volume of the apparatus. This will ensure that the particles of the

suspension solid phase are in contact with the electrode surface, where the acid concentration is high. The following ratios can be initial data for preliminary calculations.

Fig. 3. The dependence of acid concentration on the anode surface on current density. The concentration of sodium sulfate, g/L: 1 – 15; 2 – 150

For the internal volume of the V_A anolyte and the hourly productivity of acid, the current load is:

$$I = \frac{V_A \tau}{Q_{SP}}$$

where V_A is the volume of electrolyte in liters, $Q_{SP} \sim 1$ Ah/L is the specific amount of electricity necessary to obtain a constant concentration of acid in the anode chamber.

Given the above, it is advisable to use a rectangular electrolysis cell for electrolysis. The anode chamber is located in the center, and the cathode chambers are located on both sides. This allows to assemble a filter-press structure with any number of elementary cells "cathode-anode-cathode-anode-cathode ..." connected in series.

Conclusions.

1. The electrolysis of sodium sulfate solution allows to obtain acid in the anode chamber in the pH range from 0.5 ÷ 0.7 to 2 ÷ 2.5, which corresponds to the pH range of the medium during leaching of uranium-containing ores in agitators.

2. The high concentration of dissolved oxygen in the near-electrode layer makes it possible to exclude the use of pyrolusite for the oxidation of U^{4+} to U^{6+} .

Bibliography:

1. В.В. Шаталов, И.П. Смирнов, А.А. Матвеев, К.М. Смирнов. Выщелачивание урановых и комплексных руд // Цветные металлы. 2003, №4, с.27-34.

2. В.Г.Нефедов. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил. Днепрпетровск: УГХТУ, 2008, 292с

РОЗКРИТТЯ УРАНОВИХ РУД В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОЛІЗУ СУЛЬФАТУ НАТРІЮ

В.Г. Нефедов, А.П. Мухачев, Ю.Е. Скар, Ю.В. Поліщук

Показано принципову можливість вилуговування урану з руд Жовтоводнінського родовища за допомогою електролізу розчину сульфату натрію, замість більш дорогого процесу вилуговування сірчаною кислотою. Виділення кисню на аноді дозволяє одночасно окисляти чотиривалентний уран до шестивалентного стану.

Ключові слова: уранові руди, електроліз, сульфат натрію, рН розчину, густина струму.

ПОРІВНЯННЯ ГЕОМЕТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА МЕТОДАМИ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

¹Інститут транспортних систем і технологій НАН України

²Український державний хіміко-технологічний університет

Розглянуті можливості використання статистичних методів фрактального аналізу геометричних форм порошків оксидів заліза, синтезованих в різних умовах. Шляхом статистичної обробки зображень отримані оптимізовані фрактальні спектри частинок залізного порошку. Розраховані статистичні параметри розподілу частинок за діаметрами Ферета, їх фрактальна розмірність.

Вступ

Залізо-оксидні електроди Fe/Fe(OH)₂ вже понад століття використовуються в лужних акумуляторах, вони здатні до повної рекуперації, екологічно безпечні, мають питому ємність 0,96 А·год/г. Функціональні властивості електродів Fe/Fe(OH)₂, залежать від поверхні порошків.

Методи фрактального аналізу, що недавно з'явилися в сучасній геометрії [1-3], дозволяють кількісно аналізувати геометрію структурно складних об'єктів. Фрактальному аналізу порошків зазвичай піддають зображення плоских фігур складної хаотичної форми, наприклад, фотографії груп частинок, емульсій або суспензій порошків. Для цієї мети використана наявна у відкритому доступі спеціальна програма ImageJ з плагінами FracLac і Fiji, яка забезпечує корекцію зображень, стандартизацію операцій, обчислення мультифрактального спектрів

У попередньому повідомленні [4] була представлена техніка мультифрактального аналізу на прикладі одного порошку оксиду заліза. Тут наводяться результати мультифрактального аналізу порошків оксиду заліза, приготованих за різними технологіями. Мета дослідження полягала в тому, щоб встановити, наскільки статистично достовірно методи фрактального аналізу здатні виявити загальні ознаки частинок різних порошків, що мають різну технологічну історію і внаслідок цього – різну кристалографічну структуру і геометричну форму, але однаковий або близький хімічний склад матеріалу. А кристалографічна форма матеріалу, що виникає в процесі утворення часток, для однієї речовини може бути однаковою, що може проявлятися в геометрії частинок.

Сформульоване таким чином завдання, що виконується комбінацією методів геометрії і математичної статистики, в деякій мірі аналогічне хімічному аналізу порошкового матеріалу. Такий аналіз дає інформацію про різноманітні геометричні властивості частинок. В кінцевому рахунку ці властивості впливають на ті ж самі функціональні характеристики активних мас (ємність, енергія, ступінь електрохімічного перетворення), що і хімічний склад і структура матеріалу.

Параметри програми ImageJ.

FERET – діаметр Ферета (dF). Група розмірів, що є відстані між двома дотичними до контуру частки.

FERET_MEAN(dFCP), FERET_MAX(dFMAX), FERET_MIN(dFMIN) – діаметр Ферета, середнє, максимальне, мінімальне значення. AREA (A) – площа перетину частки. AVERAGE SIZE(Das) – проекційна площа частки (EQPC). PERIM (P) периметр частки. (DP) – еквівалентний діаметр частки. ASPECT RATIO (AR>1) – співвідношення сторін частки, AR=(dFMAX)/(dFMIN). ANGLE (кут 0-180 о) між первинною віссю еліпса і лінією, паралельною осі X. SPHERICITY (SP) – сферичність, відношення периметра еквівалентного круга, PEQ, до реального периметру PREAL, S<=1. Значення SP=1 відповідає перетину частинки в формі ідеального круга. Сферичність визначається через периметр PEQ і площу A перетину частинки. ROUND (roundness, RN) – округлість. Визначається через площу A перетину частинки

$$RN = \frac{4\pi \cdot A}{\sqrt{P}} \text{ або } 1/AR < 1.$$

Major AXIS (MA), Minor AXIS (MI) – основна і середня осі еліпса, в який вписана проекція частинки. Solidity (SL), щільність – відношення площі виділеної області до опуклої області.

Експериментальна частина

Синтез 1. Процес синтезу порошку гідроксиду заліза проводили з концентрованих розчинів FeSO₄ і NaOH швидким змішуванням при 16°C.

Синтез 2. Процес проводили з розбавлених розчинів FeSO₄ і NaOH.

Синтез 3. Оксид заліза синтезували змішуванням розчинів FeSO₄*7H₂O і NaOH з молярним співвідношенням FeSO₄ до NaOH 1:2 і з домішкою в розчин 3% мас. вуглецевих нанотрубок. Утворений порошок Fe(OH)₂ після сушки при 120°C був відновлений в кварцовій трубці в струмені осушеного водню при 580°C протягом 90 хвилин.

Готували суміш з 2 мл гліцерину і 1 мл спирту, потім вносили 0,33 г порошку оксиду заліза. Отриману суміш, що має вигляд однорідної суспензії добре перемішували. Потім скляною паличкою краплю суспензії переносили на товсте оптичне скло від фотоколориметра розміром 24x50x10 мм, притискали тонким покривним склом для біопрепаратів розміром 24x50x0.17 мм, зверху вкладали шар фільтрувального паперу і щільно

притискали, видавлюючи надлишки суміші. Надлишок суспензії видаляли разом з фільтрувальним папером. Оптичним мікроскопом МБІ-11 з оптичним збільшенням $\times 400$ робили фотографії кількох ділянок розміром 214×214 мкм і відбирали найбільш характерні з них, які не мали дефектів.

Рис. 1. Функції розподілу за розмірам частинок оксиду заліза, синтезованого способами 1(а), 2(б) та 3(в). Крпки – експеримент, лінія – апроксимація поліномом 4 ступеня

На рис. 1 показані диференційні функції розподілу часток за розмірами, де A (Average Size) – еквівалентний розмір часток (діаметр кола, що дорівнює проекційній площі частки), A_{CA} – середнє арифметичне для N частинок, σ_A – середньоквадратичне відхилення.

$$f(A) = \frac{1}{\sigma_A \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(A - A_{CA})^2}{2\sigma_A^2}\right), \quad (1)$$

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{n=1}^N (A_n - A_{CA})^2} \quad (2)$$

Як видно з рисунків, для частинок оксидів, синтезованих способами 1 і 2, форма функції розподілу практично однакова, хоча середні еквівалентні розміри частинок відрізняються майже втричі – відповідно 11,28 мкм (процес 1) і 4,24 мкм

(процес 2). Графік функції розподілу для оксиду, відновленого при 580°C в струмені водню, різко відрізняється від графіків для частинок, синтезованих за технологіями 1 і 2. При цьому число часток з малими розмірами виявилось велике, тоді як їх масова частка мала. Внаслідок цього графік функції $f(A)$, побудований за законом нормального розподілу (1, 2), виявився більш вузьким (менше значення σ_A).

Для коректного порівняння функція розподілу $f(A)$ у всіх трьох випадках була апроксимована поліномом 4 ступеня. Як видно з рисунка 1(в), з тих же причин вона виявилася значно розширеною з деяким зміщенням максимуму в бік великих розмірів.

Частинки оксиду, відновлені в струмені водню при 580°C , мають середнє відношення максимального та мінімального діаметрів Ферета $d_{FMIN}/d_{FMAX} = 0,53/0,50 = 1,06$, практично таке ж, як і частки, синтезовані за технологією 1 – $0,52/0,47 = 1,1$. Інакше кажучи, в обох випадках за цією ознакою порошки однорідні.

В цьому сенсі більш інформативним є відношення різниці діаметрів Ферета в двох взаємно перпендикулярних напрямках ($FeretX - FeretY$)/ $FeretX$. Виявилось, що це відношення для відновленого оксиду заліза дорівнює 0,037, тоді як для частинок, синтезованих по технології 1, воно дорівнює 0,0046, що майже на порядок є меншим.

Висновки

Таким чином, методом фрактального аналізу геометричних форм частинок порошків оксидів заліза виявлено, що порошки, синтезовані в різних умовах, значно відрізняються між собою фізичними властивостями і цю різницю можна визначити.

Список літератури

1. Бенуа Б.Мандельброт. Фракталы и хаос // Пер. с англ. М.-Ижевск НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2009. 392 с. 2. A. Karperien. FracLac for ImageJ. 2004-5. 36 p.3. Luis R. Carney1, J. John, Jr. Mecholsky. Relationship between Fracture Toughness and Fracture Surface Fractal Dimension in AISI 4340 Steel // Materials Sciences and Applications 4 (2013) 258-267. 4. Кошель Н.Д., Костыря М.В., Корпач С.В. Мультифрактальный анализ порошков оксидов железа // Вопросы химии и химической технологии. 2018. Т. 1. С. 22–30.

COMPARISON OF THE GEOMETRIC PROPERTIES OF IRON OXIDE POWDERS BY MULTIFRACTAL ANALYSIS METHODES

M.V. Kostyrya, S.V. Korpach, N.D. Kochel

Possibilities of using statistical methods of fractal analysis of geometric shapes of iron oxides powders synthesized in different conditions are considered. Optimized fractal spectra of iron powder particles were obtained by statistical image processing. Statistical parameters of particle distribution by Ferret diameters and their fractal dimension are calculated.

Key words: fractal, powder, iron oxide, FracLac for ImageJ.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДУ ТАНТАЛУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

В даній роботі визначено механізм електрохімічного синтезу анодної оксидної плівки (АОП) кристалічної структури, показано, що формування АОП на танталі протікає за твердофазним поліповерхневим механізмом через утворення оксидів нижчої валентності, які є зародками кристалічної фази. Обґрунтовано вибір компонентів електроліту для електрохімічного синтезу пористої кристалічної АОП на танталі. Визначено оптимальні режими формування кристалічного пористого оксиду танталу. Полярizaційні вимірювання виконували за допомогою потенціостату Р – 45Х. Як анод використовували Та, катод – свинцева сітка, електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний. Величини потенціалів перераховували відносно нормального водневого електроду. В якості робочого розчину використовували 1М H_2SO_4 з добавками.

Електрохімічний метод формування пористих анодних оксидних плівок (АОП) на вентильних металах (Al, Ti, Nb, Ta і ін.) привертає увагу багатьох дослідників, тому що дозволяє створювати оксидні матеріали з керованою наноструктурованою морфологією поверхні [1-3].

Нанопористий оксид ніобію і танталу володіє унікальними властивостями (пори нанометрового розміру, висока хімічна і термічна стійкість, каталітична активність та ін.), що робить його перспективним з практичної точки зору [4-7].

Для формування пористих оксидів танталу в роботі використовували електроліт на основі сульфатної кислоти з добавкою активатора (NH_4F). Морфологію синтезування плівок вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Була відзначена висока швидкість розчинення оксиду в розчині при концентрації (1М H_2SO_4 + 1М NH_4F). Оптимальним можна вважати (1М H_2SO_4 + 0,5М NH_4F). Діаметр пор і відстань між ними зростає в міру збільшення напруги. Упорядкована пориста структура оксиду танталу спостерігається при напрузі 80 В.

З експериментальних даних можна зробити висновок, що товщина бар'єрного шару, діаметр пор і відстань між порами лінійно зростають з підвищенням напруги і зменшуються з підвищенням кислотності електроліту. Товщина плівки практично не залежить від часу анодування і визначається умовами досягнення динамічної рівноваги, коли швидкість росту оксидної плівки корелює зі швидкістю її розчинення в електроліті.

Як було зазначено вище, при електрохімічному формуванні АОП на танталі, варіюючи складом розчину і режимом анодування, можливо отримувати кристалічну структуру оксиду. Формування нанопористого кристалічного оксиду танталу відбувається в вольтамперометричному режимі під дією сильного поля.

Нами розглянута кристалізація на початковій стадії формування АОП на танталі як вплив нижчих оксидів, які утворюються в процесі росту АОП в перехідному шарі на межі метал - оксид. У з'єднаннях з киснем тантал проявляє ступінь

окислення від нижчої +2 до вищої +5. Утворення іонів металу вищої валентності відбувається за рахунок доокиснення нижчих оксидів.

Таким чином, формування оксиду танталу відбувається за твердофазним поліповерхневим механізмом. Утворення АОП йде стадійно, причому не по всій поверхні, а одночасно на декількох ділянках. Імовірність здійснення такого поліслойного процесу набагато більша, ніж для одностадійного окислення танталу одночасно до вищого оксиду.

а – 1М H_2SO_4 + 0,5М NaF, 80В

б – EG + 10% H_2O + 0.25% H_3PO_4 + 3.6% NH_4F , 20В

Рисунок 1 – СЕМ поверхні пористого оксиду танталу, синтезованого протягом 1 год.

Під дією сильного електричного поля зародки кристалічної фази розривають аморфний шар оксиду і вся поверхня танталу поступово покривається оксидом з кристалічною структурою.

Виявлення властивостей електропровідних синтезованих плівок є дуже складною науковою задачею, для вирішення якої доцільно використовувати метод електрохімічної імпедансної спектроскопії.

Висновки

У результаті проведених досліджень та розрахунків можна зробити наступні висновки. Визначено механізм електрохімічного синтезу АОП кристалічної структури, показано, що формування АОП на танталі протікає за твердофазним поліповерхневим механізмом через утворення оксидів нижчої валентності, які є зародками кристалічної фази. Обґрунтовано вибір компонентів електроліту для електрохі-

мічного синтезу пористої кристалічної АОП на танталі. Для формування кристалічної структури доцільно застосовувати електроліт складом 1М H_2SO_4 + 0,5М NaF або 1М H_2SO_4 + 0,5М NH_4F . Визначено оптимальні режими формування наноструктурованого оксиду танталу кристалічної структури: електрохімічний синтез необхідно вести у вольтстатичному режимі при напрузі 20 – 80 В впродовж 120 – 140 хв. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії визначено еквівалентні схеми, елементи яких характеризують основні властивості синтезованих АОП. З'ясовано, що кристалічний оксид має підвищену електричну провідність порівняно з аморфною пористою структурою оксиду танталу і щільним бар'єрним оксидом;

Список літератури

1. Макдональд Д.Д. Некоторые работы в области пассивности металлов: развитие модели точечных дефектов для роста пассивных пленок / Д.Д. Макдональд // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 259 – 284.
2. Tzvetkov B. Nanoporous oxide formation by anodic

oxidation of Nb in sulphate–fluoride electrolytes / B. Tzvetkov, M. Bojinov, A. Girginov // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – № 13. – pp. 1215 – 1226.

3. Bojinov M.S., Karastoyanov V.I., Tzvetkov B.T. Barrier Layer growth and nanopore initiation during anodic oxidation of tungsten and niobium / M.S.Bojinov, V.I. Karastoyanov, B.T. Tzvetkov // *ECS Transactions*. – 2010. – №25. – pp. 89 – 104.

4. Кундозерева Т.В. Униполярное резистивное переключение в структурах на основе оксидов ниобия, тантала и циркония: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. физико-матем. наук: спец. 01.04.04

5. «Физическая электроника» / Т.В. Кундозерева. – Петрозаводск, 2013. – 25 с.

6. Гнеденков С.В. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура–электролит / С.В. Гнеденков, С.Л. Синябрюхов, В.И. Сергиенко // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 235 – 250.

7. Буянова В.С. Импедансная спектроскопия электрохимических материалов / Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. – Екатеринбург: “Уральский государственный университет им. А. М. Горького”, 2008. – 70 с.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE NANOPOROUS TANTAL OXIDE

G.G. Tulsy, L.V. Lyashok, S.G. Deribo, V.P. Gomozyov

In this work, the mechanism of electrochemical synthesis of anode oxide film (AOP) of crystalline structure is determined, it is shown that the formation of AOP on tantalum proceeds by a solid-phase multi-surface mechanism due to the formation of lower valence oxides, which are nuclei of the crystalline phase. The choice of electrolyte components for electrochemical synthesis of porous crystalline AOP on tantalum is substantiated. The optimal modes of formation of crystalline porous tantalum oxide are determined. Polarization measurements were performed using a potentiostat P - 45X. Ta was used as the anode, the cathode was a lead grid, and the reference electrode was saturated argentum chloride. The magnitudes of the potentials were listed relative to the normal hydrogen electrode. As a working solution used 1M H_2SO_4 with additives.

Keywords: tantalum, anode oxide, conductive properties, sulfuric acid, polarization measurements

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ Cu^+ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Розглядаються умови синтезу π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою. Показано, що при електроокисненні міді в розчині 1 М сульфатної кислоти досягається 100% вихід за струмом продукту. Співставлення електронних спектрів поглинання комплексів, отриманих цементацією цинком розчину CuSO_4 з малеїною кислотою, та отриманих електрохімічно, дозволило визначити склад комплексу: $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Характерною особливістю багатьох перехідних d-металів є їх властивість утворювати комплекси з різноманітними нейтральними лігандами, які мають π -орбіталі. За рахунок утворення π -зв'язку в таких комплексах стабілізується низький стан окиснення металу.

Нами теоретично та експериментально досліджувались умови утворення та властивості π -комплексів Купруму з олефіновими сполуками. Так, в [1] було показано, що в присутності таких ненасичених органічних сполук, як акрилова кислота та акриламід реалізується ЕСЕ-механізм електровідновлення іонів Cu^{2+} завдяки утворенню стійких π -комплексів с іонами Cu^+ . За результатами квантово-хімічного моделювання подібні комплекси можуть також утворювати і двоосновні кислоти – малеїнова та фумарова [2]. Експериментальна перевірка показала, що присутність у базовому розчині (0,1 М CuSO_4 , 1 М H_2SO_4) малеїнової кислоти (H_2M) призводить до певного гальмування процесу електровідновлення іонів купруму, але прискорює анодне розчинення міді у порівнянні з базовим розчином. Під час проведення електролізу розчинів, які містили H_2M , було зафіксовано зміну їх кольору з блакитного на світло-зелений. Це могло свідчити про накопичення у таких розчинах іонів Cu^+ у формі комплексу з іонним фрагментом H_2M : HM^- . Представляло інтерес більш детально вивчити це явище.

Було досліджено два способи синтезу комплексів іонів Cu^+ з H_2M – хімічний, шляхом цементації міді із розчину купрум сульфату з добавкою H_2M та електрохімічний, що здійснювався шляхом анодної іонізації міді в розчинах H_2M .

Електрохімічні вимірювання проводились в таких розчинах:

1. 1,0 М H_2SO_4 – фоновий;
2. (1) + 0,1 М CuSO_4 – базовий;
3. (2) + 0,1 М H_2M ;
4. (1) + 0,1 М H_2M ;

Електрохімічна обробка розчинів полягала у пропусканні через робочий розчин певної кількості електрики. Ця операція проводилась таким чином – у комірку з розділеними електродними просторами

наливався робочий електроліт об'ємом 50 мл і розміщались електроди: платиновий катод та мідний анод, обидва площею 8 cm^2 . Надалі від джерела струму Б5-50 на електроди подавався постійний струм густиною 2 mA/cm^2 протягом від 10 до 60 хвилин. В процесі електролізу забарвлення аноліту поступово змінювалось від блакитного до світло-зеленого. На рис. 1 наведені спектри поглинання базового розчину з добавкою H_2M під час його анодної обробки. Спектри вимірювались за допомогою СФ-46.

Рисунок 1 – Спектри поглинання базового розчину + 0,1 М H_2M з різним часом проведення електролізу, хвилин: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 60.

Як видно, після 10 хвилин електролізу в аноліті з'являється речовина з максимумом оптичної густини при $\lambda = 400$ нм.

Аналогічні експерименти були проведені у фоновому розчині. Як з'ясувалось, в аноліті під час електролізу поблизу анода поступово формувався шар електроліту з жовтим забарвленням. Результати вимірювань оптичної густини такого розчину наведені на рис. 2.

Як видно з рисунку 2, в зоні 400 нм спостерігається пік оптичної густини, що може вказувати на те, що в обох розчинах під час електролізу утворюється однакова сполука.

Співставлення відповідних до часу електролізу кривих рис. 1 та рис. 2 вказує на різну швидкість накопичення у розчині жовтого комплексу, що корелює з уявленнями про існуючі в досліджених об'єктах рівноваги. Так, в базовому розчині значна

кількість H_2M зв'язана у σ -комплекс з Cu^{2+} -іонами і тому при малій кількості вільних лігандів до процесу:

долучається і процес: $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+}$.

Рисунок 2 – Спектри поглинання фоновому розчину + 0,1 М H_2M з різним часом проведення електролізу, хвилин: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 60.

У фоновому розчині вся H_2M доступна для взаємодії і тому вся кількість електрики витрачається на утворення комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$. Причому, до 30-ї хвилини електролізу фіксується прямо пропорційна залежність між кількістю комплексу у розчині і кількістю пропущеної електрики. Звертає на себе увагу той факт, що тривалий електроліз в обох випадках завершується однаковим по висоті спектром, тобто – однаковою концентрацією комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$. Вочевидь, це відповідає стану насичення. Для перевірки висловлених припущень ми синтезували комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ шляхом відновлення іонів Cu^{2+} металевим цинком. Склад цього комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ було доведено у [3]. Виявилось, що спектр насиченого розчину синтезованого

комплексу в 1 М H_2SO_4 повністю співпадає з кривими № 4 рис. 1 та рис. 2. Цей факт підтверджує, що при анодній іонізації міді у фоновому розчині з H_2M 100% електрики витрачається на синтез комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ до досягнення стану насичення.

Отримані результати свідчать про перспективність гальваностатичного методу синтезу комплексів Cu^+ з олефіновими сполуками. Його продуктивність є суттєво більшою порівняно з відомим електрохімічним методом синтезу подібних сполук з використанням змінного струму [4].

Список літератури

1. Электроосаждение меди в присутствии π-связывающих органических соединений / В.Ф. Варгальюк, В.А. Полонский, О.С. Стец, А.И. Жукин // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. Збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – С. 234–235.
2. Особливості (dπ-рπ)-зв'язування іонів Cu(I) з акриловою, малеїною та фумаровою кислотами у водному середовищі / В.Ф. Варгальюк, В. А. Полонський, Є.С.Осокін, В.Н. Глушков // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27, No 2. – P.148–157.
3. Вплив малеїнової кислоти на склад та структуру мідьорганічних дисперсій, отриманих хімічним та електрохімічним відновленням Cu^{2+} -іонів / В. Ф. Варгальюк, В. А. Полонський, Є. С. Осокін, А. Є. Скок // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No 3. – P. 231–241.
4. Патент. № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання монокристалів π-комплексів галогенідів міді(I) // Б.М. Михалічко, М.Г. Миськів (Україна). №95073217; Заявл. 10.07.95; Опубл. 30.10.98. Бюл. №6.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF Cu^+ COMPLEXES WITH MALEIC ACID

Osokin Y.S., Vargalyuk V.F., Polonsky V.A.

The conditions for the synthesis of Cu^+ π-complexes with maleic acid are considered. It is shown that the electrooxidation of copper in a solution of 1 M sulfuric acid achieves 100% current yield of the product. Comparison of electrode absorption spectra of complexes obtained by zinc cementation of CuSO_4 solution with maleic acid and obtained electrochemically allowed to determine the composition of the complex $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Keywords: maleic acid, π-complexes copper, electrochemical synthesis.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА МІКРОПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ З ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

В роботі були досліджені електрохімічні властивості мікроплазмових Zr покриттів на основі сплаву КТЦ-110 у фізіологічному розчині. Для наплення покриття використовувалась установка мікроплазмового наплення МПН-004. Проведені корозійні дослідження показали, що нанесення мікроплазмових Zr покриттів на основі із сплаву ВТ-6 призводить до зменшення швидкості корозії в порівнянні із зразками без покриття в досліджуваному розчині.

Матеріали медичного призначення повинні володіти високими як механічними, так корозійними властивостями. Постійний вплив теплового розчину біологічного середовища впливають на сплави металів, внаслідок чого знижується механічна міцність, корозійна стійкість та відбувається інтоксикація організму іонами металів, що перейшли у розчинне середовище [1].

Широке застосування для остеосинтезу та ендопротезування набув титановий сплав ВТ-6 системи легування алюміній, ванадій. Однак титановий сплав ВТ-6 не може бути оптимальним біосумісним матеріалом, оскільки легуючі домішки ванадію є дуже токсичними для живих тканин, а алюміній та залізо призводять до утворення сполучного прошарку навколо імплантату і значного забруднення навколишніх тканин.

Останнім часом цирконієві сплави широко застосовуються в медицині, а саме як альтернативний біосумісний матеріал у виготовленні імплантатів. Перш за все дані сплави привернули увагу за рахунок властивостей біологічної інертності по відношенню до живого організму в поєднанні із високою механічною міцністю, відсутністю в системі легування шкідливих металів, корозійною стійкістю в органічних сполуках. Ці властивості цирконієвих сплавів і забезпечили великий інтерес у виготовленні різних медичних виробів на його основі для клінічних досліджень [2]. Відомо, що по корозійній стійкості в багатьох агресивних середовищах цирконій та цирконієві сплави не поступаються титану та сплавам на його основі [3].

Отримання досліджуваних зразків біосумісних покриттів проводили із застосуванням методу мікроплазмового наплення [4] на установці МПН-004 нанесенням Zr дроту марки КТЦ-110 товщиною 350 мкм на основі зі сплаву ВТ-6 розмірами

40×40×2 мм. Електрохімічні дослідження зразків з мікроплазмовими цирконієвими покриттями проводили на потенціостаті П5827М зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с в середовищі фізіологічного розчину 0,9% NaCl. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлор – срібного електрода порівняння. Дослідження кінетики електродних потенціалів покриттів дозволили встановити, що значення електродного потенціалу стабілізується через 15-60 хвилин при зануренні у нього зразків з покриттям. Стаціонарний потенціал зразків з Zr покриттям ($E_{ст}$) склав відповідно -0,3 В.

Проведені електрохімічні дослідження показали, що нанесення мікроплазмових Zr покриттів на основу зі сплаву ВТ-6 призводить до зменшення швидкості корозії ($i_c=2,2 \cdot 10^{-7}$ А/см²) в порівняно із зразками без покриття ($i_c=1,2 \cdot 10^{-6}$ А/см²) в досліджуваному розчині 0,9% NaCl.

Таким чином, нанесення мікроплазмових Zr покриттів дозволить підвищити корозійну стійкість в біологічних розчинах виробів з титанових сплавів для медичного призначення.

Список літератури

1. Л. Слущкий, Я. Ветра. Биологические вопросы биоматериаловедения. Латвийская медицинская академия. Рига, 2001, С.25-43
2. Шапошников Ю.Г., Шерепо К.М. Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии // Ортопедия, травматология и протезирование. Харьков, № 1, 1993, С. 31-33.
3. Томашов Н.А. Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.:1986. 359 с.
4. Alontseva D. L. Robotic microplasma spraying and characterization of zirconium coatings / D. L. Alontseva; A. R. Khozhanov; S. Voinarovich; O. Kyslytsia; N.V. Prokhorenkov; A. B. Sadibekov S. Kalyuzhny // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, 14-26 Sept. 2020, P. 817-821.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ZIRCONIUM WIRE MICROPLASMA COATINGS IN PHYSIOLOGICAL SOLUTION

S. G. Voinarovich, S.M. Kalyuzhny, C.V.Iantsevitch

The electrochemical properties of microplasma Zr coatings based on Grade 702 un alloyed zirconium in physiological solution were investigated. The MPN-004 microplasma spraying unit was used for coating the coating. Corrosion studies have shown that the application of microplasma Zr coatings on bases of alloy Grade 5 titanium alloy leads to a decrease in the corrosion rate compared to samples without coating in the test solution.

Key words: microplasma, coatings, corrosion

ВПЛИВ ОКИСЛЕННЯ НА КОРОЗИЙНУ ПОВЕДІНКУ ХРОМОСИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ

¹*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України*

В роботі було досліджено корозійну стійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів у розчинах сірчаної, соляної, нітратної кислот. Показано, що отримані хромосиліцидні покриття запропонованим способом володіють достатньо високою корозійною стійкістю у досліджених електролітах.

Комплексне насичення вуглецевих сталей хромом та кремнієм призводить до утворення на їх поверхні дифузійних покриттів, які мають цінні комплекси експлуатаційних властивостей: високу твердість, зносостійкість, жаростійкість та кислотостійкість. Метою роботи було дослідження можливості підвищення корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів шляхом їх подальшого окислення. Нами було запропоновано новий спосіб нанесення на поверхню вуглецевих сталей дифузійних покриттів, додатково окислених при підвищенні температури в атмосфері повітря [1]. При нанесенні покриттів сталеві вироби безконтактно розміщують у реакційній камері та необхідні реагенти, вакуумують реакційне середовище до температури 1373К, проводять ізотермічну витримку та подальше охолодження до 973-1023К разом з камерою. По досягненню вказаної температури в камеру запускають атмосферне повітря та проводять подальше охолодження до кімнатної температури. При використанні такого способу нанесення дифузійних покриттів на поверхні вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттям утворюються щільні окисні шари, які дозволяють підвищити їх корозійну стійкість у різних розчинах кислот.

Для нанесення хромосиліцидних покриттів використовували установку, яка була виготовлена на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12 при температурі 1373К та парціальному тиску у камері 10^2 Па з використанням порошків феросиліцію, хрому, а також чотирихлористого вуглецю та графіту. Дослідження мікроструктури дифузійних шарів проводили на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі CAMEBAX SX-50, дослідження фазового складу покриттів – на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Корозійні та електрохімічні

дослідження проводили зі сталями та сталями з дифузійними покриттями у розчинах 10% H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Час корозійних іспитів змінювався від 24 до 720 годин.

Проведеними рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що на поверхні сталей 20 та 45 дифузійний шар складається з двох зон – зовнішньої до $(10-15) \cdot 10^{-6}$ м, яка містить карбіди хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 (переважно Cr_7C_3) та внутрішній $(60-80) \cdot 10^{-6}$ м, що представляє собою твердий розчин кремнію та хрому у α – залізі [2].

Корозійними випробуваннями встановлено, що отримані нами запропонованим способом окисленні хромосиліцидні покриття володіють високою корозійною стійкістю у розчинах сірчаної, соляної, нітратної кислот та характеризуються високою схильністю до пасивації. Так, наприклад, не окислені хромосиліцидні покриття зменшують швидкість корозії сталі 20 та 45 у 10% H_2SO_4 при 20 °С у 1,12; 2,22 раз, у 10% HCl – 1,8; 2,4 а окислені на протязі трьох годин при температурі 750 °С – у 1200; 1500 раз, та у 1240; 1550 раз, відповідно.

Показано, що застосування такої технології забезпечує ступінь захисту від корозії сталей у розчинах кислот, відповідно, у 99,92- 99,99 %.

Список літератури

1. Патент України на винахід 62739А. Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей //Лоскутов В.Ф., Чернега С.М., Погребова І.С., Янцевич К.В.; власник НТУУ «КПІ»; заявл. 14.05.2003; публ. 15.12.2003, Бюл.№ 12.
2. Лоскутов В.Ф. Вибір раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при хромосиліціюванні вуглецевих сталей / В.Ф. Лоскутов, І.С. Погребова, М.М. Бобіна, К.В. Янцевич та інші / Фізика і хімія твердого тіла.- 2007, №3.-Т.8.- С.618-623

INFLUENCE OF OXIDATION ON CORROSION BEHAVIOR OF CHROMOSILICIDE COATINGS

I.S. Pogrebova, C.V. Iantsevitch

The corrosion resistance of diffusion chromosilicide coatings in solutions of sulfuric, hydrochloric nitrate acids were investigated. It is shown that the resulting chromosilicide coatings of the proposed method have a sufficiently high corrosion resistance in the investigated electrolytes.

Key words: diffusion chromosilicide coatings, oxidation, corrosion

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ОКСИДНИХ СПОЛУК КОБАЛЬТУ ТА ВОЛЬФРАМУ В КАРБАМІДНИХ РОЗПЛАВАХ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Показано можливість електроосадження W та Co з розплавів на основі карбаміду при 408 К. Дослідження особливостей електрохімічної поведінки оксидів кобальту і вольфраму та їх сполук (WO_3 , Li_2WO_4 , Na_2WO_4 , K_2WO_4) в розплавленому карбаміді показало, що максимальні значення граничних струмів спостерігаються для системи $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Li}_2\text{WO}_4$. За допомогою циклічної вольтаметрії встановлено потенціали осадження вольфраму та кобальту. Електролізом розплавленої системи $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ при щільностях струму 5-10 mA/cm^2 було отримано шаруваті покриття W-Co.

Вступ

Електрохімічну поведінку кобальту та вольфраму було досліджено в водних електролітах [1, 2] та іонних розплавах [3], при цьому інформація стосовно електрохімії кобальту і вольфраму в іонно-органічних розплавах відсутня. В якості основного розплаву для досліджень ми обрали карбамід. Електропровідність розплавленого карбаміду становить $0,00436 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [4] і обумовлена його ізомеризацією до ізоціанату аммонію. В даному дослідженні буде визначено можливість електрохімічного співосадження кобальту та вольфраму для одержання інтерметаллідів (сплавів).

Методика експерименту

Вольтаперні дослідження проводили в кварцовій комірці при температурі 135°C за допомогою потенціостату Elektroflex EF453 (Угорщина). В якості робочого електрода використовували стрижень з склоуглецю ($S = 0,4-0,6 \text{ см}^2$), срібний електрод $\text{Ag}/(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{AgNO}_3$ (0,1 ваг.%) використовували в якості електрода порівняння. Катодний продукт аналізували методами оптичної мікроскопії та рентгенофазового аналізу (ДРОН-3м).

Результати та їх обговорення

Встановлено, що розчинність CoO в розплавленому карбаміді при 135°C становить 8 мас.%, що дозволяє проводити вольтаперні дослідження. Типова циклічна вольтаперограма розплавленого карбаміду, що містить оксид кобальту, свідчить про одностадійність процесу відновлення, а характер залежностей потенціалу та граничного струму від концентрації CoO свідчить, що процес є необоротним. Електроліз розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}$ при щільностях струму 20-30 mA/cm^2 дозволив осадити на нікелевих катодах Co покриття, яке виявилось рентгеноаморфним. Після відпалу зразків при 600°C в потоці Ar рентгеновські спектри фіксують піки Co.

Встановлено, що розчинність WO_3 в розплавленому карбаміді дуже незначна, а розчинність оксидних сполук Li_2WO_4 , Na_2WO_4 , K_2WO_4 досягає 5 ваг.%. Циклічні вольтаперограми розплавленого карбаміду, що містить Li_2WO_4 ,

Na_2WO_4 , K_2WO_4 свідчать, що процес відновлення відбувається в одну стадію, а залежності потенціалів та граничного струму від концентрації оксидних сполук в розплаві характеризують процес як необоротний. Відношення анодного пікового струму к катодному відповідають необоротному переносу заряду W (VI) до W (0) з послідуною необоротною хімічною реакцією з утворенням оксиду вольфраму нижчого ступеня окиснення, нерозчинного в розплавленому карбаміді [6]. Встановлено, що що максимальні граничні струми характерні для розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Li}_2\text{WO}_4$, тому цю систему використовували для електроосадження покриттів. При щільностях струму 5-10 mA/cm^2 на нікелевих катодах були осаджені мікронні вольфрамові покриття.

Для встановлення можливості сумісного електрохімічного осадження кобальту і вольфраму з карбамідних розплавів було досліджено електрохімічну поведінку таких розплавлених систем: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}-\text{K}_2\text{WO}_4$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ та $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}-\text{Li}_2\text{WO}_4$.

Рис. 1. Циклічна вольтаперна залежність розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}$ ($5 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$) - Li_2WO_4 ($8 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$) при 135°C , $v=0.01 \text{ В}/\text{с}$, $S=0.47 \text{ см}^2$.

В катодній області вольтаперних кривих спочатку спостерігається розряд вольфраму до металу, з подальшим розрядом кобальту до металу, який відбувається в даному випадку при більш негативних потенціалах, ніж в системі $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}$. Це пов'язано з утворенням в розплаві міцного оксидного комплексу CoWO_4 . В анодній частині вольтаперограм спостерігається процес окиснення кобальту.

Для осадження покриттів Co-W було обрано систему $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$. Електроліз проводили в гальваностатичному і потенціостатичному режимах, при цьому для підвищення якості та товщини покриттів в розплав вводили ряд домішок (NH_4F , NH_4Cl , KCl , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). В результаті були отримані мікронні покриття, склад яких неможливо визначити з причини невеликої кількості катодного осаду. Для збільшення товщини покриття використовували нестационарний режим електролізу: кілька секунд при потенціалі відновлення вольфраму, кілька секунд при потенціалі відновлення кобальту і кілька секунд при потенціалі окиснення вольфраму з подальшим циклуванням на протязі 4 годин. В результаті, нестационарний режим електролізу розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$ дозволив отримати Co-W покриття на Ni підложці, товщиною до 10 мкм. Покриття Co-W має сферолітну (шарувату) структуру.

Рентгенофазовий аналіз зразків після нестационарного електролізу розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$ не дозволив визначити покриття, тому що воно було дрібнокристалічним. Для укрупнення кристалічної структури покриття зразки відпалювали в печі при 400°C в потоці Ar. На рентгенограмі, що була знята після відпалу зразків, спостерігались піки, характерні для металевого W і Co. Якщо зразки з нанесеним покриттям відпалювати в потоці Ar при 600°C , відбувається руйнування покриття за рахунок відмінності коефіцієнтів термічного розширення. На Рис. 2. представлено рентгенограму Ni зразка після імпульсного електролізу розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$ та відпалювання в печі при 600°C в потоці Ar, яка демонструє піки, що характерні для інтерметаліду W-Co та кобальту.

Рис. 2. Рентгенограма Ni зразка після імпульсного електролізу розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$ та відпалу в печі при 600°C в потоці Ar.

Шліф поперечного перерізу Ni зразка з осадженим покриттям свідчить про шарувату структуру катодного осаду: шар Co чергується з шаром W.

Таким чином можливо зробити висновок, що інтерметаліди W-Co утворюються після нагріву катодного продукту при 600°C . При нижчих температурах утворення інтерметалідів W-Co невідбувається, оскільки енергія активації утворення інтерметалідів становить десятки десятків кДж / моль [10], а вільна енергія Гіббса утворення інтерметалідів W-Co становить порядку декількох кДж/моль [11].

Висновки

Таким чином, базуючись на даних циклічної вольтамперометрії та експериментах з електролізу карбамідних розплавів, що містять оксиди кобальту та вольфраму, показана можливість отримання інтерметалідів W-Co.

Робота проводилася в рамках Цільової дослідницької програми НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства», проєкт №28/21-Н, 2021.

Список літератури

1. Brenner, P. Burkhead, E. Seegmiller, J. Res. Nat. Bur. Stand., 39, 351-383 (1947).
2. E. Vernickaite, N. Tsyntsar, Y. Cesiulis, Surface & Coating Technology, 307, 1341-1349 (2016).
3. S. Sarychev and S. Devyatkin, ECS Meeting Abstracts, MA2008 02, 3031 (2008)
4. Ключко М.А., Стрельников А.А. ЖХХ. 1960. 5. 2483-2490.
5. N. Kh. Tumanova., S.V. Devyatkin, O.I. Boiko, Ukr. Chem. J., 7/8, 78-84 (2004).
6. R.S. Nicholson, I.Shain, Anal. Chem., 36, 706-722 (1964).
7. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей, Москва, Наука. 1976. 280 с.
8. Свойства элементов, под.ред. М.Е. Дрица, Москва, Металлургия, 1985, 672 с.
9. J.R.Davis, Tools Materials, p.501, ASM Int., Ohio (1995).
10. P.D Zhemanyuk, Yu. A. Belokon, A.A. Cheilitko, Z.A. Lekhovicer, Metallurgy, 39 (1), 74-78 (2008).
11. de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion in Metals, p.758, North-Holland, Amsterdam (1989).

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COBALT AND TUNGSTEN OXIDES IN MOLTEN CARBAMIDES

S.A. Kochetova, A.D. Pisanenko S.V., Devyatkin

The possibility of electrodeposition of W and Co from carbamide melts at 408 K has been examined. When studying the electrochemical behaviour of cobalt and tungsten oxides and their compounds (WO_3 , Li_2WO_4 , Na_2WO_4 , K_2WO_4) in molten carbamide, it can be concluded that maximum limiting currents are typical of the system $(\text{NH}_2)_2\text{CO-Li}_2\text{WO}_4$. Cyclic voltammograms showed the potentials of deposition of tungsten and cobalt. Layered W-Co coatings on nickel cathodes have been obtained by the electrolysis of the molten system $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$ at current densities of 5-10 mA/cm².

Key words: cobalt, tungsten, electrodeposition, melts, carbamide.

ELECTROCHEMICAL METHOD FOR PRODUCING COMPLEX FREONS¹*Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine*²*Ukrainian State University of Chemical Technology*³*Dnipro State Technical University*

This report outlines the fundamentals of an electrochemical method for obtaining chlorine-fluorine-containing freons formed during electrolysis of an electrolyte in the composition of $K_2ZrF_6-(ZrF_4)-KCl$. This will make it possible to replace the process of obtaining R-12 and R-14 freons using expensive electrolytic fluorine, which makes it possible to obtain polytetrafluoroethylene and "Fluoroplast-4" powder based on it. Changing the composition of the electrolyte allows you to control the composition of freons released at the anode.

Industrial tests of the electrochemical method for obtaining freons and zirconium powder from chloride-fluoride electrolytes showed that under the conditions of electrolysis of a mixture of molten fluoride salts of zirconium and potassium chloride, anode gases are formed at a temperature of 750°C, containing CCl_3F , CCl_2F_2 , $CClF_3$, CF_4 , and molecular chlorine.

The most valuable freon is freon-14 (freon-14) [1], which serves as the initial product for obtaining fluoroplastic-4 powder, called Teflon F-4, widely used in the production of corrosion-resistant products resistant to a mixture of nitric and hydrofluoric acids.

The generally accepted method of obtaining Freon-14 is the fluorination of pure carbon chloride with hydrogen fluoride. Other methods of obtaining this freon imply the use of expensive electrolytic fluorine, which determines the high cost of Ftoroplast-4 powder, at the level of \$10/kg. The release of freon in the course of electrolysis of zirconium from an electrolyte with a composition of 5–6% zirconium, 9–10% chlorine, and 27% fluorine reaches 20% in a mixture of freons. In this case, their benefits are assessed at zero cost, since all costs of the electrolysis process are written off to the cost of zirconium.

To obtain freon-14, a mixture of freons 11, 12, and 13 are subjected to fluorination with hydrogen fluoride to form hydrogen chloride, which is used in organic synthesis reactions. Chlorine-fluorine-containing freons are formed during the simultaneous discharge of chloride and potassium fluoride in a molten electrolyte at a temperature not exceeding 800 °C. Fluorine is formed during the discharge of the ZrF_4 salt with the formation of zirconium powder at the cathode and an unstable CF compound at the anode, which disproportionates on the surface of the graphite anode at an anode current density of 0.2 A/cm² to freons of various compositions, depending on the concentration of chlorine gas on the anode surface. Controlling the composition of the anode gas released during the electrolysis of zirconium, chlorine, and fluorine from the molten electrolyte $ZrF_4(K_2ZrF_6)-KCl-KF$,

Iodine, having a more electropositive discharge potential in the molten electrolyte, does not allow molecular chlorine to evolve at the anode, limiting its release to a small amount of atomic chlorine, which

reacts with CF to form the only chlorine-containing freon $CClF_3$, the content of which in the anode gas can reach 35%. The rest of the anode gas is represented by CF_4 freon, the content of which reaches 60%, and impurities of CO_2 , CO . Fluorination of $CClF_3$ freon with hydrogen fluoride does not require its high consumption, which slightly increases the cost of freon-14.

In the production of 1 ton of zirconium in the electrolysis process, 1 ton of a mixture of freons 11, 12, 13, and 14 is formed, from which up to 800 kg of fluoroplastic powder can be obtained at a low cost. Considering that chlorine-containing freons 11, 12, and 13 are dangerous for the ozone layer of the Earth, their production was banned in 1989 and should be stopped by 2020. At the same time, they contain scarce expensive fluorine, which makes it possible to obtain, during their fluorination, tetrafluoromethane R-14, safe for the ozone layer, from which it is possible to obtain the polymer "Fluoroplast-4" necessary for industry and a wide range of modified fluoroplastic powder. The processing of the anode gas containing a mixture of freons will eliminate the discharge of ozone-destroying freons into the atmosphere and simultaneously obtain cheap raw materials for the production of freon-22 and fluoroplastic powder.

The first industrial technological process for obtaining a polymer of the "Fluoroplast-4" type was mastered in 1949 [3]. Corrosion-resistant products and equipment in highly aggressive $HF+HNO_3$ mixtures were obtained from the "Fluoroplast-4" powder, which made it possible to organize in Ukraine the production of nuclear-grade zirconium and hafnium for nuclear power.

Conclusion

1. The electrochemical method of obtaining freons 11, 12, 13, and 14 from molten electrolyte $K_2ZrF_6-(ZrF_4)-KCl$ on a graphite anode is associated with the production of electrolytic zirconium of nuclear purity, which provides a low cost of the polymer "Fluoroplast-4".

2. The addition of an additive in the form of a KI salt to the electrolyte makes it possible to triple the CF_4 content in the anode gas, and the content of freon-13 is

up to 35%.

3. Fluorination of freons 11, 12, and 13 makes it possible to obtain freon-14 and synthesize fluoroplastic powder according to the known technology.

House of the press. Vyatka, 2009. 168 p. 2. Ryss I.G. *Chemistry of fluorine and its inorganic compounds*. M.: GKhl, 1956, 354 p. 3. Utkin VV *The plant near the two rivers. Kirovo-Chepetsk chemical plant: construction, development, people*. Kirov: House of the press. Vyatka, 2006. Vol. 3 (1954-1971). 240 p.

Bibliography:

1. Loginov B.A. *The amazing myth of fluoropolymers*. Kirov:

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ СКЛАДНИХ ФРЕОНІВ

А.П. Мухачов, В.Г. Нефедов, Д.О. Єлатонцев, О.А. Харитонова

У цій доповіді викладені основи електрохімічного методу отримання хлор-фтор фреонів які утворюються при електролізі в процесі електролізу електроліту в складі K_2ZrF_6 (ZrF_4) - KCl. Це дозволить замінити процес отримання фреонів R-12 і R-14 з використанням дорогого електролітичного фтору, що дозволяє отримати політетрафторетилен і порошок «Фторпласт-4» на його основі. Зміна складу електроліту дозволяє управляти складом фреонів які виділяються на аноді.

Ключові слова: електроліз, фреони, електроліт, фторпласт, полімер, катод, анод, фтор, цирконій, гафній.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ФУРАЦИЛІНУ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Розглянуто процес фотокаталітичного розкладання фурациліну в присутності ферум(III) оксиду. Проведено рентгенофазовий, мікроскопічний аналізи отриманого фотокаталізатору. Розроблена статистична модель за допомогою методу центрального композиційного рототабельного планування експерименту (ЦКРПЕ).

Розраховані значення ступеню розкладання фурациліну були підтверджені експериментальними результатами. Визначені також оптимальні параметри процесу, а саме концентрації фотокаталізатору, перекису водню і часу обробки.

В даний час використання окислювальних процесів в системах очищення стічних вод, що містять домішки органічних речовин, є найбільш перспективним напрямком [1]. Обсяги стічних вод, що містять невеликі кількості неорганічних, органічних і мінеральних високостійких, токсичних речовин, помітно збільшились. Пов'язано це в основному з розвитком водовитратних галузей промисловості, агропромислового комплексу.

Одним з практичних рішень для видалення органічних забруднювачів зі стічних вод є використання передових окислювальних процесів (ПОП) або їх комбінації з іншими технологіями очищення. Такі методи часто в значній мірі здатні усунути стійкі забруднювачі або використовуються в якості попередньої обробки для перетворення забруднюючих речовин в нешкідливі. Для окислення домішок стічних вод фармацевтичних підприємств, необхідно розробити оптимальну технологію з урахуванням таких параметрів, як склад стічних вод, апаратне оформлення схеми і економічна доцільність. З цієї точки зору перспективними є процеси фотокаталітичного окислення антибіотиків в присутності магнітних гетерогенних каталізаторів.

У даній роботі розглянута можливість окислення фурациліну в присутності магнітних оксидів феруму(III).

Фазовий склад фотокаталізатору визначали методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0, Cu-K α -випромінювання). Растрова електронна мікроскопія з рентгенівським мікроаналізом була

реалізована на приборі PEMMA-102 (SELMi, Україна).

Визначали вплив таких параметрів, як концентрація фотокаталізатора (x_1) об'єм H_2O_2 (x_2) та час обробки УФ-опроміненням (x_3) на деградацію фурациліну. Ядро центрального композиційного плану становив повний факторний експеримент (ПФЕ) типу 2^n за $n=3$. В якості функції відгуку використовували ступінь розкладання фурациліну.

Досліджено магнітні, фотокаталітичні і структурні особливості фотокаталізатора. Визначені оптимальні умови проведення процесу окислення фурациліну. Отримана математична модель, встановлені найбільш впливові фактори.

Використання методу планування експерименту з варіюванням обраних факторів дозволило визначити, які саме змінні найбільш впливові в процесі деградації фурациліну. Вплив концентрації перекису водню та каталізатору має екстремальний характер. Встановлена наступна значимість факторів: $m_{адс} > V_{H_2O_2} > t_{об}$.

Крім того, дисперсійний аналіз показав, узгодженість між експериментальними даними та теоретично визначеними, тобто отримана математична модель адекватна.

1. Garrido-Cardenas J. A. et al. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends //International journal of environmental research and public health. – 2020. – Vol. 17. – №. 1. – P. 170.

STUDING THE PROCESS OF PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF FURACILIN

L.A. Frolova, O.V. Zakipna

The process of photocatalytic decomposition of furacillin in the presence of iron (III) oxide is considered. X-ray phase and microscopic analysis of the obtained photocatalyst was performed. The statistical model was developed using the method of centralized composite rotational design (CCRD).

The calculated values of the degree of decomposition of furacillin are confirmed by experimental results. The optimal process parameters are also determined, namely the photocatalyst concentration, hydrogen peroxide and processing time.

Key words: oxide, CCRD, furacillin, photocatalyst

НАТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ПЛІВОК ЕЛЕКТРОЛІТУ ДАТЧИКА ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Створення датчиків поляризаційного опору для моніторингу атмосферної корозії вимагає розробки методики випробувань, яка забезпечує адекватність умов лабораторних випробувань умовам природної адсорбції і конденсації води з атмосфери. Показано, що аналіз спектрів імпедансу двоелектродного планарного датчика з електродами із алюмінієвого сплаву дає достовірний критерій адекватності результатів прискореного натурного моделювання поверхневих плівок електроліту у порівнянні з природними умовами їх формування. Цим критерієм є фазово-частотна діаграма Боде, яка за умови повноцінного натурного моделювання корозійно небезпечних плівок має демонструвати незначне зміщення фази в негативну область (паритет індуктивної й ємнісної складових) без суттєвих стохастичних відхилень у широкому діапазоні частот.

Вступ

Метод поляризаційного опору досить широко використовується для оцінки швидкості корозії металевих конструкцій в атмосферному середовищі [1]. Ключовою проблемою є відповідність умов корозії електродів датчика умовам перебігу корозійних процесів на металевому об'єкті моніторингу, що вимагає низки заходів для досягнення ідентичності цих умов [2]. Окрім цього, поширені датчики з електродами із благородних металів [1] очевидно відрізняються умовами адсорбції та конденсації вологи від поверхонь конструкційних металів і сплавів. Застосування датчиків, електроди яких виготовлені з матеріалу ідентичного металевій піддослідній конструкції дозволяє усунути останню проблему [3]. Проте в літературі не вдалося виявити достовірні методики прискореного утворення поверхневих плівок електроліту, ідентичних плівкам, утвореним природним шляхом. Також в літературі майже завжди ігнорують аналіз зміщення фази в спектрах імпедансу як критерій, наприклад, подібності модельних і природних поверхневих плівок електроліту. Хоча давно відомо про індуктивний відгук іонів електроліту, розміщеного в порах електрода [4], який разом з впливом ємностей ПЕШ і конструкції комірки дає широке (на 180°) й чітко окреслене поле для аналізу відмінностей.

Експериментальна частина

Досліди проводили на планарному датчику, обидва електроди якого виготовляли з листа сплаву АМГ і наклеювали на скляну підложку. Шви між електродами затирали гідрофільним компаундом на основі каоліну. Обидва дзеркально-подібних електроди гребінчатої форми виготовляли лазерним різанням з 19 зубцями товщиною 0.3 мм розміром 2×45 мм. Їх суміщення на підложці лишало діелектричні зазори шириною близько 0.2 мм. Вимірювання проводили імпедансметром VersaSTAT 3 AMETEK на повітрі, вологість якого контролювали психрометром, та в атмосфері гігростату з водним розчином на дні для стабілізації вологості. Контрольні досліди проводили з

зануренням в розчин електроліту для порівняння атмосферних і підводних умов корозії.

Аналіз отриманих результатів

Як видно з рис. 1, спектри одержані на одному датчику за різних корозійних умов чітко діляться на три групи за величиною фазового зміщення. Перша група – криві 1-3, які відповідають умовам сухої атмосферної корозії при вологості близько 50 %. Візуально сухий датчик, попередньо промитий дистиллятом і висушений фільтрувальним папером, через кілька хвилин після витримки в гігростаті ($H_r = 100\%$) не змінює картину (крива 3) порівняно до кривих 1,2. При частотах нижче 1 кГц (область фарадеївських процесів) відхилення зашкалюють за допустимий для індуктивності і ємності діапазон $\pm 90^\circ$, що вказує на нестационарні процеси швидші за тривалість вимірювання. При частотах вище 1 кГц фази зміщена на -90° характерні для ємності конструкції датчика.

Друга група результатів – криві 4-7, які відповідають умовам вологої атмосферної корозії без візуально видимої конденсації на поверхні. Криві 4,5 відображають спектр датчика в гігростаті при $H_r = 100\%$. Перед цим на поверхні датчика (20°C) прискорили конденсацію вологи шляхом обдуву повітрям з $H_r = 100\%$ при 30°C . Тому зниження частоти від 100 кГц до 1 кГц викликає плавне скорочення ємнісного зміщення, вірогідно внаслідок паритетного впливу індуктивних ефектів іонів в плівці електроліту. Порівняно з сухою поверхнею діапазон стохастичних відхилень внаслідок перерозподілу вологи на поверхні скорочується до десятків-сотень Гц, а на кривих 6,7 з'являються відхилення нижче 1 Гц внаслідок швидшого висихання плівок води порівняно з тривалістю вимірювань на одній частоті. Причина в методиці одержання кривих 6,7, для яких датчик після конденсації вологи розміщували не в гігростаті, а на повітрі ($H_r = 50\%$) під листом паперу для усунення конвективного масообміну і збільшення дифузійних обмежень. Загалом, чітке зміщення фази на $10^\circ \dots 15^\circ$ в діапазоні 1 Гц – 1 кГц

Рису. 1. Вплив адсорбції і конденсації води (1-7) з повітря температурою 20 °C (1-3) і 30 °C (4-7) у порівнянні з розчинами електролітів (8-10) за діаграмами Боді для планарного датчика поляризаційного опору з листового сплаву АМГ (температура датчика у всіх дослідках 20 °C).
На повітрі ($H_r = 50\%$): 1 – нерухоме; 2 – обдув; 6 і 7 – під листом наперу після обдуву $H_r = 100\%$ при 30 °C протягом відповідно 10 с і 15 с.
В гігросатах ($H_r = 100\%$) після обдуву повітрям $H_r = 100\%$ при 30 °C: 3 – без обдуву після промивання дистиллятом і висушування фільтрувальним напером; 4 – обдув 3 с; 5 – обдув 15 с.
У розчинах електролітів: 8 – 0.5 М NaCl; 9 – 0.05 М NaCl; 10 – 0.25 М Na₂SO₄.

вказує на фарадеївську псевдоємність й відповідно на можливість вимірювань поляризаційного опору.

Третя група результатів – контрольна в розчинах електролітів. Криві 8-10 демонструють відсутність стохастичних відхилень, тобто зміни корозійних умов відбувалися повільніше тривалості вимірювань. За частот нижче 10 Гц росте вплив індуктивної складової вірогідно внаслідок руху іонів на значну відстань, співмірну з розміром пор поверхневих оксидів. Фарадеївська псевдоємність визначає поведінку датчика при 10-10000 Гц. Вище 1 кГц за відсутності фарадеївських процесів вплив індуктивності зростає з частотою і ростом концентрації електроліту, що викликано ростом ролі відповідної складової поведінки іонів у розчині.

Висновки

Натурне моделювання корозійних умов реальних металевих конструкцій на електродах датчика поляризаційного опору вимагає застосування не лише подібних металевих матеріалів, але й потребує розробки методик відтворення поверхневих плівок електроліту. Встановлено, що подібність фазово-

частотних діаграм Боді є критерієм достовірності відтворення поверхневої плівки електроліту при її натурному моделюванні, а негативне зміщення фази на 10...15° (паритет індуктивної й ємнісної складових) без суттєвих стохастичних відхилень у широкому діапазоні частот є критерієм можливості вимірювання поляризаційного опору. Показано, що просте занурення в дистиллят з висушуванням чи без нього не відтворює результат природної конденсації вірогідно внаслідок проблем з поверхневим натягом при змочуванні тонких пор. Тому необхідно розробляти прискорені методики саме конденсації вологи на електродах.

Список літератури

1. Agarwal V. // *Sensors & Transducers*. – 2018. – V. 221., Iss. 3. – P. 1-8.
2. Осадчук С.О., Ниркова Л.І., Букет О.І. // *Вісник КНУТД*. – Київ: КНУТД, 2019. – №6 (140). – С. 75-90.
3. Букет О.І., Білоусова Н.А., Чорнобрива Н.О., Кушмирук А.І. // *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry* – 2019: Monograph. – Kyiv.: KNUTD, 2019 – 285 p. – P. 111-120.
4. Chu-nan Cao // *Electrochimica Acta*. – V.35, Iss. 5. – 1990. – P. 831-836.

PHYSICAL MODELING OF SURFACE ELECTROLYTE FILMS FOR THE POLARIZATION RESISTANCE SENSOR BY ATMOSPHERIC CORROSION

O.I. Buket, A.I. Kushmyruk, N.A. Bilousova, O.V. Linyucheva, I.E. Pushnya

The creation of polarization resistance sensors for atmospheric corrosion monitoring requires the development of test methods that ensure the adequacy of laboratory test conditions to the conditions of natural adsorption and condensation of water from the atmosphere. It is shown that the analysis of the impedance spectra of a two - electrode planar sensor with electrodes made of aluminum alloy gives a reliable criterion for the adequacy of the results of accelerated physical modeling of surface films of the electrolyte in comparison with the natural conditions of their formation. This criterion is the Bode phase-frequency plot, which under the condition of full-scale modeling of corrosion-hazardous films should show a slight phase shift in the negative region (parity of inductive and capacitive components) without significant stochastic deviations in a wide frequency range.

Key words: polarization resistance sensor, electrolyte film, physical modeling, adequacy criterion, impedance frequency spectrum, Bode plot.

ВПЛИВ ВОДОРОЗЧИННОГО ПОЛІМЕРУ NV-1A НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СІРЧАНОГО ЕЛЕКТРОДУ

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

²Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, P.R. China

Показано можливість циклування сірчаного електрода із високим вмістом сірки. Значення питомої ємності сірчаного електрода при густині струму $790 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ складають 500 і $420 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ на 5-му та 100-му циклі, відповідно. Методом імпедансної спектроскопії доведено, що утворення і накопичення непровідних плівок Li_2S_2 / Li_2S є одним із основних процесів, які сприяють швидкому зменшенню ємності Li - S акумуляторів.

Вступ

Зростаючий інтерес до системи Li-S обумовлений її високою щільністю енергії ($2567 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$), низькою вартістю сірки і підвищеною безпекою [1-3]. Проте практичному застосуванню технології Li-S акумуляторів перешкоджають кілька чинників:

- Сірка і продукт її розрядження Li_2S не електропровідні ($5 \cdot 10^{-30} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C). Це приводить до необхідності комбінації сірки з різними електропровідними субстратами (активоване вугілля, нанотрубки, оксид графену, провідні полімери, оксиди металів та ін., в яких досягнута максимальна концентрація сірки)
- Густина сірки відрізняється від густини продукту її розрядження Li_2S , а об'ємне розширення або стиснення яке відбувається під час процесів зарядження-розрядження досягає (76%).
- Розчинення та переміщення довголанцюжкових сульфідів літію (Li_2S_x , $2 < x < 8$) в електроліті викликає втрату активної сірки, що приводить до зниження ємності і кулоновської ефективності батареї.

Одним із шляхів поліпшення параметрів сірчаного електрода може бути використання полімерного сполучного з великою кількістю полярних функціональних груп, що дозволяє закріпити довголанцюгові сульфідні літію і ефективно пригнічувати човниковий ефект в Li-S батареях.

В роботі представлені результати дослідження електрохімічних параметрів сірчаного електрода з водорозчинним зв'язуючим матеріалом NV-1A.

Експериментальна частина

Позитивний електрод Li-S батареї складався з сірки (99,9%, Україна), графіту (99,95%, ГАК-1, Україна), вуглецевої сажі (Super P, Alfa Aesar China Limited, China) і водорозчинного сполучного матеріалу NV -1A (Zhejiang Casnovo New Materials Co. Ltd, China) взятих у співвідношенні 70: 20: 5: 5, відповідно.

В якості електроліту використовували $1\text{M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Sigma Aldrich) в розчині 1,2-диметоксietану (G1): діоксолану (DOL) (1: 1) за

об'ємом (Aldrich). Як сепаратор виступав Celgard 2325. Металевий літій використовувався як допоміжний електрод в елементах габаритів 2016.

Для отримання електрохімічних параметрів електрода використовували метод гальваностатичного циклування (MTech G410-4, Ukraine) та імпедансної спектроскопії (Autolab PGSTAT302, Switzerland).

Аналіз отриманих результатів

Гальваностатичні криві сірчаного електрода (рис. 1) характеризуються наявністю 2-х полиць розрядного / зарядного процесів, які відповідають таким реакціям:

(1-ше плато на розрядній кривій)

(2-е плато на розрядній кривій)

Рис. 1. Гальваностатичні криві зарядження/розрядження сірчаного електрода $i = 790 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

В процесі циклування Li - S батареї спостерігається зниження розрядної / зарядної ємності, що свідчить про деградацію електрода, пов'язане з частковою втратою активної речовини, внаслідок міграції розчинних полісульфідів з катодного матеріалу в електроліт, з подальшим їх відновленням на поверхні літійового електрода. У результаті розчинності довголанцюжкових

полісульфідів літію в DOL і глімових розчинниках даний процес може відбуватися самовільно. Це в свою чергу негативно позначається на збереженні Li - S батареї і вимагає додаткової кількості електрики при її заряді, що в свою чергу призводить до низької кулоновської ефективності (рис. 2), яка не перевищує 80% при заданих режимах гальваностатичного циклування ($i = 790 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$). Зменшення струмового навантаження в 2 і 4 рази практично не змінює питомої ємності при розряді і становить 420 і 450 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, відповідно.

Рис. 2. Зміна питомої ємності та кулонівської ефективності сірчаного електроду при циклуванні.

Методом імпедансної спектроскопії доведено, що найбільший внесок в загальний опір Li - S батареї вносить опір, який відповідає процесу переносу заряду через SEI плівку на літєвому аноді. Причому, різке зростання цього опору спостерігається наприкінці розряду сірчаного електроду, що пов'язано з утворенням слабозрозумілих плівок Li_2S_2 і Li_2S на його поверхні.

EFFECT OF WATER-SOLUBLE POLYMER NV-1A ON ELECTROCHEMICAL PARAMETERS OF SULFUR ELECTRODE

O.V. Potapenko, A.V. Potapenko, O.V. Krushevskyi

The ability of cycling the sulfur electrodes at the high current loads has been shown. The discharge capacity values of the sulfur electrodes at the current load $790 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ are 500 і 420 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ on the 5-th and 100-th cycles, accordingly. Using the method of impedance spectroscopy, it has been supposed that the formation and accumulation of uncondutive Li_2S_2 / Li_2S phases is the main process, which induce the quick capacity reduction of Li - S batteries upon cycling.

Key words: sulfur electrode, discharge capacity, coulombic efficiency, cyclability.

При більш низькому ступені розряду електроду збільшення опору переносу заряду на літєвому аноді практично не спостерігається. Це пов'язано із розчинністю доволанцюгових сульфідів S_n^{2-} ($n \geq 4$) в електроліті, що не блокують поверхню літєвого електроду та наявністю ефекту полісульфідного човника.

Наявність вище зазначених чинників приводить до необхідності пошуку та впровадження нових полімерних матеріалів здатних утримувати полісульфіди літію в структурі електроду. А також використання електролітних систем які пригнічують процеси міграції розчинних полісульфідів в Li - S батареї.

Висновки

Проведені дослідження показали можливість довготривалого циклування сірчаного електроду із великим вмістом активного матеріалу. Використання водорозчинного зв'язувального матеріалу NV-1A призводить до реалізації високих струмових навантажень в Li - S батареї. Методом імпедансної спектроскопії доведено, що низька кулонівська ефективність при циклуванні сірчаного електроду, насамперед, пов'язана із блокуванням поверхні літєвого аноду слабозрозумілими полісульфідами та запропоновано шляхи подолання цієї проблеми.

Список літератури

1. X. Ji, L.F. Nazar // *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821-9826.
2. Y.V. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito // *ECS Trans.* 25 (2010) 23-25.
3. M. Hagen, S. Dörfler, P. Fanz, T. Berger, R. Speck, J. Tübke, H. Althues, M.J. Hoffmann, C. Scherr, S. Kaskel // *J. Power Sources.* 224 (2013) 260-268.

БАГАТОРАЗОВЕ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ LiMn_2O_4 ДО СТРУМОВИХ НАВАНТАЖЕНЬ У КОМПОЗИТІ LiMn_2O_4 -ПОЛІПІРОЛ

¹ *Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України*

² *Blue World Technologies, Lavavej 16, 9220 Aalborg Øst, Denmark*

Ми повідомляємо про модифікування поверхні LiMn_2O_4 поліпіролом. Вихідний LiMn_2O_4 витримує розрядний струм 6660 мА/г (45 С). Після модифікування поверхні композит LiMn_2O_4 -поліпірол набуває здатності витримувати струмове навантаження 44000 мА/г (300 С). Нові властивості композиту пояснюються псевдоємнісними процесами, що превалюють за значних струмових навантажень.

Використання літій-іонних акумуляторів (ЛІА) в автомобільній промисловості та у військовій сфері вимагає їх здатності до розрядження та зарядження великими струмами. Одержання електродних матеріалів для ЛІА великої потужності спираються на дві головні стратегії. Одна з них наголошує на перевагах нанорозмірних матеріалів, у яких шляхи дифузії іонів літію та електронів коротші, ніж у мікророзмірних аналогах [1]. У випадку шпінелей, зокрема, LiMn_2O_4 , нанорозмірні матеріали виявляють здатність до розрядження струмом 6660 мА/г (45 С) [2]. Інша стратегія використовує ідею модифікування поверхні електродних матеріалів, головним чином, для пригнічення небажаних реакцій з компонентами електролітів ЛІА [3]. Так, для структури, де LiMn_2O_4 слугує ядром, на яке нанесена тонка оболонка $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, вдається підвищити розрядний струм до 9620 мА/г (65 С) [4]. Ще одним напрямком у рамках цієї стратегії є модифікування поверхні електродних матеріалів провідними полімерами. Проте для таких композитів здатність до розрядження та зарядження великими струмами практично не вивчена.

У цій доповіді йдеться про нанорозмірний LiMn_2O_4 , поверхня якого вкрита шаром електропровідного поліпіролу (PPy). Такий композит виявляє надзвичайно високу здатність до розрядження великими струмами.

Композит LiMn_2O_4 -PPy було одержано виходячи з LiMn_2O_4 , використаного в роботах [2, 4]. Дані трансмісійної електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю свідчать про наявність на ядрі тонкого шару PPy.

Гальваностатичні випробування демонструють значні відміни між LiMn_2O_4 і LiMn_2O_4 -PPy. Для вихідного LiMn_2O_4 розрядження струмом 5920 мА/г (40 С) повертає ~40 % початкової ємності. Така ж

схоронність заряду для композиту досягається за струму 44000 мА/г (300 С).

Для вихідного LiMn_2O_4 залежність ємності від струмового навантаження є спадаючою кривою. Для композиту за струмів більших, ніж 50 С, швидкість спадання цієї залежності значно сповільнюється. Це може свідчити про вступ у гру так званих псевдоємнісних процесів, тобто фарадеївських явищ, що відбуваються на поверхні або в приповерхневих шарах електродного матеріалу. Швидкість цих процесів, як у суперконденсаторах, визначається швидкістю адсорбції, значно переважаючи швидкість звичайних фарадеївських процесів.

Для перевірки такого припущення вивчали залежності струму зарядження/розрядження від швидкості розгортки потенціалу методом циклічної вольтамперометрії. Аналіз показує, що в цих залежностях дійсно наявні і фарадеївська (параболічна), і псевдоємнісна або суперконденсаторна (лінійна) складові.

Таким чином, поверхнєве модифікування провідними полімерами може бути простим і ефективним засобом для підвищення здатності електродних матеріалів до розрядження та зарядження великими струмами.

Список літератури

1. A.S. Aricó, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W.V. Schalkwijk // *Nature Mater.* 4 (2005) 366-377.
2. A.V. Potapenko, S.I. Chernukhin, S.A. Kirillov // *Mater. Renew. Sustain. Energy* 4 (2015) 40.
3. Z. Chen, D.-J. Lee, Y.-K. Sun, K. Amine // *Mat. Res. Bull.* 36 (2011) 498-505.
4. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov // *Electrochim. Acta* 258 (2017) 9-16.

MANIFOLD INCREASE IN HIGH-RATE PROPERTIES OF LiMn_2O_4 IN A LiMn_2O_4 -POLY(PYRROLE) COMPOSITE

A.V. Potapenko, D.G. Gromadskyi, S.A. Kirillov

We report on surface modification of LiMn_2O_4 by (poly)pyrrole. Pristine LiMn_2O_4 sustains the discharge current of 6660 mA g⁻¹ (45 C). After surface modification, the LiMn_2O_4 -poly(pyrrole) composite acquires an ability to withstand the current load of 44000 mA g⁻¹ (300 C). New features of the composite are explained by a pseudocapacitive process prevailing at high current loads.

Key words: batteries; electrodes; composite materials; conducting polymers.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ З ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ КАТОДНОГО ПРОЦЕСУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Для збільшення концентрації водних розчинів гіпохлориту натрію, отриманого при бездіафрагмовому електролізі розчинів хлориду натрію, запропоновано змінити природу катодного процесу за рахунок підводу до границі катод–електроліт кисню з виділення водню на відновлення кисню. Зміна природи катодного процесу значно знижує різницю електродних потенціалів шляхом керування швидкістю подачі кисню гальмується підвод ClO^- до поверхні катоду. За рахунок використання розробленого газодифузійного катода вдалося досягти концентрації $\text{NaClO} \approx 30 \text{ г/дм}^3$ при без діафрагмовому електролізі розчинів хлориду натрію.

Вступ

У зв'язку із зростанням числа захворювань, пов'язаних з вірусним або бактеріальним зараженням, велика увага приділяється виробництву дезінфікуючого розчину натрію гіпохлориту в локальних установках, безпосередньо на місці застосування таких розчинів [1]. Сучасні тенденції розвитку науки і техніки зумовлюють потребу в отриманні і дослідженні матеріалів з новими характеристиками для удосконалення існуючих електрохімічних виробництв і створення нових технологій. При електрохімічному виробництві гіпохлориту натрію важливим напрямком удосконалення процесу є підвищення концентрації водного розчину гіпохлориту одержаного без діафрагмовим електролізом водних розчинів хлориду натрію.

Постановка завдання

Найбільш перспективним шляхом удосконалення виробництва гіпохлориту натрію шляхом електролізу водного розчину хлориду натрію є застосування кисневої (повітряної) деполаризації катодного процесу [2–4]. Такий електроліз дає можливість отримувати більш високі концентрації водних розчинів гіпохлориту натрію при значно нижчих потенціалах катода, що має привести до різкого зниження напруги на електролізері в цілому.

При електролізі водних розчинів хлориду натрію на аноді відбувається розряд іонів Cl^- з виділенням хлору, а на катоді – відновлення води з утворенням гідроксид-іону і водню:

При без діафрагмовому електролізі концентрація гіпохлориту натрію не перевищує $10 \dots 14 \text{ г/дм}^3$ (в залежності від умов електролізу).

Лімітуючим фактором одержання висококонцентрованих розчинів гіпохлоритів в без діафрагмовому електрохімічному синтезі водних розчинів гіпохлоритів є катодне відновлення гіпохлорит-іонів [1–3].

Для усунення цього недоліку запропоновано замінити механізм катодного процесу за рахунок використання газодифузійного катоду. Створюється гідродинамічний режим подачі повітря, який механічно усуває гіпохлорит-іони с поверхні катоду.

При подачі кисню повітрям до поверхні поруватого катоду створюються умови для перебігу катодного відновлення кисню:

Стандартний потенціал реакції (5) складає $0,401 \text{ В}$. Що є позитивніше за стандартний потенціал водневої реакції. Зниження різниці потенціалів анодного та катодного процесів в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію позитивно позначається на стабільності розчину в умовах експлуатації.

Для встановлення можливості застосування газодифузійного катода в електрохімічному синтезі водних розчинів гіпохлоритів було обґрунтувати склад газодифузійного катода, досліджено вплив газодифузійного режиму на кінетику катодних процесів, визначено діапазони потенціалів і густини струму протікання сумішених катодних реакцій.

Для інтенсифікації електрохімічного синтезу водних розчинів гіпохлоритів визначити склад активних покриттів газодифузійних електродів, що забезпечують максимальне зниження потенціалу електрода, його високу електропровідність і зносостійкість. В якості перспективних каталітичних покриттів газодифузійного електрода були обрані: оксиди марганцю, оксиди кобальту, оксиди рутенію, кобальту, кобальт-молібден, кобальт-молібден-оксид титан [5]. Нанесення оксидних матеріалів здійснювали на сітчастого катоду з 08X18H10 термічним розкладанням відповідних покривних розчинів.

Експериментальна частина

Для кількісного підтвердження можливості заміни природи катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню було проведено балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію із застосуванням сітчастого катоду з

08X18N10 при відсутності газодифузійного режиму, та з використанням подачі повітря через газодифузійний катод (табл.).

Таблиця – Концентрації та ВС NaClO при $j=0,2 \text{ A/cm}^2$; $T=290 \text{ K}$ при електролізі $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$

Час електролізу, год.	Без деполяризації		З поляризацією	
	$C_{\text{NaClO}}, \text{ г/дм}^3$	ВС, %	$C_{\text{NaClO}}, \text{ г/дм}^3$	ВС, %
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

У першому випадку, вихід за струмом гіпохлориту натрію поступово знижується до досягнення граничної концентрація $\approx 14 \text{ г/дм}^3 \text{ NaClO}$. При подачі повітря у газодифузійний електрод концентрація гіпохлориту натрію перевищує аналогічні показники першого випадку. гранична концентрація NaClO склала $\approx 27 \text{ г/дм}^3$, при обраному газодифузійному режимі.

Вихід за струмом через 3 години електролізу за рахунок використання газодифузійного катода, виріс з 29 % до 55 %. Змінюючи режими подачі повітря в газодифузійному катоді можна управляти протіканням суміщених катодних процесів.

Для подальшої інтенсифікації електрохімічного відновлення молекулярного кисню були підібрані електродні матеріали з низьким перенапруженням кисневої і, одночасно, з високим перенапруженням водневої реакції. Для дослідження кінетики сполучених катодних процесів у водному розчині $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ були отримані вольт-амперні залежності. Для аналізу цих залежностей і оцінки впливу досліджуваних електродних матеріалів на

що протікають катодні процеси отримані вольт-амперні залежності були перебудовані в диференціальні. Піки потенціалів диференціальних залежностей дозволяють оцінити каталітичну активність дослідних матеріалів в реакції катодного відновлення кисню.

За каталітичною активністю при катодному відновленні кисню повітрям при використанні газодифузійного катода досліджувані матеріали розташувалися в наступний ряд: $\text{Co-Mo-TiO}_2 > \text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3$. На інших досліджуваних матеріалах (Co-Mo, RuO_2 , 08X18N10T) відновлення кисню гальмувалося переважним процесом виділення водню

Висновки

Одержані результати вказують на гальмування підводу гіпохлорит-іонів до поверхні катода, що сприяє зниженню втрат ClO^- за рахунок їх катодного відновлення.

Рекомендована густина струму, для досліджуваної конструкції газодифузійного катода становить 15 мА/см^2 при температурі $291\ldots 293 \text{ K}$. Катодне відновлення гіпохлорит-іонів, при цих умовах, знижується на $55\ldots 60\%$

Таким чином, проведений балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію протягом 10 годин довів ефективність запропонованого технічного рішення.

Список літератури

1. Гиренко Д. В., Николенко Н. В., Величенко А. Б. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2015. – № 3. – С. 4–9. Nefedov V.G. // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – No. 4. – pp. 120–126.
2. Katashynski A.S., Barsukov V.Z., Khomenko V.G., // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* – 2016 – Vol. 47 – P. 122–119.
3. Tul'skiy G. // *Electrochemical Energy Technology*. – De Gruyter, 2016. – № 2. P. 13–16.
4. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. // *Materials science*. 2017, vol. 53(1), pp. 47–54.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE WITH DEPOLARIZATION OF CATHODIC PROCESS

K.S Rutkovska, H.H. Tul'skiy

To increase the concentration of aqueous solutions of sodium hypochlorite obtained by diaphragm-free electrolysis of sodium chloride solutions, it is proposed to change the nature of the cathode process. Due to the supply of oxygen to the cathode-electrolyte boundary, it is possible to change the nature of the cathode process from hydrogen evolution to oxygen reduction. changing the nature of the cathode process will significantly reduce the difference in electrode potentials. By controlling the oxygen supply rate, the supply of ClO^- to the cathode surface is inhibited. Due to the use of the developed gas diffusion cathode it was possible to achieve the concentration of $\text{NaClO} \approx 30 \text{ g/dm}^3$ by non-diaphragm electrolysis of sodium chloride solutions.

Key words: a gas diffusion electrode, electrosynthesis, depolarization, hydrochlorite sodium, oxygen recovery

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХРОМОВИХ ОСАДІВ, ОДЕРЖАНИХ ІЗ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна

Розглянуто основні закономірності електроосадження хромових осадів із електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника *ethaline* при мольному співвідношенні компонентів: $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$, де $x = 6-25$. Показано, що покриття містять помітну кількість вуглецю і кисню, вміст яких децю зростає при підвищенні концентрації води в електроліті. Виявлена електрокаталітична активність отриманих покриттів у реакції виділення водню в лужному середовищі. Найменша катодна поляризація виділення водню спостерігається при певному проміжному вмісті води в електроліті ($x = 15-20$). Таким чином, додавання певної кількості води до електроліту хромування на основі *ethaline* дозволяє цілеспрямовано впливати на електрокаталітичні властивості утворюваних покриттів.

Електролітичне осадження хромових покриттів є одним з найбільш розповсюджених у промисловості гальванохімічних процесів, що визначається унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей осадів хрому (висока твердість, зносостійкість, корозійна стійкість, привабливі декоративні характеристики, тощо). Традиційно хромові покриття осаджують з водних електролітів, що не позбавлені певних недоліків. Серед альтернатив водним електролітам хромування одними з найбільш перспективних є розчини на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (*deep eutectic solvents, DES*), що є новим типом іонних рідин [1-4].

У даній роботі були вивчені основні закономірності електроосадження хрому із електроліту, що містив хром(III) хлорид, розчинений у *DES ethaline* (евтектична суміш етиленгліколю (EG) і холін хлориду (ChCl)), з певною кількістю додатково введеної до розчину води при наступному молярному співвідношенні компонентів: $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$, де $x = 6-25$. Як встановлено раніше [4, 5], додавання води до електроліту сприяє підвищенню електропровідності та зниженню в'язкості розчину.

Показано, що з електролітів зазначеного складу осаджуються рівномірні покриття, що добре зчеплені з підкладкою (сталь, мідь). Підвищення катодної густини струму та зниження температури приводять до зростання виходу за струмом реакції осадження хрому.

Підвищення концентрації води в електроліті хромування на основі *DES* має наслідком зниження виходу за струмом. За певних складів електролітів і умов електролізу вихід за струмом сягав приблизно 20%.

Відповідно до результатів сканувальної електронної мікроскопії для осадів характерний сферіодний тип морфології поверхні із середнім діаметром сферіодів приблизно 5-10 мкм.

За даними рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії одержані покриття містять 75-85 мас.% Cr, 3-7 мас.% C та 11-17 мас.% O, при цьому

вміст кисню та вуглецю зростає при підвищенні концентрації води в електроліті осадження хрому. Джерелом вуглецю в покритті, очевидно, є органічні компоненти електроліту, кисень впроваджується в осад у формі малорозчинних оксидно-гідроксидних сполук хрому.

Впровадження вуглецю та кисню до складу хромового покриття впливає на електрокаталітичну поведінку одержаних осадів, яку досліджували для процесу електровиділення водню у водному лужному розчині (1 M NaOH). На рисунку показано, що поляризація при катодному виділенні водню на гальванічних осадах, одержаних з електроліту на основі солей Cr(III), розчинених в *ethaline*, помітно менша, ніж на "чистому" хромі, осадженому зі стандартного хромовоокислого електроліту ($250 \text{ г/дм}^3 \text{CrO}_3$, $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$).

Поляризаційні залежності реакції виділення водню на хромових осадах в 1 M NaOH (298 K, 50 мВ/с).

Числа біля кривих вказують на вміст води в електроліті хромування (x); "Cr(VI)" позначає покриття, одержане з хромовоокислого електроліту

Спостережену електрокаталітичну активність ми пов'язуємо з впровадженням в покриття певної

кількості вуглецю і відповідними змінами в електронній структурі металу [6]. В літературі неодноразово описано зростання електрокаталітичної активності карбідів хрому різного складу в реакції виділення водню з водних розчинів (у порівнянні з металевим хромом) [7–9].

Збільшення концентрації води в електроліті сприяє певному зростанню вмісту вуглецю в покритті, що пояснює зниження поляризації реакції виділення водню при зростанні x від 6 до 20 (рисунк). Втім, при достатньо високому вмісті води ($x = 25$) в покриття починає впроваджуватися помітна кількість оксидно-гідроксидних сполук хрому, що приводить до різкого зростання поляризації електровиділення водню.

Таким чином, додавання певної кількості води до електроліту хромування на основі DES не тільки позитивно відбивається на характеристиках розчину (зростає електропровідність, знижується в'язкість), але і дозволяє керовано впливати на електрокаталітичні характеристики утворюваних покриттів на основі хрому.

Подяка: автори щиро вдячні д.т.н. Корнію С.А. за проведення досліджень методами сканувальної електронної мікроскопії та рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

Список літератури

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060-11082.

2. Abbott A.P., Al-Barzinjy A.A., Abbott P.D., Frish G., Harris R.C., Hartley J., Ryder K.S. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9047-9055.

3. Ferreira E.S.C., Pereira C.M., Silva A.F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath. *J. Electroanal. Chem.* 707 (2013) 52-58.

4. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Baskevich A.S., Korniy S.A., Danilov F.I. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water. *J. Chem. Technol. Metall.* 53 (2018) 906-915.

5. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content. *Ionics.* 23 (2017) 637-643.

6. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Danilov F.I. Hydrogen evolution reaction on Cr–C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* (2019) (1) 61-66.

7. Schmoecker S.M., Clouser D., Kraus T.J., Leonard B.M. Synthesis of metastable chromium carbide nanomaterials and their electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *Dalton Trans.* 46 (2017) 13524-13530.

8. Tomas-Garcia A.L., Jensen J.O., Bjerrum N.J., Li Q. Hydrogen evolution activity and electrochemical stability of selected transition metal carbides in concentrated phosphoric acid. *Electrochim. Acta.* 137 (2014) 639-646.

9. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhodtseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2775-2786.

ELECTRODEPOSITION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF CHROMIUM COATINGS DEPOSITED FROM ELECTROLYTES BASED ON DEEP EUTECTIC SOLVENTS

L.S. Bobrova, V.S. Protsenko, F.I. Danilov

The electrodeposition of chromium coatings was studied by using electrolytes based on a deep eutectic solvent, ethaline, at the following molar ratio of components: $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0.5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$, where $x = 6-25$. It was shown that the coatings contained a significant amount of carbon and oxygen, the content of which was slightly increased with increasing concentration of water in the electrolyte. The electrocatalytic activity of the obtained coatings was estimated in the hydrogen evolution reaction in an alkaline medium. The lowest cathodic polarization of hydrogen evolution was observed at a certain intermediate water content in the electrolyte ($x = 15-20$). Thus, the addition of a certain amount of water to the ethaline-based chromium plating electrolyte allows purposefully influencing the electrocatalytic properties of the electrodeposited coatings.

Keywords: electrodeposition, chromium coatings, deep eutectic solvents, electrocatalytic properties, hydrogen evolution reaction.

АНОДНА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ Cu–Ni ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна

Охарактеризовано процес анодного розчинення сплаву мідь-нікель (50%:50% мас.) в низькотемпературному евтектичному розчиннику *ethaline* (евтектичний суміші холін хлориду та етиленгліколю). Відзначено, що процес супроводжується сольовою пасивацією. У результаті такої обробки відбувається електрополірування сплаву та формування на поверхні кристалітів з голкоподібними краями (за певних величин анодних потенціалів). Показана можливість суттєвого підвищення електрокаталітичної активності сплаву мідь-нікель у реакції виділення водню після анодної обробки в *ethaline*.

Одним з актуальних завдань сучасної електрохімічної науки є створення нових високоефективних електрокаталізаторів для синтезу водню, який є основним енергоносієм у водневій енергетиці [1]. Серед багатьох потенційно можливих типів електродних матеріалів, придатних для використання при електролізі води, сплав мідь-нікель поєднує високу механічну і корозійну стійкість та відносно невисоку вартість (у порівнянні з благородними металами) з достатньо низькою перенапругою виділення водню у водних розчинах [2, 3].

Для підвищення електрокаталітичної активності сплаву Ni-Cu доцільним видається анодна активація поверхні цього сплаву, що забезпечило б формування високоактивного пористого шару. Однак, проведення анодного селективного травлення сплаву мідь-нікель у "звичайних" водних розчинах є малоефективним, оскільки призводить до пасивації сплаву. В цьому контексті привабливим є використання для анодної обробки нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DES) [4], в яких металеві компоненти сплаву здатні анодно розчинятися без утворення пасивуючих оксидних шарів на поверхні.

У даній роботі вивчався процес анодного розчинення сплаву мідь-нікель (50%:50% мас.) у DES, що отримав назву *ethaline*. *Ethaline* – це евтектична суміш холін хлориду та етиленгліколю (у молярному співвідношенні 1:2, відповідно).

Вольт-амперні дослідження анодного розчинення сплаву Cu-Ni в *ethaline* показали, що на поляризаційній кривій спостерігаються два піки анодного струму (при 0,2 В та 0,5 В відносно срібного квазі-електроду порівняння) (рис. 1). Розташування цих двох піків, що накладаються один на одного, уздовж осі потенціалів приблизно збігається з розташуванням піків анодного розчинення індивідуальних металів (міді і нікелю). При подальшому збільшенні анодної поляризації (>0,5 В) на кривій зафіксовано виникнення ділянки пасивного стану. Порівняння отриманих експериментальних даних з літературними [5] дозволяє припустити, що пасивація в даному електроліті обумовлена не формуванням окисних

плівок, а утворенням на поверхні електроду шару малорозчинних сполук (солей) міді та нікелю (так звана "сольова пасивація"). Це припущення було підтверджено в серії експериментів, в яких поляризаційні криві анодного розчинення були отримані в *ethaline*, до якого попередньо додавалися хлоридні солі Cu(II) і Ni(II). У результаті пікові струми анодного розчинення компонентів сплаву суттєво знижувались. Такий ефект можливо пояснити тільки в рамках механізму сольової пасивації [5].

Рис. 1. Поляризаційні криві анодного розчинення міді, нікелю і сплаву мідь-нікель в *ethaline* (298 К, 200 мВ/с). Потенціали виміряні відносно срібного квазі-електроду порівняння

Для подальших експериментів були обрані кілька значень потенціалів анодної обробки сплаву мідь-нікель, що відповідають різним ділянкам анодної вольт-амперної кривої: 0,1; 0,5; 1,35 і 1,7 В. Зразки сплаву анодно оброблювали в *ethaline* при зазначених потенціалах протягом 2,5 годин.

Дослідження, проведені методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії, показали, що після анодної обробки сплаву за жодного з вказаних потенціалів не відбувається помітних змін хімічного складу поверхні. Це означає, що мідь та нікель не розчиняються селективно. Однак, відповідно до даних сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), спостерігаються суттєві зміни морфології поверхні. Поверхня необроблених зразків достатньо однорідна але має певну кількість дефектів

(невеликі западини та смуги). Після анодної обробки при 0,1 В вигляд мікрофотографій СЕМ суттєво не змінюється, лише з'являється певна кількість пігментоподібних пор, напевне унаслідок розчинення дефектних кристалітів. При подальшому зростанні потенціалу анодної обробки спостерігається зміна морфології поверхні: вона стає рівномірною і бездефектною (тобто відбувається електрополірування [5, 6]), але з утворенням певної кількості кристалітів з голкоподібними кінцями, що виходять на поверхню. Такі кристаліти формуються саме унаслідок анодної обробки в DES, оскільки на поверхні необроблених зразків їх присутність не зафіксована. Середній розмір цих кристалітів 50–100 мкм. Втім, при найбільшому з досліджених потенціалів анодної обробки (1,7 В) ці кристаліти на поверхні майже зникають і спостерігається виключно електрополірування сплаву.

Були отримані поляризаційні криві, що характеризують кінетику катодного виділення водню в 1 М водному розчині NaOH, на зразках сплаву мідь-нікель до та після їх анодної обробки в ethaline при вказаних вище потенціалах піків розчинення (рис. 2).

Рис. 2. Поляризаційні криві виділення водню в 1 М NaOH при 298 К на зразках сплаву мідь-нікель, анодно оброблених в ethaline при вказаних потенціалах протягом 2,5 годин. Потенціали вказані відносно стандартного водневого електроду

Отримані поляризаційні криві вказують на суттєві зміни електрокаталітичної активності сплаву мідь-нікель у результаті його анодної обробки в ethaline. Цікаво, що обробка при відносно невеликих потенціалах (0,1 і 0,5 В) практично не впливає на

кінетику виділення водню. Однак, після анодної обробки при 1,35 В спостерігається суттєве зниження поляризації виділення водню. Ми пов'язуємо такий ефект із морфологічними змінами поверхні, а саме з вирівнюванням (поліруванням) поверхні та формуванням на ній описаних вище кристалітів з голкоподібними кінцями. Поступове зникнення таких кристалітів при достатньо високому потенціалі анодної обробки (1,7 В) призводить до зниження електрокаталітичної активності поверхні стосовно реакції виділення водню (відповідна вольт-амперна крива наближається до кривої, притаманної для необробленого зразка).

Таким чином, використання електроліту на основі DES (ethaline) для анодної обробки сплаву мідь-нікель дозволяє керовано впливати на морфологію поверхневого шару, і, таким чином, за певних значень потенціалів обробки підвищувати електрокаталітичну активність стосовно реакції виділення водню.

Подяка: автори щиро вдячні д.т.н. Корнію С.А. за проведення досліджень методами сканувальної електронної мікроскопії та рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

Список літератури

1. Kovacs A., Paranos M., Marciu D. Hydrogen in energy transition: a review. *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 10016-10035.
2. Solmaz R., Doner A., Kardas G. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1909-1911.
3. Nady H., Negem M. Ni-Cu nano-crystalline alloys for efficient electrochemical hydrogen production in acid water. *RSC Adv.* 6 (2016) 51111-51119.
4. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060-11082.
5. Karim W.O., Juma J.A., Omer K.M., Aziz K.H.H., Salah Y.M., Aziz S.B. Effect of copper ion and water on anodic dissolution of metallic copper in a deep eutectic solvent (DES). *Electrochemistry*. 89 (2021) 71-74.
6. Данилов Ф., Бутиріна Т., Самохіна В., Вакулєнко В., Романенко С., Проценко В. Підвищення корозійної тривкості нікелю і сплаву нікель-мідь шляхом їх електрополірування у низькотемпературному евтектичному розчиннику. *Фізико-хім. механіка матер.* 2020 (13) 17-22.

ANODIC MODIFICATION OF THE SURFACE OF Cu-Ni ALLOY FOR INCREASING ELECTROCATALYTIC ACTIVITY

T.E. Butyrina, D.O. Makhota, M.M. Oleksenko, V.S. Protsenko, F.I. Danilov

The process of anodic dissolution of a copper-nickel alloy (50wt.%:50 wt.%) in a deep eutectic solvent ethaline (a eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol) is characterized. It is shown that the process is accompanied by salt passivation. As a result of such treatment, the alloy surface is electropolished and crystallites with needle-like edges are formed on the surface at certain values of anode potentials. The possibility of a significant increase in the electrocatalytic activity of the copper-nickel alloy towards the hydrogen evolution reaction after anodic treatment in ethaline has been shown.

Keywords: modification, anodic dissolution, deep eutectic solvents, copper-nickel alloy, electrocatalytic properties.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ГЛЮКОЗИ НА КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТЯХ КОБАЛЬТУ

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

³Казахський національний університет імені Аль-Фарабі

Досліджено анодне окиснення глюкози на електродах з композиційним покриттями і виявлено участь проміжних оксидів металів в перенесенні кисню. Покриття потрійними сплавами кобальту з тугоплавкими металами (Mo, W, Zr) осажені з пірофосфатно-цитратних електролітів в імпульсному режимі. Циклічні вольтамперограми показують, що сплави Co-Mo-ZrO₂ характеризуються найвищою стабільністю при анодній поляризації завдяки включенню до їх складу оксидів цирконію і молібдену.

Вступ

В останні роки завдяки використанню ферментів вдалося істотно розширити функції іонселективних електродів, що дозволило зробити їх застосовними для швидкого клінічного аналізу на глюкозу, амінокислоти і інші метаболіти. Такі електроди називаються ферментними електродами або електрохімічними сенсорами. Створення електродів з зазначеними властивостями виявляється можливим завдяки тому, що ряд ферментів має високу специфічність, тобто володіє здатністю каталізувати перетворення одного єдиної речовини з багатьох сотень і навіть тисяч речовин близької хімічної природи.

Однією з безумовно важливих є проблема швидкого визначення цукру в крові людини [1, 2]. Крім того, необхідно контролювати вміст вуглеводів в продуктах харчування. У клітинах рослинних і тваринних організмів вуглеводи і їх похідні служать енергетичним, структурним і пластичним матеріалом, а також регуляторами найважливіших біохімічних процесів. Функції антигенів і антитіл, клітинних рецепторів, деяких гормонів і ферментів визначаються наявністю в їх складі вуглеводів. Основною одиницею всіх вуглеводів є цукор, званий глюкозою.

Серед способів, що широко використовуються для реалізації реакції окиснення глюкози (біохімічних, каталітичних), електрохімічні технології є найбільш перспективними, оскільки виключають використання агресивних і токсичних окисників і відновників, а також є відносно безвідходними. Саме для реалізації таких технологій вельми перспективним вбачається створення відповідних електродних матеріалів, зокрема на основі багатокомпонентних металоксидних систем, функціональні властивості яких дозволяють застосовувати їх в середовищах різного складу та агресивності за незмінних електрокаталітичної

активності та селективності відносно цільової реакції.

Мета роботи - вивчення анодної поведінки композиційних електролітичних покриттів сплавами Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO₂ у лужному середовищі за присутності глюкози.

Методика експерименту

Покриття товщиною не менш 10 мкм наносили з білігандних пірофосфатно-цитратних електролітів [3] на підкладку зі сталі 20, яку попередньо обробляли за відомою методикою [4]. Електроосадження композиційних покриттів сплавами на основі кобальту проводили імпульсним струмом густиною $j = 4 \text{ А/дм}^2$ з частотою $f = 83,3 \text{ Гц}$ за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8.

Циклічні вольтамперограми на електродах з покриттями Co-Mo-WO_x та Co-Mo-ZrO₂ реєстрували за допомогою тих же приладів, які додатково були оснащені спеціальною платою для цифрової реєстрації даних з наступною обробкою комп'ютера за допомогою. Для вимірювання використовували стандартну трьохелектродну комірку ЯСЕ-2, допоміжний електрод – платинова спіраль, електрод порівняння – насичений хлоридсрібний напівелемент. Дослідження процесів електроокиснення проводили в лужних водноглюкозних розчинах, які готували з реактивів кваліфікації ч.д.а. на дистильованій воді.

Аналіз отриманих результатів

Електрокаталітичні властивості електродів з покриттями Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ досліджували у модельній реакції окиснення глюкози в розчині $1 \text{ М С}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ на фоні $0,1 \text{ М NaOH}$ методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) і порівнювали з електрохімічною поведінкою платинового електроду в аналогічному розчині (рис. 1). На ЦВА платинового електроду візуалізується один пік окиснення глюкози з потенціалом напівпіку $E_{\text{па/2}}$ 1,1

В, а струм піку i_p становить $0,023 \text{ mA/cm}^2$, тоді як густина струму зворотнього піку практично в п'ятеро менше прямого анодного. Різниця потенціалів напівпіків окиснення $E_{pa/2}$ і зворотнього піку відновлення $E_{pk/2}$ перевищує 30 мВ, що свідчить про необоротний характер електрохімічної реакції.

Рис. 1. Циклічна вольтамерограма електроокиснення глюкози на платиновому електроді та композиційних покриттях Co-Mo-ZrO₂ (1) і Co-Mo-WO_x (2) в електроліті складу, моль/дм³: 1,0 C₆H₁₂O₅ + 0,1 NaOH, при швидкості сканування потенціалу $s = 0,01 \text{ V/c}$

На відміну від платини перебіг електродної реакції за участю глюкози на електродах з КЕП Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO₂ має інший характер, а саме - анодні піки струму спостерігаються при більш позитивних потенціалах 1,6 В і 1,9 В, відповідно. Струм піку на електродах з покриттям Co-Mo-ZrO₂ знаходиться в межах $0,031 \text{ mA/cm}^2$ і майже вдвічі перевищує струм окиснення на Co-Mo-WO_x (рис. 1,

залеж. 2) та вище, ніж на платиновому електроді.

Наявність піку при $E > 0,6 \text{ В}$ (н.в.е.) свідчить що адсорбована дегідратована глюкоза окиснюється з утворенням глюконо-S-лактону без розщеплення С-О-С зв'язку [5]. Глюконо-S-лактон десорбується повільно і з часом стає глюконатом унаслідок гідролізу в лужному середовищі.

Висновок

Встановлено, що оксиди тугоплавких металів на поверхні композиційних покриттів є каталітичними центрами в реакції окиснення глюкози. Покриття Co-Mo-ZrO₂ характеризуються найвищою стабільністю при анодній поляризації завдяки включенню до складу оксидів тугоплавких металів, та найвищою серед досліджуваних матеріалів електрокаталітичною активністю, що в сукупності дозволяє використати їх як електродний матеріал хемосенсора для визначення глюкози.

Список літератури

1. Иванов В.Д., Алиева А.Р. Влияние природы катиона фонового электролита на электрохимическое поведение электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата кобальта // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 966–975.
2. Lee H.-L., Chen S.-C. Microchip capillary electrophoresis with amperometric detection for several carbohydrates // *Talanta*. – 2004. – V. 64, No 1. – P. 210–216.
3. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko, T. A. Nenastina // Chapter in monography *Applied Surface Science*, Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. – 2018. – P. 3-34. doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_1
4. Modeling of the surface treatment of passive metals / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, T. O. Nenastina // *Materials Science*. – 2008. – Vol. 44. – P.79–86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6
5. Electrooxidation of b-D(+)-glucose on bare and u.p.d. modified platinum particles dispersed in polyaniline / A. Kelaidopoulou, A. Papoutsis, G. Kokkinidis, J.-M. Napporn Leger, C. Lamy // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – V.29. – P.101–107.

ELECTROLYTIC OXIDATION OF GLUCOSE ON COBALT COMPOSITION COATINGS

T.O. Nenastina, A.M.Korohodska, V.O. Proskurina, N.V. Horokhivs'ka, L.P. Fomina, G.Sh. Yar-Mukhamedova

The anodic oxidation of glucose at electrodes with composite coatings was studied and the participation of intermediate metal oxides in oxygen transfer was revealed. Coatings with triple alloys of cobalt with refractory metals (Mo, W, Zr) are deposited from pyrophosphate-citrate electrolytes in pulsed mode. Cyclic voltammograms show that Co-Mo-ZrO₂ alloys are characterized by the highest stability during anodic polarization due to the inclusion of zirconium and molybdenum oxides.

Keywords: ternary cobalt alloys; electrodeposition; pulse electrolysis; catalytic activity; glucose anodic oxidation

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ ІЗ ВІЛЬНИМ ВУГЛЕЦЕМ У ХЛОРИДНО-КАРБОНАТНИХ РОЗПЛАВАХ ДЛЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Інститут фізики НАН України

У системі $\text{Na,K[Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ із вмістом $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – 16,5 мас.%, Li_2CO_3 – 4,1 мас.%, під тиском CO_2 – 0,5 МПа, за температури – 750 °С, при густині катодного струму – 0,15–0,3 А/см² електролітичним методом синтезовано ультрадисперсні (30 нм) композитні порошки WC з вільним вуглецем загальною питомою поверхнею 140 м²/г. Властивості одержаного продукту, а саме: нанометровий розмір, наявність вільного карбону, мезопориста структура та сферична морфологія, сприяє підвищенню його каталітичної активності у реакції електролітичного виділення водню із кислих розчинів. З'ясовано, що сумісне відновлення компонентів синтезу (літієвих комплексів вольфрамат- і карбонат-аніонів) відбувається при близьких потенціалах (-1,1 – -1,3 В) на граничному струмі відновлення CO_2 .

Вступ

На сьогодні простежується дуже складна ситуація в енергетичному секторі. Надмірне, нерациональне та неефективне споживання енергетичних ресурсів створило передумови зародження енергетичної кризи як у нашій країні, так і в усьому світі. У результаті скорочуються запаси природного газу, нафти та інших природних ресурсів, що спричинює виникнення ряду екологічних проблем. І тому, пошук нових джерел енергії є надзвичайним пріоритетом для науковців всього світу.

Одним із перспективних енергетичних ресурсів є водень – критично важливий хімічний реагент і носій енергії. Електрокаталітичне розщеплення води за допомогою реакції виділення водню (РВВ) є одним з найбільш перспективних методів для широкомасштабного виробництва водню. Останнім часом все більше дослідників в області електрокаталізу зазначають, що карбіди вольфраму (WC , W_2C і W_xC) є перспективними заміниками платини, дорогоцінного металу, який зазвичай використовується для одержання високих каталітичних показників [1–4].

Промислові методи синтезу карбідів вольфраму (відновлення карбоном вольфрамової кислоти чи вольфрамового ангідриду, синтез із елементів у середовищі відновлювального газу, газофазний синтез) не дають змоги одержати матеріали із властивостями, необхідними для цілеспрямованого застосування як електрокатализатори. А нетрадиційні методи синтезу (механосинтез, плазмохімічний метод, електричний вибух провідника, самопоширюючий високотемпературний синтез) мають певні недоліки: майже всі включають декілька стадій, є енергозатратними, вимагають дорогих прекурсорів і використання складного устаткування, тривалих та складних стадій очищення кінцевого продукту від середовища синтезу тощо. Альтернативою може бути метод високотемпературного електрохімічного синтезу (БЕС). За цим методом у сольових

розплавах можна одержувати карбіди вольфраму у вигляді ультрадисперсних порошків і покриттів високого ступеня чистоти, здійснювати легування та модифікацію продукту під час синтезу.

У роботі представлено результати розробки нового складу електрохімічної системи для синтезу карбідів вольфраму з вуглецем із заданими властивостями.

Експериментальна частина

Для синтезу карбідів вольфраму використовували систему $\text{Na,K[Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ із вмістом $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – 16,5 мас.%, Li_2CO_3 – 4,1 мас.%, під тиском CO_2 – 0,5 МПа, за температури – 750 °С, при густині катодного струму – 0,15–0,3 А/см².

Характеристику продуктів здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС), методів капілярної конденсації азоту (Брюнера–Еммета–Теллера та Баррета–Джойнера–Халенді), диференціальної термогравиметрії (ДТГ).

Аналіз отриманих результатів

Теоретичне обґрунтування вибору компонентів електролітичної ванни здійснено на основі термодинамічних розрахунків. Встановлено, що різниця значень рівноважних потенціалів виділення вольфраму із $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ і карбону із Li_2CO_3 та CO_2 не перевищує 0,2 В, що забезпечує реалізацію БЕС карбідів вольфраму. Також з'ясовано, що потенціали катодного розкладу NaCl та KCl є негативнішими у порівнянні із сполуками прекурсорів синтезу, що дає змогу використовувати еквімолярну суміш NaCl-KCl як фоновий електроліт. Експериментально (методом циклічної вольтамперометрії) досліджено особливості відновлення вуглецю, вольфраму, а також їх спільний розряд. Встановлено, що електрохімічне виділення вольфраму із $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ відбувається при потенціалах -0,7 – -1,0 В. Електровідновлення Li_2CO_3 до карбону відбувається через стадію попередньої хімічної реакції утворення

електрохімічно активних частинок CO_2 і $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$ при потенціалах -0,8 та -1,7 В відповідно. Сумісне відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму відбувається із лігівних комплексів вольфрамат- та карбонат-аніонів при потенціалах -1,1 – -1,3 В на граничному струмі відновлення карбону із CO_2 . Потенціали вказано відносно $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$ електрода порівняння. З'ясовано, що необхідною умовою стабільного одержання карбідів вольфраму є створення у системі надлишкового тиску CO_2 із метою зв'язування у карбонатний комплекс вивільнених під час розряду оксид-іонів, які інгібують катодний процес.

Проведено електролізи в потенціостатичному та гальваностатичному режимах (склад електролітичної ванни та умови вказано в експериментальній частині повідомлення). Вихід продукту – ~0,3–0,4 г/А·год. Методом РФА з'ясовано, що синтезований гексагональний WC має розмір часток ~10 нм, параметри кристалічної ґратки $a = 2.8953$, $c = 2.8384$ Å. Із дифрактограм (рис. 1а) видно, що кристалічна решітка карбіду вольфраму знаходиться у нерівноважному (напруженому) стані, оскільки дифракційні піки різко знижені та уширені і дублети після 60° майже не роздвоєні. А також у зв'язку із нанометровим розміром на деяких рентгенограмах наявні не всі, а лише декілька піків із набору, характерного для гексагонального WC. Наявність вуглецю підтверджено спектроскопією КРС. За результатами ДТГ розраховано вміст вільного вуглецю, що становив 5 мас. %.

Методом СЕМ (рис. 1б) з'ясовано, що такі карбіди складаються з порожнистих сферичних структур які, в свою чергу, складаються із пластинок. Методом капілярної конденсації азоту з'ясовано, що одержаний продукт є мезопористим. Разом із вільним карбоном питома поверхня таких карбідів знаходиться в межах від 120 до 140 m^2/g . Об'єм та розмір пор 0,41 cm^3/g і 6 нм. відповідно.

Встановлено, що синтезований композит WC/C має високу каталітичну активність у реакції електролітичного виділення водню з кислих розчинів. Перенапруга виділення водню η при силі струму 10 mA/cm^2 становить -110 мВ, значення нахилу Тафеля – -85 мВ/дек та струм обміну – $7,0 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$.

Рис. 1 Дифрактограми (а) та СЕМ-зображення (б) WC одержаних із системи $\text{Na,K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2$.

Висновки

Виконані дослідження підтверджують перспективність використання методу ВЕС для синтезу ультрадисперсного (10 нм) карбіду вольфраму із вільним вуглецем (5 мас. %) для використання як каталітично активного електродного матеріалу при отриманні водню в кислому середовищі.

Список літератури

1. X. Xie, L. Liu, S. Chen et al. // *International journal of electrochemical science* (15) 2020 3980–3995.
2. J. Huang, W. Hong, J. Li et al. // *Sustainable Energy Fuels* (4) 2020 1078–1083.
3. C. Liu, J. Zhou, Y. Xiao et al. // *International Journal of Hydrogen Energy* (42) 2017 29781–29790.
4. Y. Ling, L. Fang, Q. Zhang / *ACS Omega* (4) 2019. 4185–4191.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF ULTRADISPERSE TUNGSTEN CARBIDES WITH FREE CARBON IN CHLORIDE-CARBONATE MELTS FOR ELECTROCATALYSIS

S.V. Kuleshov, I.A. Novoselova, A.O. Omelchuk, V.M. Bykov

Ultrafine (30 nm) WC powders with free carbon with a total specific surface area of 140 m^2/g were synthesized in the system of $\text{Na,K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2$ with the content of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – 16,5 wt.%, Li_2CO_3 – 4,1 wt.%, under pressure CO_2 – 0,5 MPa, at temperature – 750°C , cathode current density of 0.15–0.3 A/cm^2 . The properties of the obtained product, namely: the presence of free carbon, spherical morphology, mesoporous structure and nanometer size increases its catalytic activity in the hydrogen evolution reaction from acid solutions. It was found that the joint electroreduction of the components of the synthesis (lithium complexes of tungstate and carbonate anions) occurs at near potentials (-1.1 – -1.3 V) at the limiting current of CO_2 reduction.

Key words: molten salts, electrochemical synthesis, tungsten carbide powders, electrode reactions, electrocatalysis.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ХЛОРАМФЕНІКОЛУ НА КОМПОЗИТАХ ПЛЮМБУМ(IV) ОКСИД-ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”

Досліджено закономірності електроокиснення хлорамфеніколу на композитах PbO_2 -натрію додецилсульфат. Встановлено, що композит PbO_2 -2 мас.% натрію додецилсульфату, синтезований з метансульфонатного електроліту, складається з 93,1% α -фази PbO_2 . Показано, що процес електрохімічного окиснення хлорамфеніколу проходить за участю кисеньвмісних радикалів, які в електрохімічній або хімічній стадії руйнують окремі функціональні групи або сполучені зв'язки органічних речовин. За наявності в розчині органічної сполуки та хлорид-іонів спостерігається необоротна адсорбція проміжного продукту, що приводить до додаткового блокування активних центрів на поверхні оксиду, які беруть участь в електрохімічних процесах.

Вступ

Забруднення водного середовища фармпрепаратами досить небезпечно, оскільки створює вторинну проблему подальшої еволюції патогенних бактерій та вірусів за рахунок їх чисельних мутацій. Прикладом цього є поява супербактерій і нових штамів вірусів, резистентних до сучасних ліків.

Хлорамфенікол – загальнозживаний антибіотик широкого спектру дії, належить до п-заміщених нітробензолів, ефективний проти грам-негативних та грам-позитивних бактерій, зокрема активний відносно збудників дизентерії та брюшного тифу, рикетсій та деяких великих вірусів. Наявність його у лікарняних стоках сягає кількох мг $дм^{-3}$ [1], що призводить до хімічного і біологічного забруднення навколишнього середовища.

Метою роботи було встановлення закономірностей процесу електрохімічного окиснення хлорамфеніколу на діоксидносвинцевих анодах, модифікованих натрію додецилсульфатом (SDS).

Експериментальна частина

Плюмбум(IV) оксид електроосаджували з метансульфонатних електролітів наступного складу: 1,0 М CH_3SO_3H + 1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 7×10^{-5} М $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (натрію додецилсульфат, SDS)

Фазовий склад покриттів досліджували методом рентгенівської порошкової дифракції.

Реакцію виділення кисню досліджували методом стаціонарної поляризації на контрольованому комп'ютером EG & G Princeton Applied Research потенціостаті моделі 273A в 1 М $HClO_4$ та сульфатному розчині. Електроокиснення 0,2 мМ водного розчину хлорамфеніколу проводили в сульфатному розчині (0,5 М Na_2SO_4) в комірці з розділеними просторами за густини струму 50 мА/см². Зміну концентрації

хлорамфеніколу та ароматичних проміжних продуктів його окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом 4 см³) та вимірюванням оптичної густини розчину в УФ і видимій областях.

Аналіз отриманих результатів

Дані XRPD виявили, що всі досліджувані зразки містять дві фази: α - PbO_2 (тип структури $Fe_2N_{0,94}$, просторова група $Pbcn$) та β - PbO_2 (тип структури TiO_2 рутил, просторова група $P4_2/mnm$) (табл 1).

Таблиця 1 Фазовий склад досліджуваних зразків

Електроліт осадження	Вміст (ваг.%) α - PbO_2 / β - PbO_2	Фаза
0.1M $Pb(NO_3)_2$ + 1M HNO_3 + 7×10^{-5} M SDS	26.7(2) / 73.3(6)	α - PbO_2 β - PbO_2
0.1M $Pb(MS)_2$ + 1M MSA + 7×10^{-5} M SDS	93.1(6) / 6.9(2)	α - PbO_2 β - PbO_2

Як видно з отриманих даних, утворюване покриття на 93.1% складається з α -фази PbO_2 на відміну від аналогічного, синтезованого з нітратного електроліту, яке містить тільки 26,7% цієї фази [2]. Слід зазначити, що основний вплив на фазовий склад в цьому випадку має вміст метансульфонатної кислоти в електроліті осадження, на фоні якого вплив поверхнево-активної речовини (ПАР) майже непомітний. Наявність ПАР в електроліті осадження приводить до втрати чіткої спрямованості окремих граней кристалів та очевидного зменшення їх розмірів (рис 1).

Оскільки концентрація органічної сполуки в розчині маленька, то основний процес – виділення кисню (рис. 2).

Виявлено, що тафелівський нахил значно перевищує теоретичне значення, що свідчить про зменшення ступеня заповнення поверхні електрода кисеньвмісними частинками, ймовірно, через блокування сульфат-іонами, коли дослідження

проводяться в сульфатному розчині. За наявності в розчині органічної сполуки та хлорид-іонів спостерігається необоротна адсорбція проміжної сполуки, що приводить до додаткового блокування активних центрів на поверхні оксиду, які беруть участь в окисненні органіки та таких, що приймають участь у виділенні кисню.

Рис. 1. СЕМ-фотографії поверхні покриттів. а – немодифікований PbO_2 ; б – PbO_2 -2% натрію додецилсульфату

Рис. 2. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO_4 (1, 2) та сульфатному розчині, що додатково містить 0,2 мМ хлорамфенікол та 3 г дм^{-3} натрію хлорид (1', 2'), де 1 – PbO_2 ; 2 – PbO_2 -SDS

Вихідний розчин хлорамфеніколу (рис. 3) характеризується основним максимумом поглинання за 275 нм. В процесі електролізу спостерігалось зниження оптичної густини максимуму поглинання та утворення проміжних продуктів окиснення спочатку за 270 нм, а з часом за 265 нм. Характер залежності логарифму концентрації від часу вказує на псевдоперший порядок реакції за вихідною речовиною.

Максимальний ступінь перетворення хлорамфеніколу становить 65,1 та 83,5% за 50 мА/см^2 на немодифікованому та модифікованому

PbO_2 , відповідно. Гетерогенна константа швидкості окиснення становить 0,0035 та 0,0063 хв^{-1} , відповідно.

Рис. 3. Електронні спектри поглинання 0,2 мМ розчину хлорамфеніколу на PbO_2 -аноді за густини струму 50 мА/см^2

Для реалізації процесу Фентона в розчин вводили іони феруму, щоб створити гетерогенний каталізатор, оскільки за нейтральних рН в розчині утворюється феруму гідроксид. В даних умовах константа швидкості окиснення хлорамфеніколу становила – 0,00194 хв^{-1} .

Було досліджено хімічну реакцію взаємодії хлорамфеніколу зі синтезованою в процесі електролізу гіпохлоритною кислотою. Очевидно, що в даному випадку процес реалізується в об'ємі розчину і класифікується як гомогенна хімічна реакція. Оскільки, процес проводили за надлишком окисника, така реакція задовільно описувалася кінетичним рівнянням першого порядку за органічною речовиною. Фактично, концентрація окисника (гіпохлоритної кислоти) входила до константи швидкості реакції псевдопершого порядку. Константа швидкості гомогенної хімічної реакції становила 0,000138 хв^{-1} .

Список літератури

1. *Electrochemical treatment of chloramphenicol using Ti-Sn/ γ - Al_2O_3 particle electrodes with a three-dimensional reactor* / Y. Sun, P. Li, H. Zheng [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 308. – P. 1233-1242.
2. Velichenko A., *Lead dioxide-SDS composites: Design and properties* / A. Velichenko, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – Vol. 873. – Article No. 114412.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CHLORAMPHENICOL ON PbO_2 -SURFACTANT COMPOSITES

M. Sukhyi, S. Zahorulko, O. Shmychkova, A. Velichenko

The regularities of oxidation of chloramphenicol on PbO_2 anodes modified with sodium dodecyl sulphate were investigated. The PbO_2 -2 wt.% sodium dodecyl sulphate composite formed from methanesulfonate electrolyte consists of 93.1% of α -phase PbO_2 . It is shown that the process of electrochemical oxidation of chloramphenicol passes through the stage of formation of oxygen-containing radicals, which further in the electrochemical or chemical stage destroy individual functional groups or conjugated bonds of organic substances. The irreversible adsorption of the intermediate is observed in the presence of organic compound and chloride ions in the solution, which leads to additional blocking of active centers on the oxide surface, which are involved in the oxidation of organic substance and those involved in oxygen evolution.

Keywords: lead dioxide-surfactant composites, chloramphenicol, electrooxidation, oxygen evolution reaction.

І.А. Медик^а, В.С.Воробець^б, Г.Я.Колбасов^б, С.С. Фоманюк^б, С.В.Карпенко^а, В.О. Смілик^б, Н.Г. Антонюк^а

ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

^аНаціональний університет «Києво-Могилянська академія»

^бІнститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Показана можливість використання електродних матеріалів на основі діоксиду титану, модифікованого йонами церію, для визначення концентрацій Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) у рідинах методом інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ). Вибрано оптимальні умови для визначення цих елементів у рідинах при їх спільній присутності. Чутливість методу до свинцю—0,05 мг·л⁻¹; до кадмію—0,01 мг·л⁻¹; до міді (II) — 0,1 мг·л⁻¹, до цинку — 0,1 мг·л⁻¹, точність вимірювань 4÷5%.

Глобальний характер сучасних екологічних проблем вимагає проведення постійного моніторингу токсичних речовин в навколишньому середовищі. До числа елементів, що підлягають еколого-аналітичному контролю, відносяться важкі метали (мідь, свинець, ртуть, кадмій, цинк, марганець та ін.), які здійснюють шкідливий вплив на організм людини, здатні накопичуватися в тканинах, викликаючи ряд захворювань, і для яких встановлені низькі значення ГДК в природних і питних водах, продуктах харчування, продовольчій сировині. З іншого боку, такі метали, як залізо, мідь, цинк, молібден, беруть участь в біологічних процесах і в певних кількостях є необхідними мікроелементами для функціонування рослин, тварин і людини. Крім визначення вмісту токсичних елементів у багатьох випадках необхідно також визначати концентрацію кисню, який відіграє важливу роль в окислювально-відновних процесах і може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів. Тому розробка чутливих, які не потребують дорогого лабораторного обладнання, методів визначення залишкових кількостей важких металів у водах є актуальним завданням. Одним із таких методів є метод інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ), який базується на здатності елементів, накопичених на робочому електроді з аналізованого розчину, електрохімічно розчинятися при певному потенціалі, характерному для кожного елемента. Реєстрований максимальний анодний струм елемента лінійно залежить від концентрації цього елемента. Процес електронакопичення (електроліз) на робочому електроді проходить при певному потенціалі електролізу протягом заданого часу. Процес електророзчинення елементів з поверхні електроду і реєстрація аналітичних сигналів (у вигляді піків) на вольтамперограмі проводиться при змінному потенціалі [1]. Електроди для ІВАМ зазвичай виготовляють із твердих інертних (золота, платини) чи рідких (ртуть) металів або різних форм вуглецю (скловуглець, піролітичний графіт або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди) [1-3]. Однак висока вірогідність протікання на цих

електродах побічних реакцій створюють перешкоди для аналітичних сигналів елементів, що визначаються, а також токсичність парів ртуті вимагають пошуку нових недорогих нетоксичних, хімічно інертних матеріалів із стабільними характеристиками для методу ІВАМ.

У даній роботі представлено результати дослідження можливості використання електродів на основі наноструктурованих тонких плівок діоксиду титану, модифікованого церієм, для визначення концентрацій Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) та кисню у водному середовищі методом ІВАМ. Цей метод полягав в попередньому електроконцентруванні іонів Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в катодному діапазоні потенціалів та подальшому електророзчиненні продуктів електроосадження при скануванні анодного потенціалу. При цьому концентрація кисню визначалась при катодному скануванні потенціалу. В якості сенсорних електродів були використані тонкі плівки нанокристалічного діоксиду титану, модифікованого Се, які отримували на Ті-підкладці золь-гель методом із тетраізопропоксиду титану з подальшим відпалом при 500°C [4]. Синтезовані плівки, згідно з даними РФА, мали структуру анатазу з розмірами наночастинок 8 – 12 нм [4]. Для досліджень було використано 1%Ce/TiO₂ електроди, які мали високу активність в процесі електрокаталітичного відновлення кисню [4].

Визначення концентрацій Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) проводили у фонових електролітах на основі 0,35 М мурашиної кислоти, 0,1 М соляної кислоти та ацетатного буфера (рН = 5,0) методом добавок зі швидкістю розгортки потенціалу 20–50 мВ·с⁻¹. Розчини перемішували під час попереднього електроконцентрування при потенціалах - (1200–1600) мВ (відносно хлор-срібного електроду порівняння) протягом 60–180 секунд, а потім потенціал сканували від -1600 мВ до +200 мВ. На поляризаційних кривих електродів Се-TiO₂ у розчинах з вмістом іонів Me(II) (Me= Pb, Cd, Cu, Zn) після попереднього електроконцентрування спостерігалась хвиля анодного струму, висота якої була пропорційна концентрації відповідних іонів Me²⁺ у розчинах, що є підставою вважати її

аналітичним сигналом (АС) цих металів. Досліджено залежність аналітичних сигналів свинцю, кадмію, міді та цинку на Ce/TiO₂-електродах від складу фоновому електроліту та умов електроконцентрування (потенціалу електролізу та його тривалості) при їх визначенні у водних розчинах методом інверсійної вольтамперометрії. Встановлено, що селективне визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II) та Zn(II) методом IBAM на досліджених електродах можна проводити в електролітах на основі ацетатного буферу з pH=5 при потенціалах -0,5 В, -0,7 В, -0,1 В та -0,9 В відповідно.

Показано, що електрооди Ce–TiO₂ можуть бути використані в якості індикаторних електродів в електрохімічних мультисенсорах для визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II) та Zn(II) та кисню при їх спільній присутності. Оптимальними умовами визначення є: фоновий розчин - ацетатний буфер (pH = 5,0), потенціал електроконцентрування -1,4 В; час електролізу 120 с, швидкість сканування потенціалу 50 мВ·с⁻¹. За допомогою цього методу можна визначити концентрацію досліджених металів в межах (0,01-8,30) мг·л⁻¹.

Максимальна чутливість синтезованих електродів до розчиненого кисню мала значення $(3\div6)\cdot10^{-3}$ мг·л⁻¹, до Pb(II) – 0,1-0,05 мг·л⁻¹, до міді (II) – 0,1 мг·л⁻¹, до цинку – 0,1 мг·л⁻¹, до кадмію – 0,01 мг·л⁻¹; точність вимірювань 4÷5%.

Таким чином, електрооди на основі нанокристалічного діоксиду титану, модифікованого Се, перспективні для використання в електрохімічних мультисенсорах для аналізу вмісту кисню та токсичних елементів (Se, Pb, Cd,

Cu), необхідність у яких є як у медицині при лікуванні гострих отруєнь токсичними елементами, коли необхідно проводити швидке визначення їх у крові та визначати в ній концентрацію кисню для усунення гіпоксії, так і в технологічних процесах, наприклад, у виробництві та зберіганні біологічно активних рідин, здійсненні контролю за біологічними процесами на підприємствах по очистці та переробці біологічних відходів, контролю вмісту кисню у природних та штучних водоймах, для швидкого виявлення токсичних елементів в рідинах у зонах надзвичайних ситуацій, у тому числі в зонах військових конфліктів та техногенних катастроф.

Список літератури

1. Выдра, Ф. *Инверсионная вольтамперометрия* / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова – Москва: Мир, 1980. – 279 с.
2. Брайнина, Х. З. *Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии* / Х. З. Брайнина, Н. Ю. Стожко, Л. В. Алешина, Г. Н. Лулунова // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, №10. – С. 1078-1084.
3. Brainina, Kh. Z. *Determination of heavy metals in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode* / Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M. et al // Anal. Chim. Acta. – 2004, – V.14, № 2. – P.227-234.
4. Vorobets, V. S. *Synthesis, photo- and electrocatalytic properties of nanostructured Ce-TiO₂ films* / V.S.Vorobets, G.Ya.Kolbasov, S.Ya.Oblovatna et al // Ukrainian Chemistry Journal. – 2019. – V. 85, № 11. – P.63-72.

ELECTRODES FOR DETERMINATION of Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II) BY STRIPPING VOLTAMMETRY

I.A. Medyk, V.S. Vorobets, G.YA. Kolbasov, S.S. Fomanyuk, S.V. Karpenko, V.J. Smilyk, N.G. Antonyuk

The possibility of using electrode materials based on titanium dioxide modified with cerium ions to determine the concentration of Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II) in liquids by stripping voltammetry is shown. The optimal conditions for the determination of these elements in liquids with their joint presence have been chosen. The sensitivity of the method to lead is 0.05 mg·l⁻¹; to cadmium - 0.01 mg·l⁻¹; to copper (II) - 0.1 mg·l⁻¹, to zinc - 0.1 mg·l⁻¹, measurement accuracy 4 ÷ 5%.

Key words: titanium dioxide, determination of copper (II), lead (II), cadmium (II), zinc (II), stripping voltammetry

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ ЦИНКУ З МІДДЮ ТА НІКЕЛЕМ З ПІРОФОСФАТНО-ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

В результаті порівняння циклічних вольтамперних залежностей в пірофосфатно-цитратних електролітах для осадження цинку і сплавів Zn-Ni та Cu-Zn виявлено деполяризацію виділення цинку при сплавоутворенні з нікелем і міддю. Електроліти мають широкі діапазони значень потенціалів для осадження різних фаз сплавів, що є перспективним для формування в цих електролітах мультишарових покриттів з по черговим осадженням шарів сплавів різного фазового складу. Наявність широкої області потенціалів розчинення цинку в напівпасивному стані дозволяє використовувати комбіновані аноди при реалізації технологічних процесів осадження покриттів сплавами Zn-Ni і Cu-Zn.

Вступ

Покриття сплавами Cu-Zn використовують як декоративні і захисні, а також як функціональні у мікроелектромеханічних системах [1]. Покриття сплавом Zn-Ni, що мають в основному γ -фазу, застосовують для підвищення захисних властивостей сталевих поверхонь [2].

Серед електролітів, що не містять ціанідів, для електроосадження латуні найбільше використовуються пірофосфатний [1] та цитратний [3] електроліти. Покриття сплавами Zn-Ni осаджують як з електролітів на основі простих іонів металів (сульфатних, хлоридних, сульфаматних, ацетатних), так й з комплексних (аміакатних, цитратних, гліцинатних, пірофосфатних, тощо) [4-6].

Хімічний і фазовий склад сплавів, антикорозійні і механічні властивості покриттів значною мірою залежать від умов осадження.

У повідомленні представлені результати досліджень електродних процесів як при роздільному, так й сумісному виділенні цинку з міддю і цинку нікелем в пірофосфатно-цитратних електролітах.

Експериментальна частина

Дослідження проводили в пірофосфатно-цитратних електролітах, що мають рН 8,5 і склад, наведений у табл. 1.

Таблиця 1. Склад електролітів

Компонент	Концентрація, моль/дм ³		
	1	2	3
Цинку сульфат $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2	0,08	0,165
Нікелю сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–	0,12	–
Міді сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–	–	0,035
Калію пірофосфат $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,4	0,4	0,6
Калію цитрат K_3Cit	0,1	0,1	0,1
Калію хлорид KCl	0,2	0,2	–

Циклічні поляризаційні залежності (ЦВА) отримували за допомогою потенціостату MTech PGP-550s. Використовували електроди з платини і

міді. Як електрод порівняння застосовували насичений хлорид-срібний електрод, потенціали наведені відносно цього електроду порівняння.

Аналіз отриманих результатів

Цинк з пірофосфатно-цитратного електроліту виділяється зі значною поляризацією (рис. 1): помітний ріст густини струму катодної гілки починається приблизно з потенціалу $-1,3$ В. Прямий хід катодної гілки фіксує дві хвилі виділення цинку, зворотний – лише одну. При значному розширенні межі сканування потенціалів (кр. 1) зворотний хід катодної гілки в області хвилі виділення цинку практично не змінюється, що свідчить про відсутність зростання швидкості відновлення цинку, окрім виділення водню, при потенціалах більш негативних за $-1,6$ В і про несуттєве розвинення поверхні електроду. Перший, основний пік розчинення цинку також співпадає в обох випадках, що свідчить про блокування поверхні продуктами розчинення цинку у вигляді нерозчинних сполук, напевно, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Осад, що виділюється в діапазоні катодної гілки до густини струму 7 мА/см^2 (кр. 1), встигає розчинитися в цьому піку, але більша маса осаду, що одержаний в діапазоні катодної гілки до густини струму 100 мА/см^2 , подовжує розчинятися в напівпасивному стані (кр. 1).

Сплавоутворення цинку з нікелем в пірофосфатно-цитратному електроліті відбувається зі значною деполяризацією відновлення цинку (рис. 2). В широкій області потенціалів катодної гілки ЦВА утворюється багатофазний осад. Фази, збагачені цинком, розчиняються в мультиплетному піку анодної гілки, яка починається при більш позитивних потенціалах, ніж розчинення цинку, що також свідчить про деполяризацію виділення в сплав цинку. Фази, збагачені нікелем, не розчиняються в пірофосфатно-цитратному електроліті.

У присутності іонів міді на ЦВА також, як і у випадку з іонами нікелю, відсутній пік розчинення вільного цинку (рис. 3).

Рис. 1. ЦВА на Pt в електроліті № 1 табл. 1 для осадження цинку з розгорткою потенціалів до густини струму 100 мА/см² (1) і 7 мА/см² (2). Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

Рис. 2. ЦВА на Pt в електроліті № 2 табл. 1 для осадження сплаву Zn-Ni. Швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с

Рис. 3. ЦВА на Cu в електроліті № 3 табл. 1 для осадження сплаву Cu-Zn з розгорткою потенціалів до густини струму 20 мА/см² (1) і 3 мА/см² (2). Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

До потенціалу -1 В осаджується лише мідь, яка розчиняється в анодному піку сумісно з мідною основою електроду (кр. 2). Розчинення міді, як й у випадку цинку (рис. 1), так й нікелю (рис. 2), гальмується продуктами розчинення.

Після сканування потенціалів до густини струму 20 мА/см² на анодній гілці ЦВА з'являється перший анодний пік розчинення мідно-цинкового інтерметаліду і другий пік – розчинення α -фази

сплаву. Виділення цинку в сплав з міддю також відбувається з деполаризацією, оскільки потенціал початку анодної гілки з розчиненням цинку в мідний осад є більш позитивним ніж потенціал початку анодної гілки розчинення цинку (рис. 1). Електроліт має широкий діапазон значень потенціалів для осадження різних фаз сплаву, що є перспективним для формування мультишарових покриттів з почерговим осадженням шарів сплавів різного фазового складу.

Висновки

В результаті дослідження виявлено деполаризацію виділення цинку при сплавотворенні з нікелем і міддю в пірофосфатно-цитратних електролітах. Наявність широкої області потенціалів розчинення цинку в напівпасивному стані дозволяє використовувати при осадженні сплавів комбіновані аноди.

Список літератури

1. M. Hacıbrahimoglu, A. Yavuz, M. Oztas, M. Bedir // *J. Nanomater. Biostruct.* 11 (2016) 251-62.
2. N. Lotfi, M. Aliofkhaezaei, H. Rahmani, Gh. Barati Darband // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 54 (2018) 1102-1140.
3. C. Oulmas, S. Mameri, D. Boughrara // *Heliyon*. 5 (2019) e02058.
4. Z. Feng, M. An, L. Ren, J. Zhang, P. Yanga, Z. Chen // *RSC advances*. 6 (2016) 64726-64740.
5. Z. Feng, L. Ren, J. Zhang // *RSC advances* 91(2016) 88469-88485.
6. Z. Feng, Q. Li, J. Zhang // *Surf. and Coat. Techn.* 270 (2015) 47-56.

ELECTRO DEPOSITION OF ZINC ALLOYS WITH COPPER AND NICKEL FROM PYROPHOSPHATE-CITRATE ELECTROLYTES

A.A. Havrylova, A.V. Khomenko, V.M. Artemenko, A.O. Maiselis

As a result of comparison of cyclic voltammetric dependences in pyrophosphate-citrate electrolytes for deposition of zinc and Zn-Ni and Cu-Zn alloys, depolarization of zinc deposition during alloying with nickel and copper was revealed. Electrolytes have a wide range of potential values for the deposition of different phases of alloys, which is promising for the formation in these electrolytes of multilayer coatings with alternating deposition of layers of alloys of different phase composition. The presence of a wide range of potentials for dissolving zinc in the semi-passive state allows the use of combined anodes in the implementation of technological processes of deposition of Zn-Ni and Cu-Zn alloys coatings.

Key words: Zn-Ni alloy, Cu-Zn alloy, pyrophosphate-citrate electrolyte, zinc deposition.

ПРЯМЕ ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ НА КОМПОЗИТІ PbO_2 -НАТРІЮ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ

Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

В роботі встановлено закономірності поглибленого електрохімічного окиснення вибраних лікарських препаратів на композитах PbO_2 -натрію додецилсульфат (SDS). Показано, що гетерогенні константи швидкості окиснення досліджуваних препаратів на композиті PbO_2 -2 wt.% SDS в 1,5-1,8 разів вище порівняно із немодифікованим покриттям. Виключення становив парацетамол, для якого константа швидкості навпаки зменшувалася в 1,5 рази, що пояснюється частковим блокуванням активних центрів на поверхні PbO_2 , на яких реалізується адсорбція забруднювача.

Вступ

Однотимчасне хімічне та біологічне забруднення водного середовища дуже небезпечно за їх комбінації, оскільки створює додаткові проблеми для здоров'я людей. Перспективним методом очищення стічних вод від лікарських та ветеринарних препаратів являються процеси поглибленого окиснення, в яких використовуються надзвичайно потужні окисники: гідроксил-радикали ($\bullet OH$), а також супероксид аніон-радикали ($O_2^{\bullet -}$) та гідропероксид-радикали ($\bullet OOH$). Вони характеризуються високими ефективністю та швидкістю, а також здатністю окиснювати практично всі антибіотики та інші фармацевтичні препарати майже з їх повною мінералізацією [1].

Ефективність електроокиснення органічних забруднювачів залежить насамперед від матеріалу анода, природи електроліту, а також структури та складу токсиканта [2]. Основною метою прямого електрохімічного окиснення складових лікарняних стоків є втрата цільової біологічної активності залишків фармацевтичних препаратів до того рівня, щоб вони не могли провокувати небажані мутації вірусів і бактерій із утворенням стійких штамів. У таких процесах необхідно використовувати стабільні за високих анодних потенціалів електрокаталізатори. Цим вимогам відповідають матеріали на основі PbO_2 завдяки стабільності, низькій вартості та високій електрокаталітичній активності в реакціях із перенесенням кисню. В даній роботі було досліджено електрохімічне окиснення декількох модельних сполук на різних анодних матеріалах.

Експериментальна частина

Для одержання анодів з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду як базовий електроліт осадження використовували розчин наступного складу, моль/дм³: $Pb(CH_3SO_3)_2$ – 0,1; CH_3SO_3H – 0,1. Для отримання модифікованих електродів у якості добавки в метансульфонатний електроліт вводили

0,07мМ натрію додецилсульфату ($C_{12}H_{25}SO_4Na$).

Електроокиснення обраних препаратів (парацетамолу, хлорамфеніколу, амоксициліну) проводили в сульфатному розчині (0,5 М Na_2SO_4) в комірі з розділеними просторами за густини струму 50 мА/см². Зміну концентрації препаратів та ароматичних проміжних продуктів їх окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб та вимірюванням оптичної густини розчину в УФ і видимій областях.

Аналіз отриманих результатів

На рис. 1 представлені електронні спектри поглинання обраних сполук впродовж електролізу на PbO_2 -аноді.

На електронному спектрі поглинання (рис. 1а) вихідний розчин хлорамфеніколу характеризується основним максимумом поглинання за 275 нм. В процесі електролізу спостерігалось зниження оптичної густини максимуму поглинання та утворення проміжних продуктів окиснення спочатку за 270 нм, а з часом за 265 нм. За 5 годин електролізу на немодифікованих діоксидно-свинцевих електродах ступінь перетворення хлорамфеніколу становить 65.5%, тоді як на композитах PbO_2 -SDS вдається досягти 85%.

Як видно зі спектральних даних розчин амоксициліну (рис.1б) характеризується кількома основними максимумами поглинання за 235; 250; 275 та 300 нм. На початку електролізу, спостерігаємо збільшення оптичної густини максимумів поглинання, і утворення проміжних продуктів окиснення, про що свідчить поява додаткових піків за 315 та 350 нм. Через годину електролізу піки досягають своїх максимальних значень, подальше окиснення препарату веде до зникнення піка за 350 нм та зниження оптичної густини максимумів поглинання.

Спектральні дані свідчать про те, що повна конверсія парацетамолу до аліфатичних продуктів відбувається на немодифікованих анодах за 2,33 години. Основні максимуми поглинання розчину

(рис. 2в) спостерігаються за 245 та 290 нм.

Рис. 1. Електронні спектри поглинання 0,2 мМ розчину хлорамфеніколу(а), амоксициліну (б), парацетамолу (в) на PbO₂-аноді

Процеси електроокиснення поллютантів на немодифікованих і модифікованих діоксидносвинцевих електродах проходять якісно однаково та відрізняються лише швидкістю. Це вказує на незмінність механізму окиснення на різних матеріалах, що дає можливість проводити коректне зіставлення їх електрокаталітичної

активності.

За результатами досліджень встановлені кінетичні параметри окиснення модельних сполук на PbO₂-анодах (табл. 1). Характер залежності логарифму концентрації від часу вказує на псевдоперший порядок реакції за вихідною речовиною.

Таблиця 1. Константи швидкості реакції електрохімічного окиснення препаратів (хв.⁻¹)

Електрод Сполука	PbO ₂	PbO ₂ -2 wt.% SDS
парацетамол	0,04863	0,0325
хлорамфенікол	0,00353	0,00631
амоксицилін	0,00726	0,01166

Висновки

Встановлено, що гетерогенні константи швидкості окиснення досліджуваних препаратів на композиті PbO₂-2 wt.% SDS в 1,5-1,8 разів вище порівняно із немодифікованим покриттям. Виключення становить парацетамол, для якого константа швидкості навпаки зменшувалася в 1,5 рази. Одержані дані адекватно пояснюються в рамках каталітичної деструкції парацетамолу за рахунок його адсорбції на електроді. За модифікації електродів поверхнево-активною речовиною зменшується кількість активних центрів на поверхні PbO₂, на яких реалізується адсорбція забруднювача, і як результат, зменшується швидкість його конверсії.

Список літератури

1. Wang, J. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview / J. Wang, R. Zhuan // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol. 701. – Article No. 135023.
2. Modified lead dioxide for organic wastewater treatment: Physicochemical properties and electrocatalytic activity [Text] / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, L. Dmirtikova [et al.] // *J. Serbian Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 84. – P. 187-198.

DIRECT ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF PHARMACEUTICALS ON PbO₂-SODIUM DODECYLSULFATE COMPOSITE

S. Zahorulko, O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko

The regularities of advanced electrochemical oxidation of selected pharmaceuticals on PbO₂-sodium dodecyl sulfate composites have been established in the work. It is shown that the heterogeneous oxidation rate constants of the pharmaceuticals involved on the composite PbO₂-2 wt.% SDS are 1.5-1.8 times higher compared to the naked coating. The exception was paracetamol, for which the rate constant, on the contrary, decreased by 1.5 times, which was explained by a decrease in the number of active centers on the PbO₂ surface, where the adsorption of the contaminant is realized.

Keywords: lead dioxide, advanced oxidation, chloramphenicol, paracetamol, amoxicillin.

СОНОЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У СЕРЕДОВИЩІ РАМНОЛІПІДУ

Національний університет «Львівська політехніка»

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено анодне розчинення срібла в розчині рамноліпиду (RL). Вивчено вплив концентрації RL, температури та pH розчину на електрохімічні та кінетичні параметри формування стабілізованих наночастинок срібла (AgNPs) у розчині. Встановлено, що з підвищенням концентрації RL від 1 до 4 г·л⁻¹ зростають анодні і катодні струми. Це забезпечує кероване одержання наночастинок розміром 1...3 нм. Так, із підвищенням температури від 20 до 60 °С збільшується швидкість утворення наночастинок, що відповідає дифузійно-кінетичній області дії цього фактора. Показано, що максимум поглинання 415 нм є однаковий в широкому діапазоні концентрацій RL. Встановлено, лінійний характер росту таких максимумів поглинання для колоїдних розчинів AgNPs.

Вступ

Наночастинки срібла (AgNPs) мають широке застосування у фармації, косметичі, сенсориці, каталізі [1-3]. Фізико-хімічні властивості наночастинок суттєво залежать від їх геометрії. Тому контрольований синтез за формою та розмірами є одним із пріоритетних напрямів нанохімії металевих наночастинок (MNPs) в останньому десятиріччі. Зародкоутворення та ріст наночастинок у розчині є багатостадійними процесами і їх перебіг залежить від багатьох факторів. Серед останніх важливими є концентрація прекурсорів, pH розчину, температура. Дія зазначених факторів зумовлена методами синтезу, серед яких перспективним в аспекті контрольованості процесами є електрохімічні. Вони також відповідають критеріям “зелених” технологій.

Одним з ефективних, проте мало вивчених методів синтезу колоїдних розчинів стабілізованих AgNPs, є соноелектрохімічний, який забезпечує високу швидкість формування AgNPs та поєднує електрохімічні та сонохімічні процеси [3, 4]. Геометрія AgNPs залежить від умов електролізу, серед яких важливою є природа поверхнево активної речовини, тобто органічного стабілізатора. Метою роботи є дослідження впливу тривалості соноелектролізу, температури, концентрації стабілізатора на розмір AgNPs у розчині рамноліпиду.

Експериментальна частина

Соноелектрохімічний синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла проводили із застосуванням стандартної триелектродної електрохімічної комірки об'ємом 50 ml та потенціостату MTech PGP-550M. Дві однакові срібні пластини за циклічної вольтамперометрії (CV) виконували водночас функцію робочих і допоміжних електродів. Електрод порівняння – хлорид-срібний електрод (Ag/AgCl) із капіляром Люггіна, що містить 1 mol/L KNO₃. Дослідження електрохімічної поведінки срібла та синтез AgNPs здійснювали за циклічної вольтамперометрії у розчинах RL концентрації 1...4 г/л, pH = 9,0; t = 20...60 °С. Швидкість розгортки потенціалу CV 50

mV/s в діапазоні E від +1,0 до -1,0 V. Для соноелектрохімічного синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла використовували ультразвуковий випромінювач магнітострикційного типу. Частота УЗ-випромінювання – 22 kHz. Корисна питома потужність УЗ-випромінювання – 40...62,5 W/L. Ізотермічні умови соноелектрохімічного синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла забезпечували ультратермостатом UTU-4.

Аналіз отриманих результатів

Досліджено вплив тривалості електролізу, концентрації стабілізатора та температури реакційного середовища на швидкість утворення та геометрію AgNPs (Рис. 1).

Рис. 1. Спектральні залежності оптичного поглинання AgNPs за різної тривалості процесу (min): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25

Встановлено, що під час електролізу у розчині RL приріст максимуму (415 nm) оптичної густини майже не відхиляється від середнього значення довжини поглинутого світла. Це свідчить про стабільність процесів анодного розчинення срібла, катодного відновлення йонів Аргентуму та формування наночастинок. Також це вказує на однотипність наночастинок за формою, що доводиться аналізом TEM зображень (Рис. 2).

Рис.2. ТЕМ зображення та гістограма розподілу за розміром AgNPs, синтезованих з RL розчинів ($2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) за $t = 40^\circ \text{C}$

Встановлено, що з підвищенням концентрації стабілізатора, пропорційно зростає швидкість синтезу AgNPs. Досліджено вплив ультразвуку на основні параметри електрохімічного синтезу AgNPs. Встановлено, що в ультразвуковому полі відбувається інтенсифікація анодних і катодних процесів. Це забезпечує кероване одержання наночастинок розміром $1 \dots 3 \text{ nm}$ у широкому діапазоні концентрацій RL (від 1 до $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) і температур ($20 \dots 60^\circ \text{C}$). Швидкість синтезу AgNPs зростає з підвищенням концентрації ПАР і температури, що зумовлено пришвидшенням анодного розчинення срібла. Соноелектрохімічно отримані колоїдні розчини AgNPs проявляють антимікробну активність до *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* та *Candida albicans*.

SONOELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF SILVER NANOPARTICLES IN THE ENVIRONMENT OF RHAMNOLIPID

M.V. Shepida, O.I. Kuntiyi, M.A. Sozanskyi, Y.V. Sukhatskiy

The anodic dissolution of silver in rhamnolipid solution (RL) was investigated by cyclic voltammetry. The influence of RL concentration, temperature and pH of the solution on the electrochemical and kinetic parameters of the formation of stabilized silver nanoparticles (AgNPs) in solution was studied. It is established that with increasing RL concentration from 1 to $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ anode and cathode currents increase. This provides a controlled production of nanoparticles with a size of $1 \dots 3 \text{ nm}$. Thus, with increasing temperature from 20 to 60°C , the rate of nanoparticle formation increases, which corresponds to the diffusion-kinetic region of action of this factor. It is shown that the absorption maximum of 415 nm is the same in a wide range of RL concentrations. The linear nature of the growth of such absorption maxima for colloidal solutions of AgNPs has been established.

Key words: sonoelectrochemical synthesis, colloidal solutions, silver nanoparticles, rhamnolipid solutions.

Висновки

Характер UV-Vis колоїдних розчинів AgNPs у RL з максимумом поглинання 415 nm однаковий в широкому діапазоні концентрацій наночастинок. CV криві практично не змінюються в часі, що свідчить про стабільність анодних і катодних процесів за тривалого соноелектрохімічного синтезу. Це забезпечує кероване одержання AgNPs розміром $1 \dots 3 \text{ nm}$ у широкому діапазоні концентрацій RL (від 1 до $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) і температур ($20 \dots 60^\circ \text{C}$). Встановлено антимікробну активність синтезованих розчинів AgNPs до штамів *Escherichia coli*, *Candida albicans* та *Staphylococcus aureus*.

Список літератури

1. Recent progress on surface chemistry of plasmonic metal nanoparticles for colorimetric assay of drugs in pharmaceutical and biological samples / S. K. Kailasa, J. R. Koduru, M. L. Desai, T. J. Park, R. K. Singhal, and H. Basu // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 105. – P. 106–120.
2. A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges / A. Syafuddin, Salmiati, M. R. Salim, A. B. H. Kueh, T. Hadibarata, and H. Nur // *Journal of The Chinese Chemical Society*. – 2017. – Vol. 64. – No. 7. – P. 732–756.
3. Sonoelectrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solution / O. Kuntiyi, M. Shepida, M. Sozanskyi, Yu. Sukhatskiy, A. Mazur, A. Kytsya, L. Bazylyak, // *Biointerface Research in Applied Chemistry* – 2021. – Vol. 11. – No. 4. – P. 12202–12214.
4. Sonoelectrochemical Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Rhamnolipid Solution / M. Shepida, O. Kuntiyi, M. Sozanskyi, Y. Sukhatskiy // *Advances in Materials Science and Engineering*. Volume 2021. Article ID 7754523.

ОСАДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНЮ КРЕМНІЮ ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ У СЕРЕДОВИЩІ DMSO І DMF

Національний університет «Львівська політехніка»

Наведено результати досліджень осадження нанорозмірних частинок металів (Ag, Au, Pd) на поверхню кремнію гальванічним заміщенням у розчинах диметилсульфоксиду та диметилформаміду. Встановлено умови перебігу гальванічного заміщення, за яких в середовищі органічних апротонних розчинників формується нанорозмірний осад металів (~ 100 нм), які рівномірно розподілені по поверхні підкладки із високою щільністю її заповнення. Вивчено вплив концентрації іонів осаджуваних металів в розчині, температури та тривалості гальванічного заміщення на морфологію поверхні, геометрію частинок та їх розподіл за розмірами. Отримані системи Si/MNPs дають змогу одержувати методом метал-активованого хімічного травлення нанопоруватий кремній (на основі Si/AgNPs, Si/PdNPs) і масив нанодротів (на основі Si/PdNPs, Si/AuNPs).

Вступ

В останнє десятиріччя велику увагу приділяють вивченню процесів нанесення металів на поверхню кремнію гальванічним заміщенням [1, 2]. Такий метод дає змогу модифікувати поверхню нанорозмірними частинками. Проте спонтанність процесу гальванічного заміщення ускладнює одержання наночастинок із заданими характеристиками – геометрією, розподілом за розмірами, вмістом компонентів. Тому актуальним є встановлення основних параметрів, які впливають на зазначені характеристики. Це стане підґрунтям для створення наукових засад керованого синтезу наноматеріалів методом гальванічного заміщення. Метою роботи є встановлення умов керованого формування наночастинок металів (Ag, Au, Pd, Pt) на поверхню кремнію гальванічним заміщенням у середовищі органічних апротонних розчинників. Вибір останній зумовлений запобіганням побічних процесів, які мають місце у водних розчинах [3].

Експериментальна частина

Осадження металів здійснювали гальванічним заміщенням на кремнієву поверхню з розчинів їх сполук за наявності HF (3 % mass): срібла з 0,1M AgNO₃ в DMF, золота – (0,004...0,008)M H[AuCl₄] в DMSO, паладію – (0,001...0,004)M Pd(NO₃)₂ в DMSO за методиками, які детально описані у роботах [4, 5].

Для досліджень використано пластини кремнію р-типу Si (100). Розміри зразків 1x1 см. Кремнієва пластина Si (100) була розділена на квадрати 1x1 см. Кремнієву поверхню попередньо промивали ізопропанолом після чого травили у розчині склад, яких залежав від металу, який наносили. Перед осадженням золота поверхню кремнію травили у розчині складу: золота – HF мас. 5 % + DMSO мас. 95 %, срібла – HF мас. 5 % + DMF мас. 95 %, паладію – HF мас. 5 % + DMSO (PC) мас. 95 %. Зразки кремнію занурювали у розчини солей металів і витримували у гідростатичному режимі за температури 20...60 °C, упродовж 5...20 хв. Після осадження металів зразки промивали послідовно відповідним органічним апротонним розчинником, ізопропанолом, ацетоном і висушували на повітрі за

температури 40 °C.

Морфологію одержаних осадів на кремнієвій поверхні досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 20 keV.

Аналіз отриманих результатів

Показано, що в широкому діапазоні концентрацій іонів Ag(I), Au(III), Pd(II) на поверхні кремнію осаджуються дискретні наночастинки металів (~ 100 нм), які рівномірно розподілені по поверхні підкладки із високою щільністю її заповнення (Рис. 1, 2). З'ясовано, що за відновлення сольватованих йонів [Ag(DMF)_n]⁺ і [Pd(DMSO)_m]²⁺, формуються дискретні частинки срібла (Рис. 1).

Рис.1. СЕМ зображення срібла, осажденного гальванічним заміщенням з розчину 0,01M AgNO₃ в DMF на поверхні кремнію протягом 1 хв за 40 °C

Наноструктуровані осадки металів рівномірно розподілені по поверхні кремнію. Діапазон розмірів наночастинок, що утворенні із сольватованих іонів – великий (від декількох десятків нанометрів до ~200 нм) і не залежить від природи сольватованого йону, а лише від температури осадження. При тому, за t = 20 °C із сольватних йонів гальванічним заміщенням формуються тільки наночастинки

срібла. Для осадження наночастинок паладію необхідне підвищення температури до 40 °С. За формування гальванічним заміщенням наночастинок золота із розчину $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ в DMSO концентраційна залежність їх розмірів та густини заповнення поверхні кремнію пропорційна збільшенню розмірів частинок із зростанням концентрації $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ (Рис. 2).

Рис.2. SEM зображення золота, осадженого гальванічним заміщенням із розчину 4 мМ $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ in DMSO на поверхню кремнію протягом 1 хв за 40 °С

Ще одним фактором впливу на формування MNPS є температура. Так, з підвищенням насамперед зростає швидкість електрогенеруючої реакції анодного розчинення кремнію й відповідно збільшення густини струму на катодних ділянках (i_{cathode}), що спричиняє інтенсифікацію катодного відновлення металу. Підвищення температури спричиняє також десорбцію молекул DMSO і DMF з нанокластерів і наночастинок металів. Відповідно зменшується гальмуюча дія поверхневих комплексів

на ріст наночастинок, а також нівелюється “згладжуваний” ефект.

Висновки

Встановлено, що природа йона металу, його концентрація, температура та тривалість процесу гальванічного заміщення є основними факторами впливу на розміри осаджених наночастинок. Нанорозмірне гальванічне заміщення срібла, паладію та золота у середовищі органічних апротонних розчинників забезпечує формування на кремнієвій поверхні наноструктурованих осадів металів без перебігу побічних процесів. Отже, для забезпечення формування нанорозмірного осаду, рівномірно розподіленого на поверхні кремнію та запобігання проходження побічних процесів гальванічне заміщення доцільно проводити в середовищі органічних апротонних розчинників.

Список літератури

1. Galvanic deposition of silver on silicon surfaces from fluoride free aqueous solutions / S. S. Djokić and K. Cadien // *ECS Transactions*. – 2015. – V. 4. – P. 11–13.
2. Pd-on-Si catalysts prepared via galvanic displacement for the selective hydrogenation of para-chloronitrobenzene / Q. Wei, Y.S. Shi, K.Q. Sun, and B.Q. Xu // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52. – P. 3026–3029.
3. Deposition of nanostructured metals on the surface of silicon by galvanic replacement: a mini-review / O. Kuntiyi, G. Zozulya, M. Shepida, S. Nichkalo // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – N. 3. – P. 74–82.
4. Modification of silicon surface with silver, gold and palladium nanostructures via galvanic substitution in dmsol and dmf solutions / O. Kuntiyi, M. Shepida, L. Sus, G. Zozulya, S. Korniy // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2018. – Vol. 12. – P. 305–309.
5. Deposition of gold nanoparticles via galvanic replacement in DMSO and their influence on formation of silicon nanostructures / M. Shepida, O. Kuntiyi, S. Nichkalo, G. Zozulya, S. Korniy // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2019. Article ID 2629464.

DEPOSITION OF METAL NANOPARTICLES ON SILICON SURFACE BY GALVANIC REPLACEMENT IN DMSO AND DMF MEDIUM

M.V. Shepida, O.I. Kuntiyi

The results of studies of the deposition of nanosized metal particles (Ag, Au, Pd) on the silicon surface by galvanic replacement in solutions of dimethylsulfoxide and dimethylformamide are presented. The conditions of galvanic replacement are established, under which a nanosized metal precipitate (~ 100 nm) is formed in the environment of organic aprotic solvents, which are evenly distributed on the surface of the substrate with a high density of its filling. The influence of the concentration of precipitated metal ions in solution, temperature and duration of galvanic replacement on the surface morphology, particle geometry and their size distribution has been studied. The obtained Si/MNPs systems make it possible to obtain nanoporous silicon (based on Si/AgNPs, Si/PdNPs) and an array of nanowires (based on Si/PdNPs, Si/AuNPs) by the method of metal-activated chemical etching.

Key words: deposition, nanoparticles, silicon surface, galvanic replacement, DMSO, DMF.

СОНОГАЛЬВАНІЧНЕ ЗАМІЩЕННЯ ЯК МЕТОД ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНІВ СТАБІЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Національний університет “Львівська політехніка”

Досліджено синтез наночастинок срібла (AgNPs) магнієвим скрапом у розчинах натрію поліакрилату соногальванічним заміщенням. Встановлено, що натрію поліакрилат (NaPA) забезпечує формування та стабілізацію AgNPs з утворенням колоїдних розчинів жовтого забарвлення з максимумом поглинання ~410 нм. Показано, що синтез AgNPs соногальванічним заміщенням відбувається внаслідок одночасного перебігу гальванічного заміщення магнієм і відновлення Ag(I) за допомогою радикалів і відновників, що утворюються ультразвуковим полем. Це забезпечує утворення сферичних наночастинок розміром у діапазоні 10-15 нм.

Вступ

Гальванічне заміщення в останнє десятиріччя спрямоване на дослідження та одержання функціонально структурованих наноматеріалів з контрольованою морфологією для біотехнологій, плазмоніки, каталізу, та сенсорики. Це простий та універсальний метод синтезу наночастинок моно- і біметалів [1, 2], модифікації металевих [3] і напівпровідникових [4] поверхонь наноструктурами металів. Гальванічне заміщення відбувається за електрохімічним механізмом і можливе за умови, якщо рівноважний потенціал металу-відновника є негативнішим від рівноважного потенціалу відновлюваного металу. Підбираючи металеві шаблони, розчини солей відновлюваних металів та умови процесу можна контролювати синтезувати наноструктури благородних металів за формою та розмірами. Зокрема за використання розчинів, що містять поверхнево активні речовини, гальванічним заміщенням отримують стабілізовані металеві наночастинок в об'ємі розчину.

Метод гальванічного заміщення за використання ультразвуку (соногальванічне заміщення) є ефективним у синтезі металевих наночастинок. Ультразвукове поле спричиняє підвищення швидкості розчинення металу-відновника, що сприяє активному оновленню анодних ділянок. Як наслідок – пришвидшення відновлення йонів і відповідно зародкоутворення та формуванню металевих наночастинок (MNPs).

Одним із актуальних напрямів нанохімії є синтез розчинів наночастинок срібла, які завдяки біологічній активності виявляють антибактеріальні та антигрибкові властивості. Зважаючи на посилений інтерес такого напрямку досліджень, метою роботи є встановлення закономірності синтезу стабілізованих AgNPs у розчинах натрію поліакрилату за спільної дії ультразвуку та гальванічного заміщення магнієвим скрапом.

Експериментальна частина

Для синтезу розчинів AgNPs використано: 0,01 М AgNO₃, магнієвий скрап фракційного складу 0,75...1,0 мм як відновник йонів Аргентуму та натрію поліакрилат (NaPA) (M = 2000) – як стабілізатор.

У реакційну ємність заливали 100 см³ розчину

натрію поліакрилату і термостатували до заданої температури. Додавали 0,01 М розчину аргентуму нітрату та магнієвий скрап. Одночасно з внесенням магнієвого скрапу вмикали УЗ (Jeken Codyson CD-4800, потужність 70 Вт та 42 кГц) та секундомір. Періодично відбирали зразки розчину для дослідження УФ-спектрів.

Дослідження проводили у температурному інтервалі реакційного розчину 25...45 °С за концентрацій AgNO₃ 0,2...0,8 мМ, концентрацій NaPA 1...10 г/дм³ та 0,25...1 г магнієвого скрапу.

Оптичні дослідження зразків розчинів наночастинок срібла виконані на спектрофотометрі ULAB 108UV (ULab, China) з використанням кювети 1 см за діапазону довжин хвиль 190...1100 нм. Дослідження форми і розміру синтезованих наночастинок срібла проводили за використання трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEM-I230 (JEOL, Токіо, Японія) з прискорювальною напругою 80 кВ. Діаметри отриманих AgNPs визначали за допомогою ТЕМ-зображень шляхом порівняння розмірів окремих частинок із масштабами, представленими на зображеннях.

Аналіз отриманих результатів

Формування наночастинок срібла магнієм у розчинах NaPA можна описати узагальненим рівнянням гальванічного заміщення (1).

Притім йони Ag⁺ з електродонорними полімерними аніонами PA⁻ утворюють комплексні йони [Ag_mPA]^{(n-m)-}. За рахунок електронів, які генеруються внаслідок реакції (2) відбуваються відновлення комплексних йонів Аргентуму з утворенням нанокластерів [Ag(0)_mPA]ⁿ⁻ (3).

Використання магнію як активного жертвового металу забезпечує велику різницю між значеннями стандартних електродних потенціалів напівреакцій (2) і (3). Цим досягається висока швидкість відновлення й відповідно зародкоутворення срібла. Натрію поліакрилат забезпечує стабілізацію AgNPs з утворенням розчинів жовтого забарвлення з максимумом поглинання ~415 нм.

В ультразвуковому полі внаслідок

соногальванічного заміщення утворюються аналогічні розчини наночастинок срібла жовтого забарвлення з дещо меншим максимумом поглинання ~410 нм (рис. 1). Проте швидкість синтезу є на 20-30 % більшою порівняно з гальванічним заміщенням за механічного перемішування.

Рис. 1. УФ-В спектри розчинів AgNPs синтезованих соногальванічним заміщенням магнієвим скрапом (0,2 мМ AgNO₃, 2,5 г/л NaPA)

Це пояснюється дією ультразвуку та супутніх явищ. Так, у полі дії ультразвуку у розчині утворюються акустичні мікропотоки та акустична кавітація. Акустичні мікропотоки значно посилюють масообмін на межі розділу метал-рідина за рахунок зменшення йонного градієнта концентрації. Висока температура і тиск всередині кавітаційних бульбашок ініціюють утворення вільних радикалів (H·, ·OH, R·) та продуктів їх взаємодії (H₂O₂, O₂), які спричиняють соноредукцію (4-6). Отже, синтез AgNPs соногальванічним заміщенням відбувається внаслідок одночасного перебігу двох таких основних процесів: 1) гальванічне заміщення магнієм і 2) відновлення Ag(I) за допомогою радикалів і відновників, утворених дією ультразвуку.

Показано, що під час синтезу наночастинок срібла соногальванічним заміщенням переважача частка належить гальванічному заміщенню магнієм. Залежності інтенсивності поглинання AgNPs від

тривалості проведення дослідів мають лінійний характер, що свідчить про стабільність процесу соногальванічного заміщення. Синтез AgNPs соногальванічним заміщенням забезпечує формування кулястих наночастинок розміром не більше 15 нм з невеликим розкидом за діаметром (рис. 2).

Рис. 2. ТЕМ зображення AgNPs синтезованих соногальванічним заміщенням магнієвим скрапом у розчині 0,2 мМ AgNO₃, 2,5 г/л NaPA)

Висновки

Синтез AgNPs соногальванічним заміщенням відбувається внаслідок одночасного перебігу гальванічного заміщення магнієм та соноредукції Ag (I) радикалами та відновниками. Переважаюча частка належить гальванічному заміщенню магнієм. Це забезпечує утворення сферичних наночастинок розміром у діапазоні 10-15 нм.

Список літератури

1. Template Regeneration in Galvanic Replacement: A Route to Highly Diverse Hollow Nanostructures / Z. Gao, H. Ye, Q. Wang, J.M. Kim, D. Tang, Z. Xi, Z. Wei, S. Shao, X. Xia // *ACS Nano*. – 2020. – Vol. 14. P. 791–801.
2. Nanoporous Ag-Au Bimetallic Triangular Nanoprisms Synthesized by Galvanic Replacement for Plasmonic Applications / Qian H., Anwer S., Bharath G., Iqbal S., Chen L. // *Journal of Nanomaterials*. – 2018. – P. 7.
3. Deposition of copper, silver, and nickel on aluminum by galvanic replacement / Kuntiyi O.I., Zozulya H.I., Dobrovets'ka O.Ya., Kornii S.A., Reshetnyak O.V. // *Materials science*. – 2018. – Vol. 53. P. 488–494.
4. Deposition of nanostructured metals on the surface of silicon by galvanic replacement: a mini-review / Kuntiyi O.I., Zozulya G.I., Shepida M.V., Nichkalo S.I. // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – Vol. 3. P. 74–82.

SONOGALVANIC REPLACEMENT AS A METHOD OF OBTAINING SOLUTIONS OF STABILIZED SILVER NANOPARTICLES

G.I. Zozula, O.I. Kuntiyi, R. V. Mnykh, A. V. Lapa

The synthesis of AgNPs silver nanoparticles by magnesium scrap in sodium polyacrylate solutions by sonogalvanic replacement was studied. It was found that sodium polyacrylate (NaPA) provides the formation and stabilization of AgNPs with the formation of colloidal solutions of yellow color with a maximum absorption of ~ 410 nm. It is shown that the synthesis of AgNPs by sonogalvanic replacement occurs due to the simultaneous course of galvanic replacement by magnesium and reduction of Ag (I) by means of radicals and reducing agents formed by the ultrasonic field. This ensures the formation of spherical nanoparticles with a size in the range of 10-15 nm.

Key words: sonogalvanic replacement, silver nanoparticles, magnesium, sodium polyacrylate.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Досліджені фотоелектрохімічні властивості fotocутливих сполук на основі $g\text{-C}_3\text{N}_4$ і нанотрубок NT- TiO_2 для електродів фотоелектрохімічної комірки для отримання водню. Фотоелектроди отримували комбінованим електрохімічним і термохімічним синтезами. Показано, що на отриманих гібридних нанокompозитах збільшується величина фотоелектрохімічного струму і зменшується швидкість поверхневої рекомбінації. Отримані результати показують, що досліджені фотоелектроди є перспективними для застосування в електрохімічних системах перетворення сонячної енергії.

Вступ

Невичерпні запаси сонячної енергії відносять фотоелектрохімічні (ФЕХ) методи перетворення сонячного випромінювання, наприклад, для електролізу води, до перспективних екологічних методів утилізації сонячної енергії. Для реалізації фотоелектролізу води до напівпровідникового фотоелектроду пред'являється ряд одночасно важко здійснених вимог: стабільність в розчинах електролітів, fotocутливість у видимій області спектра, велика квантова ефективність, досить негативний потенціал плоских зон, оптимальне значення електропровідності і т.д. До таких fotocутливих матеріалів відносять плівки оксидів перехідних металів. Однак вони мають велику ширину забороненої зони (>3 eV) і ефективно використовують лише кілька відсотків падаючого сонячного опромінення. У якості фотоелектрода для фотоелектрохімічних перетворювачів інтерес представляють плівки з оксиду титану TiO_2 , а останнім часом і нанотрубок на основі TiO_2 . Вирішення проблеми підвищення ефективності fotocутливих систем на основі TiO_2 пов'язують головним чином з розширенням діапазону їх fotocутливості в видиму область спектра і зниженням небажаних втрат фотогенерованих зарядів в рекомбінаційних процесах. Одним з перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є створення наногетероструктур і нанокompозитів, що складаються з нанотрубок TiO_2 і іншого світлочутливого компонента, наприклад, більш вузькозонного напівпровідника або наночастинок металів. При цьому використання вуглець вмісних добавок з TiO_2 є визнаною концепцією для підвищення фотокаталітичної активності TiO_2 .

Графітизований нітрид вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) - новий тип полімерних напівпровідникових матеріалів. Він становить інтерес у якості fotocутливого матеріалу для розкладання води завдяки підходящій структурі, певного діапазону поглинання видимого світла, нетоксичності, низькій вартості і високій стабільності. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ має шарувату структуру, що нагадує графіт.

У даній роботі представлені результати вивчення графітизованого нітриду вуглецю і його ролі в електрохімічному сонячному елементі.

Результати та обговорення

Нанотрубки TiO_2 (NT- TiO_2) були отримані методом потенціостатичної анодної поляризації титанової фольги в електроліті, який містив 95% етиленгліколю, 4% води і 1 мас.% HF. Титанова фольга попередньо знежирювалась в ацетоні. Процес проводився при 45 В, з подальшим відпалом при 500 °С протягом 3 годин.

Нанокompозит отримували в два етапи: електрохімічний синтез частково розкритих багатошарових вуглецевих нанотрубок (ЧРБШВНТ) і подальшого термохімічного синтезу шаруватого гібридного композиту з частково розкритих багатошарових вуглецевих нанотрубок, сечовини і меламіну (рис. 1).

Рис. 1. ПЕМ шаруватого гібридного композиту ЧРБШВНТ / C_3N_4

Суміш частково розкритих багатошарових вуглецевих нанотрубок, сечовини і меламіну термічно обробляли при 580 °С протягом 3 год при швидкості нагріву 5 °С / год в тиглі з кришкою. Отриманий продукт промивали концентрованою фтористоводневою кислотою і дистильованою водою, а потім азотною кислотою (0,1 м) і дистильованою водою і сушили при 80 °С протягом 6 годин. Отриманий нанокompозит обробляли в метиловому

спирті ультразвуком протягом 3 годин у склянці з нержавіючої сталі з кришкою. Фоточутливі наноккомпозити NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄ отримували методом седиментації з отриманого розчину. Зразки після висушування на повітрі при 80 °С були відпалені при 300 °С на повітрі і в аргоні.

Отримані матеріали досліджені методами рентгенофазового аналізу і електронної мікроскопії. Цими методами було підтверджено утворення фоточутливого гібридного композиту NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄.

На рис. 2 показані вольт-амперні характеристики отриманих фотоелектродів при освітленні в розчині 1 М КСІ.

Рис. 2. Залежність щільності фотоструму від потенціалу нанотрубок TiO₂ при освітленні (б), в темряві (а) і наноккомпозита NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄ (в). Потужність освітлення 50 мВт / см²

Щільність фотоструму фотоанода NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄ була більшою, ніж на вихідних нанотрубках TiO₂ в точці максимальної віддачі потужності. Це свідчить про те, що на гібридному наноккомпозиті NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄ фотовідклик більший в порівнянні з нанотрубками TiO₂.

З рис. 3 видно, що у всій дослідженій видимій області довжин хвиль значення квантового виходу фототоку композиту NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄ вищі, ніж у фотоанода NT-TiO₂. Аналіз

отриманих результатів, відповідно до теорії переносу фотогенерованих носіїв заряду на межі поділу напівпровідник-електроліт, показав, що збільшення η_i у видимій області спектра після модифікування поверхні можна пояснити збільшенням фотокаталітичної активності поверхні (зростанням швидкості анодної реакції), а також зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації дірок і, як наслідок, зростання діркового фотоструму.

Рис. 3. Спектри квантового виходу фотоструму в розчині 1 М КСІ на NT-TiO₂ (1) і NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄ (2). Потенціал - 0.6 В відн. Х.С.Е.

Крім того, ЧРБШВНТ і C₃N₄ можуть взаємодіяти з поверхневими активними центрами, які є центрами рекомбінації, і нейтралізувати дію цих центрів, аналогічно дії квантових точок металів і напівпровідників на поверхні GaAs і InP електродів.

Висновки

Комбінованим методом отримані фоточутливі гібридні наноккомпозити NT-TiO₂ / ЧРБШВНТ / C₃N₄. Частково розкриті вуглецеві нанотрубки застосовані в якості шару швидкого перенесення електронів. На отриманих гібридних наноккомпозитах збільшується фотострум і зменшується швидкість поверхневої рекомбінації. Отримані результати показують, що вивчені фотоелектроди є перспективними для застосування в електрохімічних системах перетворення сонячної енергії.

PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES ELECTRODES BASED ON HYBRID COMPOSITES OF g-C₃N₄ FOR SOLAR CELLS

I.A. Rusetskyi, M.O. Danilov, S.S. Fomanyuk, V.O. Smilyk, G.Ya. Kolbasov

Were studied photoelectrochemical properties of photosensitive compounds based on g-C₃N₄ and NT-TiO₂ nanotubes for electrodes of photoelectrochemical cell for hydrogen production. Photoelectrodes were obtained by combined electrochemical and thermochemical syntheses. It is shown that on the obtained hybrid nanocomposites photoelectrochemical current increases and the surface recombination rate are decreases. The obtained results show that the studied photoelectrodes are promising for use in electrochemical solar energy conversion systems.

Key words: photoelectrode, nanocomposites, g-C₃N₄, TiO₂ nanotubes.

ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТЕХНОГЕННОГО ТА БІОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОМЕМБРАНИМ МЕТОДОМ ЗІ ЗАСТОСУВАННЯМ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІТІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Встановлено можливість електромембранного вилучення хромат-іонів з низько концентрованого водного розчину та знесолення молочної сироватки зі застосуванням композитів на основі полімерних іонообмінних смол, які містять неагреговані наночастинки гідратованого діоксиду: цирконію (2 мас. %) та дендритних агрегатів наночастинок гідратованого діоксиду стануму (24 мас. %).

Вступ

Іонообмінні композити, сформовані в результаті комбінування компонентів різної хімічної природи, являють собою новий клас матеріалів з характеристиками, які у багатьох випадках перевершують аналогічні показники окремих складових [1, 2]. Наприклад, перевагою композиційних іонообмінних смол перед активованим вугіллям та неорганічними сорбентами є їх механічна міцність завдяки полімерній основі. На відміну від іонообмінних полімерів, полімер-неорганічним композитам (як іонітам [1-4], так і мембранам [5]) притаманна стійкість до забруднень органічними речовинами, що надає змогу використовувати їх для переробки рідин техногенного [3] та біогенного походження [4]. В даній роботі представлено результати дослідження електродеіонізаційного вилучення іонів HCrO_4^- з водного розчину, а також іонів з молочної сироватки.

Експериментальна частина

Для електродеіонізації використовували композити, які містять неагреговані наночастинки гідратованого оксиду цирконію, ГДЦ (2 мас. %) або дендритні агрегати гідратованого оксиду стануму, ГДС (24 мас. %) [2] у полімерній іонообмінній смолі Dowex SBR-P [1, 4].

Аналіз отриманих результатів

При використанні композиту, що містить у розчині на виході з міжмембранного відділення не було знайдено Cr(VI) . Ступінь вилучення аніонів досягає 100% (рис. 1). При проходженні розчину через центральне відділення відбувалося його підключення: величина рН зростала з 3 до 5, що було зумовлено не тільки дисоціацією води на поверхні катіонообмінної мембрани зі сторони відділення знесолення, але й іонним обміном. Підключення не може бути компенсовано за рахунок підкислення розчину біля поверхні аніонообмінної мембрани.

Розрахунок матеріального балансу дає еквівалентну кількість іонів, які сорбуються аніонітом та мігрують через аніонообмінну мембрану (потік становить 2.45×10^{-5} моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$). Тобто експериментальна величина знаходиться у відповідності з розрахованою. Для немодифікованої смоли та скляних частинок (електродіаліз) знайдено набагато менший потік (3.72 моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$), ступінь

очищення є меншим за 10% при досягненні стаціонарного стану. Тобто вихідна смола відіграє функцію іонообмінної колонки до досягнення насичення, далі процес трансформується в електродіаліз. В останньому випадку перенос іонів через аніонообмінну смолу не відбувається, її гранули виконують функцію турбулізаторів потоку розчину.

Рис. 1. Вилучення іонів HCrO_4^- з комбінованого розчину як функція від напруги: 1 – вихідна смола, 2 – композит.

Для електродеіонізації хромвмісного розчину використовували також аніоніт, який містив 24% мас. SnO_2 у вигляді дендритних агрегатів наночастинок. При 30 В досягається потік іонів HCrO_4^- через аніонообмінну мембрану 2.4×10^{-5} моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$. При цьому вміст Cr(VI) у діалізаті становить величину, нижчу за ГДК (0.05 мг дм^{-3}). Як і у випадку іоніту, що містить неагреговані наночастинки, при нижчих величинах напруги стаціонарний стан не досягається. В інтервалі 5-20 В напруженість електричного поля є недостатньою для забезпечення необхідної швидкості переносу сорбованих іонів у фазі іоніту.

Для електродеіонізаційної переробки білкового концентрату застосовували іоніт, який характеризується найбільшою електропровідністю, тобто зразок, що містить 2,2% ГДЦ у вигляді неагрегованих наночастинок. Іоніт змішували із органо-неорганічним катіонітом, що містив гідрофосфат цирконію, у співвідношенні 1:1. Знесолення здійснювали при напрузі 5 В. Через 7 год. електропровідність модельного розчину зменшилася на 20% (рис. 2), при цьому

zareєстровано незначний зсув рН з 7 до 8.2. це свідчить про невеликий надлишок катіонів Na^+ у розчині. Іншими словами, катіони та аніони переносяться до електродних відділень приблизно в еквівалентних кількостях. Оскільки рН реального розчину білкового концентрату становить 4-5, незначне підłącження може виявитися корисним. Підвищення швидкості знесолення може бути досягнуто шляхом варіювання геометричних параметрів електродіалізної комірки та гідродинамічних умов.

Рис. 2. Застосування суміші композиційних іонітів (1-3) та суміші композиційний катіоніт-немодифікований аніоніт (4) для електродіалізаційного знесолення білкового концентрату молочної сироватки при 5 (1, 4), 10 (2) та 40 (3) В. Представлено залежності електропровідності діалізату від часу.

Іще одним шляхом інтенсифікації масопереносу є підвищення напруги. Проте перебіг електродіалізації при 10-40 В ускладнено підкисленням розчину у відділенні знесолення. Значення рН зменшувалося до 3 (10 В), або й навіть до 2.3 (40 В). В результаті електропровідність розчину значно підвищувалася. Таке підкислення є небажаним, адже воно спричинює денатурацію білків. Навпаки, розчин в електродних відділеннях підлужувався. Це обумовлено надлишком аніонів у білковому концентраті, електронейтральність якого забезпечується іонами H^+ , що генеруються на границі розділу фаз аніоніт-розчин та аніонообмінна мембрана-розчин внаслідок розкладання води.

Підкислення спричинює протонування аміногруп білків, що сприяє їх адсорбції на поверхні

катіоніту та катіонообмінної мембрани. Таким чином, зовнішня поверхня катіонообмінних матеріалів блокується, що уповільнює генерацію іонів OH^- . Отже, підвищення напруги є небажаним способом інтенсифікації масопереносу.

Навпаки, підлуження сприяє дисоціації карбоксильних груп амінокислот білків: при цьому слід очікувати їх адсорбцію на поверхні аніоніту, і, як наслідок, зниження швидкості переносу аніонів. Проте при напрузі 5 В знесолення відбувається приблизно з однаковою швидкістю. Навпаки, при заміні композиційного аніоніту на немодифікований спостерігається тенденція до збільшення електропровідності розчину внаслідок посилення підлуження (рН перевищує 9). Це свідчить про блокування білками поверхні гранул аніонообмінної смоли, яка не виявляє стійкості до органічних забруднень.

Висновки

Полімер-неорганічні композити можуть бути застосовані як міжмембранні наповнювачі для глибокого електродіалізаційного знесолення молочної сироватки, а також видалення токсичних іонів з розчинів техногенного походження.

Список літератури

1. Kolomiets EO, Maltseva TV, Dzyazko YS (2019) Organic-inorganic ion-exchangers for selective electrodeionization of diluted aqueous solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 1:18-25.
2. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu. S., Scherbakov S (2019) Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl Nanosci* 9 (5): 997-1004.
3. Dzyazko Y, Kolomyets E, Borysenko Y, Chmilenko V, Fedina I (2019) Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater. Today: Proc.* 6(2): 260-269.
4. Dzyazko Y, Zakharov V, Kolomiets E, Kudelko K (2020) Composite ion-exchanges for the recycling of liquid waste of dairy industry. *Ukrainian Chemistry Journal* 86(5): 38-52
5. Dzyazko YS, Rozhdestvenska LM, Vasilyuk SL, Kudelko KO, Belyakov VN (2017) Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res Lett* 12(1): 438. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2208-4>

DESALINATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF TECHNOGENIC AND BIOGENIC ORIGIN WITH ELECTROMEMBRANE METHOD USING POLYMER-INORGANIC ION-EXCHANGERS

E.O. Kolomiets, Yu.S. Dzyazko, I.V. Fedina

The possibility of electromembrane removal of chromate ions from low-concentrated aqueous solution and desalination of whey has been established. The composites were based on polymer ion exchange resin containing primary nanoparticles of hydrated zirconium dioxide (2 wt.%) and dendritic aggregates of the nanoparticle of hydrated tin dioxide (24 wt %).

Key words: electrodialysis, electrodeionization, polymer-inorganic composite, chromate, whey.

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПАРАМЕТРИ ПЛІВОК ОЛОВА, ЯК ЕФЕКТИВНИХ АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКАМУЛЯТОРІВ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

Досліджено вплив природи ліганду, густини струму, маси покриття плівок олова, отриманих з тартратного, цитратного, цитратно-хлоридного, цитратно-трилонатного та пірофосфатного електролітів, на їх електрохімічні характеристики в процесі циклування в літій-іонних акумуляторах (ЛІА). Природа ліганду обумовлює склад електрохімічно активних комплексів (ЕАК), механізм процесу та електрохімічні характеристики плівок олова. Найбільш стабільні заряд / розрядні характеристики притаманні плівкам олова з мінімальними масами, осадженим з пірофосфатного ($650\text{--}700\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) та цитратно-хлоридного ($500\text{--}530\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) електролітів. Осадження олова (II) з даних електролітів лімітується попередньою хімічною реакцією утворення ЕАК. Отримані плівки олова мають високу питому ємність і здатні без механічного руйнування забезпечувати високі густини заряд / розрядного струму.

Вступ

Розробка нових анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів (ЛІА) з високими значеннями питомої ємності та густини струму розряду, є актуальною задачею. Можливою альтернативою вуглецевим матеріалам є використання в ЛІА тонких електролітичних плівок олова, композитних покриттів на основі олова та сплавів олова з нікелем, кобальтом, міддю, вісмутом, сурмою [1, 2], оскільки сплавам притаманна висока питома ємність (для $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ складає $994\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$).

Науково обґрунтовані критерії вибору лігандів для комплексних, у тому числі й полілігандних, електролітів, а також умови їх сумісності з лігандами слабого поля в одній координаційній сфері полілігандного комплексу запропоновано авторами [3, 4]. При виборі лігандів необхідно керуватися основними уявленнями сучасної теорії поля лігандів, природи хімічних зв'язків, вимогами їх нетоксичності та індиферентності по відношенню до електродних процесів, які протікають при відновленні комплексів металів. Комплексні електроліти, які містять в об'ємі розчину електрохімічно неактивні комплекси (ЕНАК) олова (II) чи іншого компоненту сплаву, дають можливість цілеспрямовано впливати на склад ЕАК, механізм та перенапругу електродного процесу, а отже, на морфологію, структуру та функціональні властивості одержуваних покриттів [5, 6]. Перевагою полілігандних електролітів є також висока буферна ємність і, як наслідок, незначне підключення прикатодного шару при тривалій їх експлуатації.

Експериментальна частина

Склади досліджуваних комплексних електролітів для нанесення функціональних плівок олова, параметри електролізу, маси плівок олова, вихід олова за струмом та експериментальні методи досліджень властивостей плівок олова детально описано в роботах [7, 8].

Аналіз отриманих результатів

Нами розроблено процеси електроосадження функціональних плівок олова з тартратного (tar^{2-}), цитратного (cit^{3-}), цитратно-хлоридного ($\text{cit}^{3-}/\text{Cl}^-$), цитратно-трилонатного ($\text{cit}^{3-}/\text{edta}^{4-}$) та пірофосфатного ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) електролітів. Досліджено вплив природи ліганду, густини струму, маси покриття оловом на електрохімічні характеристики плівок олова в процесі циклування в ЛІА.

Величини струмів інтеркаляції / деінтеркаляції літію в плівки олова зменшуються в залежності від природи ліганду в послідовності: $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{tar}^{2-} > \text{cit}^{3-}/\text{Cl}^- > \text{cit}^{3-} > \text{cit}^{3-}/\text{edta}^{4-}$ – іони. Природа ліганду обумовлює склад ЕАК, механізм процесу, морфологію та електрохімічні характеристики плівок олова, зокрема величини питомої розрядної ємності та корозійної стійкості Sn-електродів як анодів ЛІА (таблиця). Ефект, що спостерігається, може бути пояснено зміною морфології та структури плівок, які отримано з комплексних електролітів, відповідно до підвищення в даному ряді стійкості комплексів олова (II), що утворюються [9]. Це у свою чергу обумовлює розміри частинок олова та щільність їх упаковки.

Найбільш стабільні заряд / розрядні характеристики (величина питомої ємності, стабільність при циклуванні в ЛІА) притаманні плівкам олова з мінімальними масами, які отримано з пірофосфатного ($650\text{--}700\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) та цитратно-хлорид-

ного (500–530 мА·год·г⁻¹) електролітів, в тому числі при розряді різними густинами струму. Втрати питомої ємності збільшуються із зростанням маси плівки олова. Більш високі питомі характеристики даних плівок олова при впровадженні та екстракції літію обумовлені механізмом їх отримання.

Процес осадження олова (II) з пірофосфатного та цитратно-хлоридного електролітів у залежності від рН розчину лімітується попередньою хімічною

реакцією дисоціації ЕНАК – протонованих $[\text{Sn}(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{P}_2\text{O}_7)]^{5-}$ (рН 4.5), непротонованих $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (рН 7.2) або полілігандних $[\text{Sn}(\text{citCl}_2)_3]^{3-}$ (рН 4-6) комплексів. Даний фактор дозволяє, крім параметрів електролізу, впливати на морфологію, структуру та функціональні властивості одержуваних плівок олова, на їх товщину, пористість і корозійну стійкість.

Таблиця. Вплив складу ЕАК та механізму їх утворення на питому ємність та стабільність плівок олова як анодів для літій-іонних акумуляторів

Електроліт	Склад комплексів		Осадження лімітується	Δm , мг см ⁻²	$Q_{\text{розряд}}$, мА·год·г ⁻¹	Втрати $Q_{\text{розряд}}$ цикл, %
	в об'ємі електроліту	ЕАК				
пірофосфатний цитратно-хлоридний цитратний тарtratний цитратно-трилонатний	$[\text{Sn}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ / $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$[\text{SnHP}_2\text{O}_7]^-$ / $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$	хімічною реакцією утворення ЕАК	0,25-0,87	470-710	0,8–1,1
	$[\text{Sn}(\text{citCl}_2)_3]^{3-}$	$[\text{Sn}(\text{cit})^-]$		0,40	500-530	0,3-0,5
	$[\text{SnHcit}] / [\text{Sn}(\text{cit})^-]$	$[\text{SnHcit}] / [\text{Sn}(\text{cit})^-]$	дифузією ЕАК	0,50	400-450	1,1-1,3
	$[\text{Sn}(\text{tar})]$	$[\text{Sn}(\text{tar})]$		0,50	440-740	2,0
	$[\text{Sn}(\text{cit})^-] / [\text{Sn}(\text{edta})^{2-}]$	$[\text{Sn}(\text{cit})^-] / [\text{Sn}(\text{edta})^{2-}]$		0,60	200-500	3,5

Висновки

Природа ліганду обумовлює склад ЕАК, механізм процесу, впливає на морфологію, структуру та електрохімічні характеристики плівок олова, зокрема на величину питомої розрядної ємності та ефективність їх циклування в ЛІА. Стабільні заряд / розрядні характеристики притаманні плівкам олова з мінімальними масами, осадженим з пірофосфатного та цитратно-хлоридного електролітів. Отримані плівки олова мають високу питому ємність, здатні без механічного руйнування забезпечувати високу густину заряд / розрядного струму та є ефективними анодними матеріалами для ЛІА.

Робота виконана в рамках Цільової програми наукових досліджень Національної академії наук України “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва”, проєкт № 7-21, 2021.

Список літератури

1. Придатко К.И., Чуриков А.В. Композитные анодные литий-аккумуляторные материалы, альтернативные углеродным // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 16–29. 2. Kamali A.R.,

Fray D.J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2011. – V. 27. – P. 14–24. 3. Орехова В.В., Андрющенко Ф.К. Исследование кинетических закономерностей электродных реакций в полилигандных электролитах // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 363–369. 4. Орехова В.В., Андрющенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Харьков: Высшая школа, 1979. 5. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes // J. Electroanal. Chem. – 2013. – V. 699. – P. 14–20. 6. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium(II) trans- and cis-diglycinate complexes // Electrochim. Acta. – 2011. – V. 56. – P. 2110–2115. 7. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Globa N.I. Effect of the nature of a ligand on electrochemical characteristic of tin films in cycling in lithium-ion batteries // Applied Electrochemistry and Corrosion Protection of Metals – 2015. V. 88. – No.3. – P. 407–412. 8. Shmatok Yu.V., Globa N.I., Nikitenko V.M., Babenkov E.A., Kublanovsky V.S. Electrochemical characteristic of tin films in cycling in lithium-ion batteries // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 10 – С. 67–77. 9. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes and supplement – London: The Chemical Society, 1964. – 754 p.; 1971. – 865 p.

THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF ELECTROCHEMICAL ACTIVE COMPLEXES ON THE FUNCTIONAL PARAMETERS OF THE TIN FILMS AS EFFECTIVE ANODE MATERIALS FOR LIBS

V.S. Kublanovsky, V.M. Nikitenko, N.I. Globa, Yu.V. Shmatok, E.A. Babenkov, O.L. Bersirova

The influence of the ligand nature, current density, and mass of tin coating on the electrochemical characteristics of tin films deposited from tartrate, citrate, citrate-chloride, citrate-trilonate and pyrophosphate electrolytes during the LIBS cyclization is investigated. The nature of the ligand determines the composition of electrochemically active complexes (EACs), the mechanism of the process and the electrochemical characteristics of tin films. The most stable charge / discharge characteristics are inherent in tin films with minimal masses deposited from pyrophosphate (650-700 mA·h·g⁻¹) and citrate-chloride (500-530 mA·h·g⁻¹) electrolytes. The mechanism of deposition of tin (II) from these electrolytes is limited by the preceding chemical reaction of formation of EACs of tin (II). The obtained tin films have a high specific capacity and are able to provide a high charge / discharge current density without mechanical failure.

Key words: electrodeposition, complex electrolytes, tin films, cycling, specific capacity, reversibility, lithium-ion battery.

РОЗВИТОК АДИТИВНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА – УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЗД-ДРУКУ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Відомо, що методами ЗД друку створюють як мікророзмірні об'єкти електроніки, так і середньо розмірні, і макромасштабні об'єкти – будівлі. Останнім часом, з'являється все більша кількість робіт, присвячених дослідженням ЗД-друку металевих об'єктів з використанням електрохімічного осадження металів. У даній роботі запропонована реалізація електрохімічного ЗД-друку безпосередньо у гальванічній комірці під шаром електроліту. Досягнута максимальна швидкість друку (електроосадження) склала близько 110 мкм/год (густина струму 9 А/дм²).

Відомо, що методами ЗД друку створюють як мікророзмірні об'єкти електроніки, так і середньо розмірні, і макромасштабні об'єкти – будівлі.

Останнім часом з'являється все більша кількість робіт, присвячених дослідженням ЗД-друку металевих об'єктів з використанням електрохімічного осадження металів. На думку авторів, на сьогоднішній день найбільш перспективним є розробка та використання альтернативних, більш дешевої та ефективної

технології адитивного виробництва – електрохімічного ЗД-друку, при якій отримані пошаровим нанесенням з високою роздільною здатністю матеріали/об'єкти мають покращені механічні, електричні та антикорозійні властивості.

У даній роботі запропонована удосконалена реалізація електрохімічного ЗД-друку безпосередньо у гальванічній комірці під шаром електроліту [1, 2], схема реалізації та загальний вигляд установки наведені на рис.1 а,б.

Рис.1. Схема реалізації (а) та загальний вигляд електрохімічного ЗД-принтера(б), робоча поверхня (в) та тильна сторона (г) надрукованого об'єкта із міді, розрахункова товщина осаду металу 200 мкм.

Електроосадження (друк) об'єкта – “шайби” здійснено в установці з використанням адаптованого ЗД-принтера Trevo 1.1.3.

Діаметр траєкторії руху робочого електрода (анода) складав 50 мм. Внутрішній діаметр діелектричного капіляра, в якому розташовувався анод складав 4 мм. Крок між шарами при програмуванні принтера склав 0,5 мкм. Швидкість руху робочого електрода склала один шар за 5 с. Розрахункова густина струму, виходячи із площі об'єкта склала близько 9 А/дм². Швидкість друку (електроосадження) склала близько 110 мкм/год. У якості робочого використаний сульфатний електроліт міднення з вмістом г/дм³: CuSO₄·5H₂O 150...250; H₂SO₄ 10...50.

Як видно з рис.1 б, в, електроосадження металу дійсно відбувається лише в зоні безпосередньо під робочим електродом. Стінки пластмасового капіляра, у якому знаходиться анод, умовно кажучи,

фокусують електричне поле у відповідному місці під робочим електродом. Це і забезпечує сфокусоване електроосадження металу або електрохімічний друк.

В ході проведених досліджень було встановлено наступне. З метою підвищення прецизійності (точності друку) необхідно: оптимізувати геометричні параметри друку, особливо відстань між краєм діелектричного капіляра та поверхнею, що друкується; удосконалити склад електроліту – з метою забезпечення точності друку необхідно досягти умов мінімальної розсіювальної здатності, крім цього необхідно підібрати добавки, які б з одного боку пригнічували ріст дендритів, з іншого не сприяли б підвищенню розсіювальної здатності електроліту.

Список літератури

1. A.M. Brant, et al., *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137, 2015, 011018 – 011027.
2. M.M. Sundaram, et al., *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137, 2015, 021006 – 021015.

DEVELOPMENT OF ADDITIVE TECHNOLOGY - IMPROVEMENT OF ELECTROCHEMICAL 3D PRINTING SYSTEM

G.S. Vasiliev, D.Yu. Ushchapovskiy, V.I. Vorobyova, T.I. Motronyuk, O.V. Linyucheva

It is known that in recent times 3D printing is becoming increasingly used in industry. In particular, there is an increasing number of works devoted to the study of 3D printing of metal objects using electrochemical deposition of metals. This paper proposes the implementation of electrochemical 3D printing directly in the galvanic cell under the electrolyte layer. The achieved maximum printing speed (electrodeposition) was about 110 $\mu\text{m} / \text{h}$ (current density 9 A/ dm^2).

Key words: electrochemical 3D printing, metallic copper, electrodeposition, sulfate electrolyte.

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ТА ЕЛЕКТРОДУ НА ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРКОВІСНИХ КАТОДІВ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

Визначено вплив концентрації сіль-сольватних електролітів, що містять біс(трифторметан)сульфонімід літію $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ у диметиліовому ефірі тетраетиленгліколю (TEGDME), та 1 М розчину $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в суміші TEGDME:DOL (1,3 діоксолан) на питомі та циклічні характеристики електродів на основі елементарної сірки в літій-іонних акумуляторах. Встановлено залежність між концентрацією сіль-сольвату та здатністю сірчанних електродів до оборотного циклування. Досліджено вплив морфологічних та структурних характеристик добавки діоксиду титану (TiO_2) на питомі характеристики сірковмісних електродів.

Сірка (S) є найбільш енергоємним катодним матеріалом для літій-іонних батарей. Теоретична питома ємність S складає 1672 мАгод/г за напруги розряду 2,4-2,0 В. Практичне застосування сірки обмежується значними втратами ємності при тривалому циклуванні. Це зумовлено утворенням в якості продуктів розряду-заряду полісульфідів літію Li_xS_y , розчинність яких залежить від складу електроліту. Зменшенню втрати ємності S-електроду сприяє оптимізація його складу за рахунок добавок, здатних утримувати розчинні Li_xS_y в структурі електроду. До таких добавок відносяться вуглецеві сполуки, оксиди та сульфідні перехідних металів [1].

У роботі наведені результати дослідження систем Li-S в сіль-сольватних електролітах TEGDME- $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ та 1 М розчині $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ - TEGDME:DOL. Дослідження проведені методом гальваностатичного циклування в електрохімічних комірках CR2016 з використанням устаткування Neware Battery System. У комітках використовували анод із металічного Li, 2 шари сепаратору (целюзно-паперового та поліпропіленового) та катод, що містив 50% сірки.

Дослідження комірок Li-S з використанням сіль-сольватних електролітів показало, що питома ємність S залежить від складу сіль-сольвату і за концентрацій $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0,25, 0,33 та 0,4 м.ч. становить 1030, 836 та 720 мАгод/г відповідно. З іншої сторони, збільшення концентрації електроліту сприяє значному покращенню циклічних характеристик. Встановлено, що оптимальним з цієї точки зору є електроліт 0,4 м.ч. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ – TEGDME. Максимальне зменшення питомої ємності (~22 %) відбувається на перших 3-4 циклах. При подальшому циклуванні (протягом 35 циклів)

питома ємність зменшувалась на ~0,3 % за цикл. При зберіганні комірок протягом 576 год в зарядженому стані за температури 30 °С втрата ємності складала ~38%, але ємність відновлювалася більш ніж на 90% на наступних 3-4 циклах. Отримані результати показали ефективність використання сіль-сольватних електролітів для підвищення стабільності питомої ємності сірчанних електродів як за середніх, так і підвищених температур.

Ефективним методом збільшення стабільності ємності Li-S комірок є використання в складі електроду добавок у вигляді діоксиду титану (TiO_2). При цьому літературні джерела надають різні дані відносно впливу структурних та морфологічних властивостей TiO_2 на питому ємність S та її стабільність при циклуванні. У нашій роботі досліджено вплив поверхневих та структурних характеристик TiO_2 на питомі характеристики S-електроду, отримані в електролітах 0,4 м.ч. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ TEGDME та 1М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ TEGDME:DOL. Встановлено, що ефективність добавки TiO_2 визначається її структурними та поверхневими характеристиками. На прикладі TiO_2 зі структурою рутилу показано, що збільшення питомої поверхні з 81 м²/г до 204 м²/г призводить до зменшення питомої ємності на ~21% як в сіль-сольваті, так і в 1М розчині електроліту (від 765 до 600 мАгод/г в 1М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ TEGDME:DOL і від 613 до 479 в 0,4 м.ч. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ TEGDME). Подано обговорення впливу TiO_2 на стабільність питомої ємності.

Список літератури:

I. J. Balach, J. Linnemann, T. Jaumann, L. Giebeler // J. Mater. Chem. A 6 (2018) 23127–23168.

EFFECT OF ELECTROLYTE AND ELECTRODE COMPOSITIONS ON SPECIFIC CHARACTERISTICS OF SULFUR-CONTAINING CATHODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

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

The effect of salt-solvate electrolytes containing lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) in tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) and 1 M solution of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ in a mixture of TEGDME:DOL (1,3 dioxolane) on the characteristics of electrodes based on elemental sulfur in lithium-ion batteries is determined. The relationship between the concentration of salt-solvate and the ability of sulfur electrodes to reversible cycling has been established. The influence of morphological and structural characteristics of titanium dioxide (TiO_2) on the specific characteristics of sulfur-containing electrodes has been studied.

Key words: sulfur electrode, salt-solvate electrolyte, titanium dioxide, specific electrochemical characteristics.

ПЕРСПЕКТИВНІ ГІДРОЛІТИЧНІ МЕТОДИ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Проведені дослідження закономірностей гідролізу алюмінію, легованого легкоплавкими та електропозитивними металами, порошоків алюмінію, механохімічно активованих легкоплавкими металами та графітом, а також борогідриду натрію в його лужному розчині за присутності нанодисперсних платинових каталізаторів. На основі отриманих результатів рекомендовані гідролітичні методи генерування водню для живлення паливних комірок різного призначення.

Вступ. Протягом останніх десятиліть значно зріс попит на паливні комірки різноманітного призначення, в яких в результаті анодного окиснення водню та відповідного катодного процесу генерується електричний струм. Поєднання паливних комірок та їхніх батарей з генераторами або накопичувачами водню дає можливість створювати автономні джерела струму для живлення портативних та мобільних електронних та електричних пристроїв та апаратів [1].

Серед відомих методів отримання водню для живлення паливних комірок на особливу увагу заслуговує гідроліз, так званих, енергоакуючих речовин (ЕАР) [2], серед яких найбільш ефективними є бінарні та комплексні гідриди металів (MgH_2 , $NaBH_4$, $LiBH_4$ та інші) і легкі метали (Al, Mg та інші) або їхні сплави. Отримання водню з води з використанням ЕАР можна здійснювати безпосередньо у місці його використання, що дає можливість уникнути значних проблем, пов'язаних з накопиченням, зберіганням і транспортуванням водню.

Ряд очевидних переваг для використання в якості ЕАР має алюміній, однак його необхідно активувати, щоб порушити цілісність захисної оксидної плівки. Відомі механічні, механохімічні та хімічні методи активації алюмінію.

Одним з найбільш продуктивних гідролітичних методів генерування чистого водню є гідроліз борогідриду натрію. В лужних розчинах взаємодія $NaBH_4$ з водою практично не протікає, що дозволяє зберігати такі розчини тривалий час. Однак при застосуванні понад 300 гомогенних та гетерогенних каталізаторів борогідрид натрію взаємодіє з водою при кімнатній температурі. Найбільш активними каталізаторами по відношенню до даної реакції є родій, рутеній та платина.

У виконаних нами дослідженнях встановлені закономірності гідролізу алюмінію, легованого легкоплавкими та електропозитивними металами, порошоків алюмінію, механохімічно активованих легкоплавкими металами та графітом, а також борогідриду натрію в його лужному розчині за присутності нанодисперсних платинових каталізаторів.

Експериментальна частина. Сплави алюмінію з добавками активуючих металів

(евтектики Ga-In-Sn, Bi, Sb, Zn) готували в шахтній електропечі в атмосфері аргону при механічному перемішуванні. Закономірності виділення водню під час взаємодії одержаних сплавів з водою дослідили шляхом періодичного вимірювання об'єму водню, що утворювався, за допомогою волюмометричної установки, яка складалася з термостатованого реактора з дистильованою водою, евідометра та з'єднувальної трубки. Одержані значення об'єму виділеного водню перераховували на нормальні умови.

Механохімічну активацію алюмінієвих порошоків ПА-4 (розмір зерен ≤ 100 мкм) та АСД-1 (розмір зерен < 30 мкм) евтектичним сплавом Ga-In-Sn та графітом здійснювали у міксерному кульовому млині SPEX SamplePrep 8000D[®] в атмосфері аргону протягом 1, 2 або 4 годин. Отримані порошки спресували в таблетки ($P = 4$ МПа, $\varnothing = 1$ см, $m = 0.2$ або 0.3 г). Для контролювання об'єму водню, що виділявся під час гідролізу алюмінію, що входив до складу таких таблеток, застосували волюмометричну установку, основними елементами якої були термостатований реактор з дистильованою водою та флоуметр SmartTrak[®] M100L.

Гідроліз $NaBH_4$ проводили в проточних реакторах, які містили синтезовані нанодисперсні платинові каталізатори, іммобілізовані на поверхні вуглецевої тканини або кордієриту стільникової структури, поверхнево модифікованого шаром вторинного носія (Al_2O_3). Потік розчину $NaBH_4$ через реактори створювали за допомогою перистальтичного насоса. Для контролю об'єму водню, що виділявся, застосовували волюмометричну установку таку ж, як при гідролізі алюмінієвих сплавів.

Аналіз отриманих результатів. Сплави алюмінію, які містили 3-10 мас.% евтектичного сплаву Ga-In-Sn (67/22/11 мас.%, $t_{пл} = 10.7 \pm 0.3^\circ C$), вступали в реакцію гідролізу уже при температурі $25^\circ C$. Збільшення масової частки евтектики Ga-In-Sn в алюмінієвому сплаві з 3 до 10 % привело до значного прискорення гідролізу алюмінію. Протягом перших хвилин реакції відбувалося активне розтріскування і подрібнення сплавів, після чого гідроліз алюмінію протікав практично до кінця, причому тим швидше, чим більшим був вміст

евтектики в досліджуваному сплаві. Метали активуючої евтектики в реакцію гідролізу не вступали [3].

Введення в сплав алюмінію з евтектикою Ga-In-Sn (5 мас.%) добавки Bi або Sb (3 мас.%) по різному вплинуло на протікання гідролізу алюмінію. За присутності у сплаві вісмуту швидкість гідролізу значно знижувалась, тоді як присутність сурми несуттєво вплинула на його протікання, хоча стандартні електродні потенціали вісмуту і сурми мають близькі значення. Очевидно, електрохімічні властивості даних добавок не визначають їхній вплив на закономірності взаємодії алюмінію з водою. Однак, при гідролізі алюмінію, що входив до складу його сплаву з евтектикою Ga-In-Sn та вісмутом, в діапазоні температур 25-55°C накопичення водню відбувалося з практично постійною швидкістю протягом тривалого проміжку часу, що важливо для стабільного живлення воднем паливних комірок. Підвищення температури від 25 до 70°C привело до значного зростання швидкості гідролізу усіх досліджених сплавів [4].

При використанні цинку (3 мас.%) в якості додаткової добавки до сплаву алюмінію з евтектикою Ga-In-Sn (5 мас.%) швидкість виділення водню з води значно зростала, особливо при невисоких температурах гідролізу (25 та 40 °C) [5].

Кінетичні дослідження гідролізу алюмінію у складі таблеток, спресованих з його порошків, механохімічно активованих евтектичним сплавом Ga-In-Sn (5 мас.%) та графітом (1-3 мас.%) показали, що використання графіту привело до зростання швидкості гідролізу більше, ніж на порядок, і він легко протікав уже при температурах $\geq 5^\circ\text{C}$. При цьому швидкість генерування водню і його вихід значно зростали при збільшенні вмісту графіту в таблетках і тривалості механохімічної обробки порошків, а також при зменшенні розміру зерен алюмінієвих порошків і підвищенні температури гідролізу [6].

Гідроліз NaBH_4 у його 10 % лужному (5 % NaOH) розчині проводили в пласкому проточному реакторі, який містив вуглецеву тканину з іммобілізованим на її поверхні нанодисперсним платиновим каталізатором. Встановили, що середня швидкість виділення водню пропорційно зростала при збільшенні швидкості протікання розчину NaBH_4 і досягала значень, достатніх для живлення батареї паливних комірок потужністю 30 Вт. Однак при зростанні швидкості протікання розчину борогідриду натрію знижувалась ступінь його конверсії із-за зменшення тривалості контакту

розчину з каталізатором [7].

Обнадійливі результати отримані при використанні в якості каталізатора гідролізу NaBH_4 нанодисперсної платини, іммобілізованої на синтетичному кордієриті (загальна формула $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) стільникової структури поверхнево модифікованому шаром Al_2O_3 . Такий каталізатор забезпечує високу і стабільну швидкість генерування водню при помірному розігріванні розчину.

Висновки. Виконані дослідження показали, що гідролітичні методи генерування водню з використанням активованого алюмінію та борогідриду натрію здатні забезпечувати воднем автономні паливні комірки та їхні батареї, що дає можливість створювати портативні джерела електричного струму. Враховуючи особливості гідролізу ЕАР на основі алюмінію та NaBH_4 , можна рекомендувати використання активованого алюмінію в генераторах водню у вигляді одноразових картриджів, наприклад, при зарядці акумуляторів мобільних електронних пристроїв, тоді як гідроліз NaBH_4 може застосовуватись для генерування водню при тривалій роботі паливних комірок. Дозування таблеток із спресованих активованих алюмінієвих порошків також може забезпечити тривалу роботу автономних джерел струму на основі паливних комірок і генератора водню гідролізного типу.

Список літератури

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. думка, 2006. – 775 с.
2. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. – К.: Наук. думка, 1980. – 240 с.
3. Манілевич Ф.Д., Козін Л.Х., Данильцев Б.І. та ін. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом галію, індію та олова // Укр. хім. журн. – 2017. – Т. 83, № 7. – С. 51-59.
4. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I. et al. Studies of the hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony // Materials Science. – 2020. – V. 55, No 4. – P. 536-547.
5. Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Куций А.В. та ін. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 2. – С. 63-77.
6. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Kutsyi A.V. et al. Studies of mechanochemically activated aluminum powders for hydrogen generation from water // Powder Metallurgy. – 2021. – No. 5/6 – (in press).
7. Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К. та ін. Закономірності гідролізу борогідриду натрію в проточному реакторі з платиновим каталізатором // V Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». Мат-ли конф. – Житомир: Вид.: О.О. Євенок, 2021. – С. 171-172.

PROMISING HYDROLYTIC METHODS OF HYDROGEN GENERATION FOR FEEDING FUEL CELLS

F.D. Manilevich, Yu.K. Pirskey, A.V. Kutsyi

The regularities of hydrolysis of aluminum doped with low-melting and electropositive metals, aluminum powders, mechanochemically activated by low-melting metals and graphite, as well as of sodium borohydride in its alkaline solution in the presence of nanodisperse platinum catalysts have been studied. Based on the obtained results, hydrolytic methods of hydrogen generation for feeding fuel cells of various purposes are recommended.

Key words: hydrogen generation, energy-storing substances, activated aluminum, sodium borohydride, hydrolysis, hydrogen generators, fuel cells, autonomous portable power sources.

ЕЛЕКТРОАКТИВНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК*Львівський національний університет імені Івана Франка*

Встановлено умови електрохімічного осадження електроактивних плівок гетероциклічних полімерів – полі-2-амінотіазолу (ПАТ), полі-3,4-етилендіокситіофену (ПЕДОТ), полііндолу (ПІ) на металічних та напівпровідникових електродах. Електрохімічний синтез проводили в умовах циклічної розгортки потенціалу на платині або прозорих SnO₂ та ITO електродах. Проведено СЕМ і ТЕМ аналіз отриманих шарів, вивчено особливостей перенесення заряду, їхні оптичні та електрохромні властивості.

Вступ

З розвитком сучасних галузей науки і техніки, зокрема органічної електроніки, сенсорики, особливої актуальності набувають дослідження, пов'язані з отриманням тонких полімерних шарів з різноманітними функціями – електропровідністю, сенсорною чутливістю, здатністю до перетворення енергії, поглинання чи випромінювання світла в певному оптичному діапазоні [1]. Перспективні матеріали функціональних плівок – кон'юговані полімери з власною електронною провідністю [2], важливими представниками яких є гетероциклічні полімери, які містять у структурі кільця атоми нітрогену, кисню, сірки, проте на даний час досліджені недостатньо.

Метою роботи було встановлення умов електрохімічного осадження електроактивних плівок полі-2-амінотіазолу (ПАТ), полі-3,4-етилендіокситіофену (ПЕДОТ), полііндолу (ПІ) на металічних та напівпровідникових електродах, вивчення їхньої структури, особливостей перенесення заряду, оптичних і електрохромних властивостей.

Експериментальна частина

Полімерні плівки отримували методом електрохімічного синтезу з допомогою потенціостата MTechPGP-550M в умовах циклічної розгортки потенціалу на платині або прозорих SnO₂ та ITO електродах при скануванні потенціалу в інтервалі $E = 0 \dots 1,5$ В упродовж 10-20 циклів за $T = 293$ К. Морфологію зразків досліджували методами СЕМ (Tescan Vega 3 LMU виробництва Tescan Brno s.r.o) та ТЕМ (JEM-200A фірми "JEOL"). Спектральні вимірювання проводили на фотоколориметрі КФК-3 в діапазоні довжин хвиль 310–990 нм.

Аналіз отриманих результатів

Встановлено, що електроокиснення індолу на SnO₂ в органічному середовищі на фоні 0,05 М ТБАП в ацетонітрилі відбувається при потенціалах $E > 0,75$ В (відносно Pt) і супроводжується утворенням світло-зеленої полімерної плівки. При скануванні потенціалу в діапазоні $E = -0,2 \dots 1,2$ В спостерігається поява максимумів окиснення при $E = 0,65$ В та відновлення при $E = 0,15$ В, інтенсивність яких зростає (рис. 1), що свідчить про утворення електроактивного шару полііндолу. На платині спостерігаються подібні

закономірності. У спектрах оптичного поглинання плівки ПІ (рис. 2) виявлено смуги з максимумами при $\lambda_1 = 390$ нм, $\lambda_2 = 500$ нм і $\lambda_3 = 860$ нм, які відповідають електронним переходам в спряжених полімерних системах [3, 4].

Рис. 1. ЦВА, отримані в процесі електрохімічної полімеризації 0,1 М розчину індолу на фоні 0,05 М ТБАП в ацетонітрилі на SnO₂. $v = 20$ мВ/с

Рис. 2. Оптичний спектр поглинання плівки полііндолу на поверхні SnO₂, отриманої упродовж 10 циклів розгортки потенціалу

Табл. 1. Потенціали окиснення 2-амінотіазолу за різних реакційних умов

Матеріал електроду	Розчинник	Електроліт	Потенціал окиснення, В (х.с.е)	Струм піку, mA/cm^2
SnO_2	Ацетонітрил	0,1 М LiClO_4	2,0	0,34
SnO_2	Вода	0,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,0	0,54
Pt	Вода	0,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,8	0,27
Pt	Вода	0,5 М H_2SO_4	1,2	0,85

Встановлено умови анодного синтезу, які забезпечують формування плівки поліамінотіазолу на платинових та станат-оксидних електродах в органічних і водних розчинниках (рис.3, табл. 1).

Дослідження за допомогою ІЧ та електронної спектроскопії показують, що синтезований на поверхні електрода полімер містить фрагменти π -кон'югованих зв'язків, що забезпечують оптичне поглинання у видимій області та електрохімічну активність плівки. Розраховані згідно моделі напівбезмежної дифузії ефективні значення коефіцієнтів дифузії заряду $D_{\text{ef}} = (1,37...2,03) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ підтверджують високу швидкість електронного переносу через плівку ПАТ в різних електролітах.

Рис. 3. ЦВА, отримані в процесі електрохімічної полімеризації з 0,1 М водного розчину 2-АТ за наявності 0,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ на платині

Тонкі плівки полі-3,4-етилendioкситіофену, завдяки оптоелектронним перевагам та стабільності, розглядають як сприятливу основу для розробки високоефективних електрохромних матеріалів [1, 3]. На ЦВА електрохімічної полімеризації ЕДОТ простежується зростання анодного

струму під час першого циклу розгортки потенціалу при $E > 1,15 \text{ В}$, що зумовлено початком електроокиснення мономеру з піком при $E_{\text{ox}} = 1,25-1,3 \text{ В}$. У наступних циклах розгортки потенціалу піковий струм зменшується, тоді як анодний і катодний струми в діапазоні потенціалів від -0,3 до +0,5 В зростають, що є свідченням росту полімерної плівки. Розраховано параметри перенесення заряду в електрохромних плівках ПЕДОТ та доведено покращення їхньої швидкодії внаслідок легування графен оксидом. Описано зв'язок потенціалу електрода та оптичної густини функціональних плівок при різній довжині хвилі видимого світла. Модифікація ПЕДОТ графен оксидом, за даними електронної мікроскопії, приводить до збільшення розміру структурних елементів від 80 до 200 нм і значно покращує (у 10 разів) сенсорні властивості плівок до дії нітроген (IV) оксиду.

Висновки

Проведені дослідження показали, що електросинтез гетероциклічних полімерів на платині або прозорих SnO_2 та ІТО електродах дає змогу отримати електроактивні полімерні шари з електрохромними та сенсорними властивостями, які можуть бути використані в органічній електроніці.

Список літератури

1. Nynaru V., Short review on conductive polymer composites as functional materials / V. Nynaru, E. Jayamani, M. Srinivasulu, E. C. W. Han, M. K. B. Bakri // Key Eng. Mater. – 2019. – Vol. 796. – P. 17–21.
2. Inzelt G. Conducting polymers, a new era in electrochemistry // G. Inzelt. – Springer, 2012. – 309 p.
3. Aksimentyeva O. I., Chapters 3-6 / O. I. Aksimentyeva, Yu. Yu. Horbenko, O. I. Konopelnik et al., eds.: O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. – Toronto: Apple Academic Press, 2017. – 571 p. – ISBN: 978-1-771883-42-9.
4. Kirova N. Electronic interactions and excitons in conducting polymers / N. Kirova, S. Brazovskii // Curr. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 4, № 5. – P. 473–478

ELECTROACTIVE POLYMERS BASED ON HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Yu.Yu. Horbenko, O.I. Aksimentyeva, L.V. Dubenska, H.A. Pryshliak

Conditions for electrochemical deposition of electroactive films of heterocyclic polymers - poly-2-aminothiazole, poly-3,4-ethylenedioxythiophene, polyindole on metal and semiconductor electrodes were established. Electrochemical synthesis was performed under conditions of cyclic potential scanning on platinum or transparent SnO_2 and ITO electrodes. SEM and TEM analysis of the obtained layers was carried out, the peculiarities of charge transfer, their optical and electrochromic properties were studied.

Key words: cyclic voltammetry, optical absorption spectra, poly-2-aminothiazole, poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT), polyindole.

КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МОНОФЕРМЕНТНИЙ БІОСЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АРГІНІНУ

Інститут молекулярної біології та генетики НАН України

В роботі розроблено новий кондуктометричний аргінін-чутливий біосенсор на основі аргініндеїмінази. Розглянуто вплив різних параметрів розчину (іонної сили, буферної ємності, рН, концентрації білка) на функціонування біосенсора. Досліджено стабільність роботи та зберігання запропонованого біосенсора. Вивчено селективність біосенсора та проаналізовано його основні аналітичні характеристики (мінімальна границя визначення, час відгуку та аналізу в цілому, лінійний та динамічний діапазон роботи біосенсора, чутливість сенсора до аргініну, шум та дрейф сигналу, похибка вимірювання, тощо). Біосенсор виявився перспективним для кількісного визначення аргініну в біологічних зразках.

Амінокислота L-аргінін є умовно незамінною, а також найбільш основною серед протеїногенних амінокислот. Вона включена в ряд важливих фізіологічних процесів: поділ клітин, синтез білків, імунні реакції тощо. Опосередковано аргінін може приймати участь в судинному гомеостазі. Тому коли кількість аргініну та його похідних в метаболічних шляхах знижується можуть виникнути серйозні проблеми з функціонуванням організму.

L-аргінін є маркером низки захворювань: серцево-судинних захворювань, захворювань периферичних судин, еректильної дисфункції, атеросклерозу, стенокардії, мігрені (внаслідок того, що NO, який є похідним аргініну, входить до складу природних метаболічних шляхів, які запобігають цим захворюванням, тому за нестачі аргініну є більш ймовірним їх розвиток)[2].

Сучасні методи кількісного визначення аргініну (спектрофотометричний, флуориметричний, хроматографічний, полярографічний, тощо) є досить складними у виконанні, коштовними та потребують складної попередньої підготовки проби, часто ці методи є недостатньо селективними і можуть реагувати на не цільові заряджені молекули, які можуть бути присутніми в дослідних зразках[1].

Окрім традиційних методів визначення аргініну, відомо про розробку біосенсорів для кількісного аналізу аргініну. Переважна більшість подібних біосенсорних систем є амперометричними: біосенсор на основі оксидази L- чи D-амінокислот або декарбоксилази аргініну, проте на сьогодні ці сенсори не відрізняються достатньою селективністю для використання їх з метою визначення аргініну в реальних зразках.

Кондуктометричний та потенціометричний методи використовують здебільшого двоферментну систему на основі аргінази/уреази, проте вона є менш чутливою внаслідок використання кількох ферментів. Також за допомогою біосенсора на основі двох ферментів не можна вимірювати кількість аргініну в зразках, що містять сечовину (кров, сеча тощо).

Саме тому створення біосенсора для селективного визначення аргініну на основі ферменту аргініндеїмінази є досить перспективним, адже він буде дешевшим в порівнянні з його

попередниками та не матиме тих проблем, які притаманні відомим розробкам.

Для роботи були обрані кондуктометричні перетворювачі, що мають в своїй основі дві пари платинових гребінчастих електродів. На одну пару електродів перетворювача було нанесено ферментну мембрану на основі аргініндеїмінази. На іншу пару електродів наносили референтну мембрану на основі бичачого сироваткового альбуміну. Для найкращої роботи диференційного режиму, концентрація білку в обох мембранах була однаковою. Імобілізацію ферменту проводили в насичених парах глутарового альдегіду.

В ході роботи досліджено вплив іонної сили (залежність від концентрації вільних йонів у розчині), буферної ємності (залежність від концентрації буферного розчину), концентрації білка (залежність від концентрації білка (в експериментах використано нейтральний білок - бичачий сироватковий альбумін) у розчині) та рН (на 3 різних типах буферів: калій-фосфатному, Polimix та HEPES буферах) розчину на функціонування біосенсора на основі аргініндеїмінази.

В роботі було проведено аналіз стабільності функціонування біосенсора. Досліджено стабільність аргінін-чутливого біосенсора при зберіганні в різних умовах (як змінюється активність іммобілізованого ферменту при зберіганні в сухому та вологому стані при $t = +4^{\circ}\text{C}$, $+25^{\circ}\text{C}$ та -4°C). Проаналізовано операційну стабільність розробленого біосенсора впродовж 2 тижнів. Досліджено відтворюваність сигналу біосенсора протягом безперервної роботи впродовж одного робочого дня.

В рамках розробки даного біосенсора, було визначено його основні аналітичні характеристики, такі як мінімальна границя визначення, час відгуку та аналізу в цілому, лінійний та динамічний діапазон роботи біосенсора, чутливість сенсора до аргініну, шум та дрейф сигналу, похибка вимірювання, тощо.

Для подальшого застосування запропонованого біосенсора при роботі з реальними зразками, було

перевірено його селективність (безпосередньо кондуктометричних датчиків без біологічних мембран, датчиків з нанесеними інертними білковими мембранами та біосенсорів з іммобілізованою ферментною мембраною) відносно можливих інтерферентів (реакція біосенсора на низку амінокислот, що можуть бути присутні в реальних біологічних зразках, у порівнянні з сигналом біосенсора на цільову речовину - аргінін).

Отримані в рамках розробки аргінін-чутливого моноферментного біосенсора результати свідчать про перспективність подальшого застосування запропонованого біосенсора для аналізу

концентрації аргініну в реальних біологічних зразках.

Робота виконана за рахунок коштів гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих учених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки у 2021 р.

Список літератури:

1. Дзядевич С.В. Кондуктометричні ферментні біосенсиори: теорія, технологія, застосування // Біополімери і клітина. — 2005. — Т.21. — №2 — С. 91-106.
2. Соколова Л.К, Пушкарьов В.М, Тронько М.Д. L-аргінін у нормі та патології//Endokrynologia. — 2019. — Т.24. - №4 — С.373-385.

CONDUCTOMETRIC MONOENZYME BIOSENSOR ARGININE DETERMINATION

K.O. Berketa, O.Ya. Sayapina, O.O. Soldatkin

A new conductometric arginine-sensitive biosensor based on arginine deiminase has been developed. The influence of different parameters of the solution (ionic strength, buffer capacity, pH, protein concentration on the functioning of the biosensor) has been considered. The stability of operation and storage of the proposed biosensor is investigated.

The selectivity of the arginine biosensor in relation to other possible interfering substances has been studied. The main analytical characteristics of the developed biosensor has been analyzed (minimum limit of detection, response and analysis time in general, linear and dynamic range of biosensor operation, sensor sensitivity to arginine, noise and signal drift, measurement error, etc.). The biosensor can be successfully used to quantify arginine in biological samples.

Key words: arginine, condumetry, biosensor, monoenzyme system, arginine deiminase.

КОБАЛЬТ-АЗОТ-ВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ, ЩО ОДЕРЖАНІ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ГЛИБОКО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Показана можливість використання глибоко евтектичного розчинника на основі 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду та гідратованого нітрату Со (II), як джерела азоту та кобальту, для створення високоефективних карбонізованих Со-N-C електрокаталізаторів процесу відновлення кисню. Встановлено, що у лужному електроліті отримані каталізatori за своїми характеристиками (потенціал початку відновлення кисню 0,97-0,99 В відн. RHE; потенціал напівхвилі 0,886-0,894 В відн. RHE) майже не поступаються Pt/C каталізатору.

Електрокаталізatori на основі платини є найбільш ефективними для ряду електрохімічних процесів, зокрема в реакції відновлення кисню (РВК), яка є струмоутворюючою в низькотемпературних паливних елементах та метал-повітряних джерелах струму. Однак висока вартість таких каталізаторів, їхня нестійкість щодо домішок СО та метанолу, а також обмеженість ресурсів Pt є однією з перепон для широкої комерціалізації зазначених пристроїв. Саме тому відмова від платини та інших благородних металів є актуальним завданням при створенні нових високопродуктивних та стабільних електрокаталізаторів РВК.

На сьогодні метал-азот-вуглецеві каталізatori РВК (Со-N-C, Fe-N-C), яким поряд з низькою вартістю притаманна досить висока активність та стабільність в умовах експлуатації, оцінюються як перспективна заміна Pt [1-4]. Такі каталізatori зазвичай отримують шляхом прямої карбонізації попередників, що містять N-вмісні органічні сполуки або полімери з солями Со або Fe; Со- або Fe-вмісні координаційні полімери з азотвмісними лігандами тощо. При цьому природа використаного попередника може суттєво впливати на функціональні характеристики отриманих на їхній основі каталізаторів у РВК. Серед інших, іонні рідини (ІЛ) – солі N-вінілімідазолію, 1-етил- (1-бутил)-3-метилімідазолію тощо – активно використовуються як джерело азоту та вуглецю для створення Со-N-C та Fe-N-C електрокаталізаторів [6-10]. У той же час відомі Со-N-C каталізatori, отримані з використанням ІЛ, характеризуються або недостатньо високою активністю у РВК (потенціал напівхвилі, $E_{1/2} \sim 0,80-0,82$ В відн. RHE в лужному електроліті), або способи їх отримання є складними та багатостадійними [6, 7].

У роботі вперше показано можливість підвищення ефективності Со-N-C електрокаталізаторів у РВК за рахунок використання при їх одержанні глибоко евтектичного розчинника (DES) на основі хлориду 1-бутил-3-метилімідазолію ([Bmim]Cl) та гідратованого $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ замість суміші ІЛ та солі Со(II). Перевагами використання DES як прекурсорів є високий вміст у них кобальту та азоту,

а також здатність забезпечувати рівномірний розподіл атомів Со і N в електрокаталізаторі, враховуючи структуру DES.

При синтезі Со-N-C каталізаторів проводили швидке перемішування [Bmim]Cl та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отримуючи DES, який додавали до дисперсії сажі Vulcan XC72R в етанолі при механічному перемішуванні. За 10 год проводили видалення спирту, сухий залишок піддавали високотемпературній обробці (800°C) в потоці аргону, продукт карбонізації обробляли гарячим розчином $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, промивали на фільтрі водою та висувували на повітрі. Таким чином було одержано композити Со-N-C(1) та Со-N-C(2), за масового співвідношення DES:сажа у попереднику 9,6:1 та 6,1:1, відповідно. Склад та будову отриманих матеріалів було досліджено методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), рентгенофазового аналізу (РФА), рентгенівської фотоелектронної та Раманівської спектроскопії. Для оцінки активності Со-N-C каталізаторів у РВК використовували циклічну вольтамперометрію та метод дискового електроду з кільцем, що обертається (RRDE).

При дослідженні отриманих гібридних матеріалів методом СЕМ було встановлено, що вони є нанорозмірними (з латеральним розміром складаючих їх псевдосферичних частинок переважно $\sim 30-70$ нм), а також характеризуються досить пористою морфологією. Згідно проведеному EDX-мапуванню поверхні каталізаторів розподіл у них елементів (Со, N, C) є рівномірним. На підставі даних EDX також встановлено більший вміст кобальту та азоту та менший – вуглецю у Со-N-C(1), порівняно з Со-N-C(2), що узгоджується з різним співвідношенням DES:сажа у відповідних попередниках. Відсутність будь-яких кристалічних Со-вмісних частинок у складі каталізаторів було встановлено методом РФА. Це може бути обумовлено аморфним станом Со-вмісної фази у складі отриманих матеріалів, припускаючи роль кобальту лише як допанту.

За допомогою методу циклічної вольтамперометрії встановлена здатність отриманих

наноккомпозитів виступати каталізаторами РВК в електролітах з різним рН. При цьому активність у лужному електроліті для них є суттєво вищою, ніж у кислоті. Зокрема, Co-N-C(1) характеризується потенціалом початку РВК (E_{onset}) $\sim 0,82$ В (відн. RHE) у 0,5 М H_2SO_4 та $\sim 0,99$ В у 1,0 М NaOH. На основі результатів, отриманих методом RRDE, були розраховані основні параметри перебігу РВК у лужному електроліті на отриманих матеріалах, а також на Pt/C для порівняння (Таблиця). Суттєвою перевагою отриманих Co-N-C каталізаторів є їхні високі значення $E_{1/2}$, що є одним із основних критеріїв активності у РВК.

Розраховані на основі результатів RRDE значення $E_{1/2}$ для Co-N-C(1) та Co-N-C(2) не поступаються або перевищують такі для найкращих відомих неплатинових каталізаторів усіх типів, за умови їхнього функціонування у лужному електроліті. Деякі відмінності в параметрах перебігу РВК на одержаних каталізаторах (Таблиця),

очевидно, спричинені різницею в їх електронній структурі (зокрема, абсолютним та відносним вмістом піридинового та четвертинного азоту), вмістом Co та N, а також ступенем графітизації, що обумовлено різним співвідношенням DES:сажа у відповідних прекурсорах.

Таким чином, показано, що використання Совмісних DES є ефективним для створення Co-N-C електрокаталізаторів РВК, які здатні функціонувати в лужних та кислих електролітах. Встановлено, що у 1,0 М NaOH отримані Co-N-C електрокаталізатори за своєю активністю у РВК (E_{onset} , $E_{1/2}$) майже не поступаються каталізатору Pt/C.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України «Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення» (проект №19).

Табл. Параметри перебігу РВК у 1,0 М NaOH на Co-N-C та Pt/C каталізаторах.

	Каталізатор	E_{onset} , В відн. RHE	$E_{1/2}$, В відн. RHE	Кількість електронів, n	Вихід H_2O_2 , %
1.	Co-N-C(1)	0,99	0,886	3,80	9,5
2.	Co-N-C(2)	0,97	0,894	3,72	14,0
3.	Pt/C	1,03	0,896	3,97	1,5

Список литературы:

- 1 X.Wang, Z.Li, Y.Qu, T.Yuan, W.Wang, Y.Wu, Y.Li // *Chem.* (2019) 5, 1486-511.
- 2 Y.Li, Q.Li, H.Wang, L.Zhang, D.P.Wilkinson, J.Zhang // *Electrochem. Energy Rev.* (2019) 2, 518-38.
- 3 A.A.Gewirth, J.A.Varnell, A.M.Diascro // *Chem. Rev.* (2018) 118, 2313-39.
- 4 Y.He, Q.Tan, L.Lu, J.Sokolowski, G.Wu // *Electrochem. Energy Rev.* (2019) 2, 231-51.
- 5 J.Gao, N.Ma, Y.Zheng, J.Zhang, J.Gui, C.Guo, H.An, X.Tan, Z.Yin, D.Ma // *ChemCatChem*, (2017) 9, 1601-09.

- 6 Y.Qian, Z.Liu, H.Zhang, P.Wu, C.Cai // *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016) 8, 32875-86.
- 7 N.R.Sahraie, J.P.Paraknowitsch, C.Göbel, A.Thomas, P.Strasser // *J. Am. Chem. Soc.* (2014) 136, 14486-97.
- 8 Y.Qian, P.Du, P.Wu, C.Cai, D.F.Gervasio // *J. Phys. Chem. C* (2016) 120, 9884-96.
- 9 T.Qin, J.Zhao, R.Shi, C.Ge, Q.Li // *Chem. Eng. J.* (2020) 399, 125656.
- 10 K.H.Lim, H.Kim // *Appl. Catal. B* (2014) 158-159, 355-60.

COBALT-NITROGEN-CARBON ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION OBTAINED USING DEEP EUTECTIC SOLVENT

O.O. Pariiska, K.O. Cherchenko, D.O. Mazur, Ya.I. Kurys, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko

The possibility of using a deep eutectic solvent based on 1-butyl-3-methylimidazole chloride and hydrated Co (II) nitrate as a source of nitrogen and cobalt was shown to create highly effective carbonized Co-N-C electrocatalysts for the oxygen reduction process. It was found that the obtained catalysts in the alkaline electrolyte are almost not inferior to the Pt/C catalyst in their characteristics (onset potential of oxygen reduction 0.97-0.99 V vs RHE; half-wave potential 0.886-0.894 V vs RHE).

Key words: oxygen reduction (ORR); electrocatalysis; Co-N-C composites; deep eutectic solvent.

ЕЛЕКТРОДНІ ТА ЕЛЕКТРОЛІТНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ФТОРИДІОННИХ БАТАРЕЙ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Фізико-хімічний інститут. ім. О.В. Богатського НАН України

Сформульовано принципи підбору електродних та електролітних матеріалів для фторид-іонних батарей.

Вступ. Однією з актуальних проблем сучасної науки та техніки є створення хімічних джерел струму нового покоління. Це обумовлено, з одного боку, обмеженістю природних ресурсів енергосировини для сучасних джерел струму, з іншого – стрімким ростом випуску пристроїв різного призначення, для живлення яких потрібна електрична енергія. Серед відомих на сьогодні хімічних джерел струму, безумовно, чільне місце посідають літєві батареї (теоретична питома ємність 3,86 А·год/г). Конкуренцію їм можуть скласти джерела струму, в яких перенос маси та заряду реалізують за допомогою іонів натрію (1,17 А·год/г), магнію (2,21 А·год/г), алюмінію (2,98 А·год/г) або галогенідних аніонів, наприклад, фтору (1,41 А·год/г). Незважаючи на високі питомі енергетичні показники відомих науково-технічних рішень літєвих джерел струму висока вартість літію та його обмежені поклади у природі обумовлюють пошук альтернативних електродних та електролітних матеріалів для хімічних джерел енергії нового покоління. Широкомасштабне освоєння нових концептуальних рішень хімічних джерел струму стримує вкрай обмежена інформація про обґрунтовані принципи добору електродних та електролітних матеріалів.

У даному повідомленні наведено результати досліджень з вибору електродних та електролітних матеріалів для фторидіонних батарей (ФІБ).

Окисно-відновні процеси, що відповідають за утворення електричного струму в таких системах, можна представити наступним чином:

на аноді: $M + nF^- \rightarrow MF_n + ne^-$ (1,а)

$M_1F_m + nF^- \rightarrow M_1F_{(m+n)} + ne^-$, (2,а)

на катоді: $M_1F_n + ne^- \rightarrow M_1 + nF^-$, (1,к)

$M_{II}F_{(m+n)} + ne^- \rightarrow M_{II}F_m + nF^-$ (2,к)

Електродні матеріали. Використання як анодів вільних металів з високим негативним значенням електродного потенціалу (Сe, La, Sn, Mg, Са тощо) та сплавів на їхній основі зазвичай дозволяє реалізувати первинне джерело струму, електрорушійна сила якого залежить від природи катодного матеріалу (фториди, оксофториди металів з невисоким негативним значенням електродного потенціалу – CuF_2 , BiF_3 , $BiO_{0,1}F_{2,8}$, NiF_2 тощо) і визначається перетвореннями (1,а) та (1,к). Так, наприклад, для елемента $Pb/PbF_2/CuF_2$ при 25 °С вона складає 0,5 В ($Q_{експ.} = 108$ мА·год./г), а для елемента $La/La_{0,1}Ba_{0,9}F_{2,9}/CuF_2$ – 2,7 В при 150 °С ($Q_{експ.} = 320$ мА·год./г). Елементи такого типу, як

правило, не перезаряджаються, бо розряд-заряд супроводжується необоротними структурними змінами електродів.

Більш привабливими в цьому відношенні є окисно-відновні процеси (2,а) та (2,к), які супроводжуються зміною ступеню окиснення електроактивного компонента електродного матеріалу. У загальному випадку перетворення, що відбуваються при заряді-розряді такого елемента, можна представити наступною схемою

У значній мірі швидкому та оборотному переносу аніонів фтору через межу поділу фаз електрод/електроліт повинен сприяти підбір фторидів елементів, ізоструктурних твердому фторидпровідному електроліту, що використовують у ФІБ. Привабливими в цьому відношенні є нестехіометричні фториди рідкісноземельних елементів та фториди деяких перехідних металів. У табл. наведено розраховані за стандартних умов значення електрорушійних сил (EPC_p) окисно-відновних пар фторидів деяких металів ($M_1F_m/M_{II}F_n$) та їхньої питомої ємності (Q_p).

Таблиця – Розраховані значення EPC_p та питомої ємності Q_p для деяких окисно-відновних пар $M_1F_m/M_{II}F_n$ при 25 С.

Реакція	EPC_p, B	$Q_p, \text{мА} \cdot \text{год} / \text{г}$
$MnF_3 + CrF_2 \leftrightarrow MnF_2 + CrF_3$	1,8	132
$MnF_4 + CrF_2 \leftrightarrow MnF_3 + CrF_3$	3,7	120
$CuF_2 + CrF_2 \leftrightarrow CuF + CrF_3$	1,4	140
$CeF_4 + CrF_2 \leftrightarrow CeF_3 + CrF_3$	2,3	87
$CoF_3 + CrF_2 \leftrightarrow CoF_2 + CrF_3$	2,8	130
$MnF_4 + 2CrF_2 \leftrightarrow MnF_2 + 2CrF_3$	2,7	170
$MnF_4 + MnF_2 \leftrightarrow 2MnF_3$	1,9	120
$MnF_3 + CrF_2 \leftrightarrow MnF_2 + CrF_3$	1,8	133
$2SmF_2 + MnF_4 \leftrightarrow 2SmF_3 + MnF_2$	3,8	106
$FeF_2 + MnF_3 \leftrightarrow FeF_3 + MnF_2$	2,1	130
$FeF_2 + CuF_2 \leftrightarrow FeF_3 + CuF$	0,8	137
$CuF + CoF_3 \leftrightarrow CuF_2 + CoF_2$	1,45	135
$SmF_2 + CoF_3 \leftrightarrow SmF_3 + CoF_2$	3,85	88
$2FeF_2 + MnF_4 \leftrightarrow 2FeF_3 + MnF_2$	2,1	170
$SmF_2 + CuF_2 \leftrightarrow SmF_3 + CuF$	2,4	92

Якщо з окисно-відновної пари таких фторидів скласти електрохімічний ланцюг, то отримаємо прототип ФІБ. Наприклад, для пари SmF_3/MnF_2 отримаємо $SmF_3/TFEL/MnF_2$, де *TFEL* – твердий фторидпровідний електроліт, SmF_3 – катодний

матеріал, MnF_2 – анодний. Зазвичай провідність електроактивного компоненту електроду набагато менша у порівнянні з $TФЕЛ$, тому для зменшення опору ФІБ їх необхідно змішувати з електролітами, а також провідниками першого роду для забезпечення низькоомного контакту із струмопідводами. При цьому слід мати на увазі, що потенціал розкладання кожного з компонентів $TФЕЛ$ (вираховується з енергії Гіббса утворення) повинен бути більшим за потенціал розкладання електроактивного компоненту електроду. Співвідношення між активним (струмоутворюючим компонентом) електроду, електролітом та провідником першого роду вибирається емпірично і має бути таким, щоб електронний провідник не «шунтував» Red/Ox процес активного компоненту електроду. У дослідженнях як провідник першого роду використовували сажу (TIMCAL SUPER C45 Conductive Carbon Black). Результати вольтамперометричних досліджень показали, що в таких комірках відбуваються окисно-відновні процеси (рис. 1) і вони здатні оборотно заряджуватись та розряджуватись (рис. 2). В залежності від складу електродів та електроліту, електрохімічні перетворення відбуваються у широкому вікні потенціалів від -4 до $+4$ В. На рис. 1 на прикладі Red/Ox пари SmF_3/MnF_2 наведено циклічну вольтамперограму такої комірки.

Рис.1. – Циклічна вольтамперограма комірки $SmF_3/Pb_{0.43}Ba_{0.43}Sn_{1.14}F_4/MnF_2$ при $150\text{ }^{\circ}C$ та швидкості розгортки потенціалу 3 мВ/с .

Анод мав склад, мас. %: $MnF_2(50,0)$ - $BaSnF_4(40,0)$ -сажа(10,0), катод: $SmF_3(40,0)$ - $BaSnF_4(50,0)$ -сажа(10,0). Провідність $TФЕЛ$ зазначеного складу при кімнатній температурі складала $0,01\text{ См/см}$, габарити дослідженого зразку відповідали типорозміру елементу CR2032.

Рис. 2. – Заряд-розрядні характеристики комірки $SmF_3/Pb_{0.43}Ba_{0.43}Sn_{1.14}F_4/MnF_2$ при $150\text{ }^{\circ}C$ та швидкості розгортки потенціалу 3 мВ/с та густині струму розряду 4 мА/см^2

Електролітні матеріали. Відомо щонайменше три структурних типи фторидів, що можуть бути використані при створенні ФІБ. Це фторидпровідні фази тісонітової ($Ln_{1-x}M_xF_{3-x}$, M – гетеровалентний замісник із різними ступенями окиснення); флюоритової ($M_{1-x}M^*_xF_{2-x}$, M – лужноземельні елементи, свинець та олово, M^* – гетеровалентний замісник) та гагаринітової ($MPbLnF_6$, $M = K, Rb; Ln = La, Nd, Sm$) структур.

З них найвищу провідність мають фторидпровідні фази флюоритової структури, ізотипні $\beta\text{-PbSnF}_4$. Поступаються їм представники тісонітових структур, і найменшу провідність мають представники гагаринітових структур. В той же час найширше вікно потенціалів електрохімічної стійкості мають представники саме цих структур. Це потрібно мати на увазі при виборі сполук – кандидатів для створення електродних матеріалів ФІБ. У випадку, коли електроактивний компонент електродного матеріалу має дуже високий термодинамічний потенціал електрохімічного перетворення, електродний матеріал потрібно компонувати з електролітом, який має ще вищий термодинамічний потенціал розкладання

Висновок. Електрохімічні системи, в яких перенос заряду та маси через поділ фаз електрод/електроліт реалізують за допомогою оборотного переносу заряду та маси аніонами фтору, можуть бути привабливою альтернативою відомим науково-технічним рішенням хімічних джерел струму.

ELECTRODE AND ELECTROLYTE MATERIALS FOR FLUORIDE-ION BATTERIES

O.V. Lysenko, Yu.V. Pohorenko, A.O. Omel'chuk and V.F. Zinchenko

The principles of selection of electrode and electrolyte materials for fluoride-ion batteries are formulated.

Key words: fluoride-ion batteries, electrode and electrolyte materials.

ЕФЕКТИВНИЙ ГІБРИДНИЙ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОР ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ НА ОСНОВІ N,P-ДОПОВАНОГО ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ, Mo_2C ТА Mo_2N

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Показано можливість утворення нанокompозиту на основі N,P-дopованого відновленого оксиду графену (rGO) та частинок Mo_2C (переважно) і Mo_2N ($\text{Mo}_2\text{C}, \text{Mo}_2\text{N}/\text{N}, \text{P-rGO}$) шляхом високотемпературної обробки, композиту-пoпередника на основі полі-5-аміноіндолу, 12-фосфомолібденової кислоти та rGO. Встановлено, що $\text{Mo}_2\text{C}, \text{Mo}_2\text{N}/\text{N}, \text{P-rGO}$ проявляє високу електрокаталітичну активність у реакції виділення водню (РВВ) з води у широкому діапазоні рН завдяки наявності в композиті різних активних центрів та їх можливої спільної каталітичної дії (синергетичний ефект).

Електрокаталізатори на основі платини відомі як найбільш ефективні в реакції виділення водню (РВВ), однак висока вартість і дефіцит Pt ускладнюють їх широке використання. Серед каталізаторів, що не містять благородних металів, достатньо високими функціональними характеристиками у РВВ відзначаються сполуки молібдену (Mo_2C , MoS_2 , MoSe_2 , MoP та ін.), а також гібридні системи на їх основі з такими нанорозмірними вуглецевими матеріалами як, наприклад, нанолістки, нанотрубки або відновлений оксид графену (rGO).

Нещодавно була показана можливість використання азотовмісного спряженого полімеру поліпіролу (ППі), допованого 12-фосфомолібденовою кислотою (РМо12) разом з rGO – ППі-РМо12/rGO – як ефективного попередника при формуванні високоактивних у РВВ електрокаталізаторів на основі Mo_2C [1, 2]. Враховуючи, що природа спряженого полімеру у складі попередника може впливати на тип металовмісних частинок, що утворюються під час високотемпературної обробки, в даній роботі розглянуто можливість формування шляхом піролізу гібридних електрокаталізаторів РВВ із використанням в якості попередників композитів на основі полі-5-аміноіндолу (ПАІн) – ПАІн-РМо12/rGO, а також, для порівняння, ПАІн-РМо12 (за відсутності rGO) та ПАІн-SiMo12/rGO (з іншою гетерополікислотою – 12-кремніймолібденовою). Відмінністю ПАІн від ППі є наявність у його елементарній ланці атомів азоту у різному оточенні (амінний та пірольний), що може сприяти більш ефективному N-допуванню карбонізованої вуглецевої матриці. Також розглянуто вплив типу попередників на склад гібридних електрокаталізаторів та їхню активність у РВВ в електролітах з різним рН.

Методом рентгенівської дифракції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено, що піроліз ПАІн-РМо12/rGO (900°C)

призводить до нанокompозиту на основі N,P-дopованого rGO та частинок Mo_2C (переважно) і Mo_2N , надалі позначеного як $\text{Mo}_2\text{C}, \text{Mo}_2\text{N}/\text{N}, \text{P-rGO}$. В той же час, в композиті, отриманому з використанням SiMo12 ($\text{MoO}_2, \text{Mo}_2\text{C}/\text{N-rGO}$) поряд з Mo_2C присутній MoO_2 , причому як домінуюча фаза. З огляду на те, що діоксид молібдену є інтермедіатом в процесі трансформації MoO_3 в Mo_2C в розглянутих умовах карбонізації, можна припустити, що в присутності SiMo12 такий перехід є більш складним, ніж при використанні РМо12. Карбід молібдену є також основним компонентом і в композиті, отриманому піролізом ПАІн-РМо12 за відсутності rGO ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}, \text{P-C}$), оскільки Mo_2N присутній в такому гібридному матеріалі лише у слідовій кількості.

В результаті проведених електрохімічних досліджень встановлено здатність композиту $\text{Mo}_2\text{C}, \text{Mo}_2\text{N}/\text{N}, \text{P-rGO}$ виступати ефективним та стабільним в процесі тривалого функціонування каталізатором виділення водню з води як в кислому, так і лужному середовищах (рис.), що обумовлює можливість його використання в електролізерах різного типу. У 0,5М H_2SO_4 $\text{Mo}_2\text{C}, \text{Mo}_2\text{N}/\text{N}, \text{P-rGO}$ характеризується величиною потенціалу початку РВВ (E_{onset}) -147 мВ (відн RHE), тафелівським нахилом (b) 60 мВ/порядок, перенапругою при густині струму 10 mA/cm^2 (η_{10}) 195 мВ та густиною струму обміну (j_0) $0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$. У лужному електроліті (1,0 М NaOH) значення E_{onset} , η_{10} , b та j_0 складають, відповідно -21 та 195мВ, 57 мВ/порядок та 0,01 mA/cm^2 .

Висока активність $\text{Mo}_2\text{C}, \text{Mo}_2\text{N}/\text{N}, \text{P-rGO}$ у електролітах з різним рН може бути пов'язана зі спільною каталітичною дією різних активних центрів в композиті (Mo_2C , Mo_2N , C/N_x, C/P_x і ін.), які формуються при його отриманні шляхом піролізу. Зокрема, можна припустити одночасну присутність атомів азоту та вуглецю біля металевого центру в отриманому композиті в результаті тісного контакту Mo_2N з Mo_2C через особливості утворення

Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO. У цьому випадку електронна взаємодія між Mo-вмісними частинками може призвести до синергічного ефекту, що дає змогу підвищити каталітичну ефективність у РВВ [3, 4]. Активність MoO₂, Mo₂C/N-rGO електрокатализатору є меншою, порівняно з встановленою для Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO (рис.), що виявляється у помітному зміщенні в катодну область E_{onset} та η₁₀ у кислому (на 26 і 82 мВ, відповідно) та лужному (на 41 і 45 мВ, відповідно) електролітах, а також підвищенні b на ~19 мВ/порядок у 0,5 М Н₂SO₄. Менша активність у РВВ може бути пов'язана не тільки з помітно нижчим вмістом карбиду молібдену в MoO₂, Mo₂C/N-rGO, в порівнянні з малоактивним у

РВВ MoO₂, але і з відсутністю у складі такого композиту фосфору, допущання яким вуглецевої матриці може сприяти більшій ефективності у РВВ [1, 2]. В той же час, Mo₂C/N, P-C характеризується істотно гіршими характеристиками у РВВ не тільки в порівнянні з Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO, але і MoO₂, Mo₂C/N-rGO, де вміст карбиду молібдену є істотно меншим (рис.). Відсутність rGO у складі попередника (ПАІн-PMo12) та менше співвідношення в ньому C:Mo може, на наш погляд, приводити до істотної агрегації частинок карбиду молібдену в Mo₂C/N, P-C та погіршення транспортних властивостей і, як наслідок, до зниження його каталітичної активності у РВВ.

Рис. Поляризаційні криві (а, б) і поляризаційні криві в тафельських координатах (вставки), отримані з урахуванням IR компенсації для Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO - 1 MoO₂, Mo₂C/N-rGO - 2 і Mo₂C/N, P-C - 3 в 0,5 М Н₂SO₄ (а) і 1,0 М NaOH (б).

Таким чином, піролізом попередника на основі ПАІн, PMo12 і rGO отримано нанокompозит, що представляє собою допований атомами азоту і фосфору rGO, який містить наночастинки Mo₂C і Mo₂N. Встановлено високу ефективність такого композиту як електрокатализатору виділення водню з води з кислого (η₁₀ ~ 195 мВ; b ~ 60 мВ/порядок) та лужного (η₁₀ ~ 119 мВ; b ~ 57 мВ/порядок) електроліту, що може бути обумовлено спільною каталітичною дією різних активних центрів в композиті (Mo₂C, Mo₂N, C/N_x, C/P_x та ін.). Показано, що аналогічні електрокатализатори, які сформовані з використанням SiMo12 замість PMo12, або за відсутності rGO мають значно

меншу активність у розглянутому процесі.

Список літератури:

1. J. Sen Li, Y. Wang, C. H. Liu, S. L. Li, Y. G. Wang, L. Z. Dong, Z. H. Dai, Y. F. Li, and Y. Q. Lan // *Nat. Commun.* 7 (2016) 1-8.
2. Y. Y. Chen, Y. Zhang, W. J. Jiang, X. Zhang, Z. Dai, L. J. Wan, and J. S. Hu // *ACS Nano* 10 (2016) 8851-8860.
3. X. Chen, J. Qi, P. Wang, C. Li, X. Chen, & C. Liang // *Electrochim. Acta* 273 (2018) 239-247.
4. H. Yan, Y. Xie, Y. Jiao, A. Wu, C. Tian, X. Zhang // *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704156.

EFFICIENT HYBRID ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION FROM WATER BASED ON N,P-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE, Mo₂C AND Mo₂N.

D.O. Mazur, Ya.I. Kurys, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko

The possibility of forming a nanocomposite based on N,P-doped reduced graphene oxide (rGO) and particles of Mo₂C (preferably) and Mo₂N (Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO) by high-temperature treatment a precursor based on poly-5-aminoindole, 12-phosphomolybdic acid and rGO was shown. It was found that Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO exhibits high electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction (HER) from water in a wide pH range due to the presence of different active sites in the composite and their possible joint catalytic action (synergistic effect).

Key words: hydrogen evolution reaction (HER), nanocomposite electrocatalyst, Mo₂C, Mo₂N, reduced graphene oxide

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ВОЛЬФРАМ (VI) ОКСИДУ З ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗПЛАВУ CaCl_2 - NaCl В ПОТЕНЦІОСТАТИЧНИХ УМОВАХ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАНУ

У даному повідомленні досліджено електрохімічне відновлення WO_3 з розплавленої евтектичної суміші (мол. %) $\text{CaCl}_2(52)$ - $\text{NaCl}(48)$ при 740°C . Термодинамічні характеристики процесу електролізу досліджували за допомогою вольтамперометрії. Морфологічні та структурні особливості одержаних продуктів досліджували методами скануючої електронної мікроскопії та РФА. Кількісний вміст фаз в продуктах відновлення WO_3 обрахували методом Рітвельда на основі дифрактограм. Результати показали, що мікродисперсний вольфрам можна отримувати в потенціостатичному режимі при напрузі $\geq 2,4$ В та температурі 740°C .

Вступ

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям вольфрам знаходить широке використання в найрізноманітніших галузях сучасної науки та техніки. Існуючі методи отримання вольфраму пов'язані з високими питомими витратами енергії та реагентів, тому пошук менш затратних методів є актуальною не тільки науковою, але й прикладною задачею. В даному повідомленні приведено результати досліджень з електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму з розплавленої евтектичної суміші хлоридів натрію та кальцію. Вважають, що перспективним методом отримання тугоплавких металів є безпосереднє відновлення їхніх оксидів у розплавах на основі хлориду та оксиду кальцію (FFC Cambridge Process). Однак станом на сьогодні вкрай обмежена інформація про механізм та умови відновлення вольфраму таким методом.

Метою виконаних досліджень було визначення можливості та умов прямого відновлення триоксиду вольфраму та встановлення складу продуктів, які при цьому утворюються.

Експериментальна частина

Для дослідів використовували вольфрам (VI) оксид («осч» з вмістом $\text{WO}_3 \geq 99,99$ мас.%) та розміром частинок $30 \div 80$ мкм. Використовували рідкий галій марки Гл-1 (чистотою 99,9%), з метою забезпечення надійного контакту з дисперсним порошком WO_3 та запобігання взаємодії продукту відновлення з компонентами розплаву. Анодним матеріалом слугував графіт марки МПГ-7. Розплавлена суміш евтектичного складу (мол. %) $\text{CaCl}_2(52)$ - $\text{NaCl}(48)$ ($t_{\text{пл}} = 507^\circ\text{C}$) була використана як електроліт.

Вольтамперометричні дослідження проводили в триелектродній комірці: платинова пластинка ($S=2,3 \text{ см}^2$) була робочим електродом; платиновий дріт ($d=1 \text{ мм}$) обрано електродом порівняння (ЕП), а скловуглець ($S \approx 5,3 \text{ см}^2$) слугував допоміжним електродом. Дослідження проводили при температурі 740°C зі швидкістю сканування 50 мВ/с . Якісну оцінку складу продуктів електролізу здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), кількісний вміст фаз розраховували методом Рітвельда з використанням програмного забезпечення «Jana 2006».

Аналіз отриманих результатів

Методом вольтамперометрії встановлено, що відновленню вольфраму (VI) оксиду до металічного вольфраму супроводжується появою трьох піків на катодній кривій (рис.1). З метою дослідження процесів, які відбуваються на катодній кривій (рис.1 А, В,С), було проведено серію дослідів при цих значеннях.

Рис.1 Вольтамперограми платинового електрода в сумішах наступного складу: 1- евтектична суміш CaCl_2 – NaCl , з вмістом WO_3 0,47 (2) та 0,93 моль/л (3).

Вольфрам (VI) оксид електрохімічно відновлювали із застосуванням потенціостатичного режиму при 740°C в атмосфері аргону. Згідно результатів РФА продукту відновлення при напрузі 1,3 В фіксується дві фази: $\text{CaWO}_4 \sim 98,65$ мас. % та металічний вольфрам $\sim 1,35$ мас. % (рис.2). Продукт електролізу при напрузі 2 В містив 78,8 мас. % кальцій вольфрамату та 21,2 мас. % W. Похибка розрахунків не перевищувала 2,6 %. Електрохімічне відновлення WO_3 відбувається практично повністю при напругах $\geq 2,4$ В. На рентгенограмах продукту відновлення, отриманого при 3 В, фіксуються виключно фази α -W (рис.2).

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію продуктів відновлення (рис.3). Агломеровні частинки вольфраму мають вигляд дендритної структури (середня довжина до

Рис. 2 Типові дифрактограми продуктів отриманих після електролізу при відповідних напругах

10 мкм), а також спостерігалися кулеподібні частинки діаметром $\sim 0,85$ мкм.

Рис. 3. СЕМ зображення W отриманого електрохімічним методом

Висновки

Відновлення вольфрам (VI) оксиду доцільно проводити в потенціостатичному режимі (U – більше 2,4 В) за температури 740 °С, оскільки, продуктом відновлення є мікродисперсний порошок вольфраму чорного кольору.

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF TUNGSTEN (VI) OXIDE FROM EUTECTIC MELT CaCl_2 - NaCl UNDER POTENTIOSTATIC CONDITIONS

O.V. Bosenko, A.A. Omel'chuk

In the present study, the electrochemical reduction of WO_3 from (mol.%) $\text{CaCl}_2(52)$ - $\text{NaCl}(48)$ molten eutectic mixture system at 740 °C was investigated. Voltammetry was used to study the thermodynamic characteristics of the electrolysis process. Morphological and structural characteristics of the obtained products were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Rietveld method which is based on diffraction patterns were used to calculate the quantitative content of phases in WO_3 reduction products. The results showed that tungsten micro dispersed powder can be obtained (prepared) in potentiostatic mode at a cell voltage of ≥ 2.4 V and a temperature of 740 °C.

Keywords: electrochemical reduction, tungsten, tungsten oxide, calcium tungstate, F.F.C. Process, voltammetry.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ Х80 У СЕРЕДОВИЩІ 3 % NaCl ПІСЛЯ КАТОДНОГО ВІДШАРУВАННЯ ЕПОКСИДНОГО ПОКРИВУ

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

Досліджено електрохімічні властивості сталі Х80 у розчині 3 % NaCl після катодного відшарування в ньому епоксидного покриття за потенціалів поляризації від -0,75 до -1,05 В відносно хлоридсрібного електроду порівняння за температури 70 °С впродовж 30 діб. Встановлено, що із зміщенням потенціалу катодного відшарування в негативний бік відбувається зростання рН до 12,2, зміна контролюючої стадії електродного процесу на сталі Х80 з дифузійного на змішаний, та зниження швидкості корозії від 0,18 мм/рік до 0,07 мм/рік. Потенціал виділення водню при цьому зміщується у позитивний бік майже на 0,05В (від -0,994 до -0,94 В).

Вступ

Довговічність і безаварійність роботи магістральних трубопроводів безпосередньо залежить від ефективності їх комплексного захисту, першорядне значення в якому має пасивний захист (захисними покриттями). Найважливішою характеристикою захисних покриттів є стійкість проти катодного відшарування. Стандарти, зокрема ДСТУ 4219 [1], вимагають проводити випробування на стійкість проти катодного відшарування за сумарного потенціалу -1,45 В (х.с.е.). Однак, відомості щодо впливу середовищ на трубну сталь, властивості яких змінюються під час катодної поляризації в нормованому діапазоні захисних потенціалів (від -0,75 до -1,05 В відносно х.с.е.), обмежені. Тому **мета роботи** полягала у дослідженні впливу рівня катодної поляризації на прикладі сталі Х80 під захисним сучасним епоксидним покритвом товщиною ~2 мм з дефектом на зміну властивостей середовища 3 % NaCl за максимальної температури експлуатації покриття 70 °С.

Експериментальна частина

Швидкість електродних реакцій на сталі Х80 вивчали в розчині 3 % NaCl, який застосовують для випробувань покриттів на стійкість проти катодного відшарування в більшості стандартів різних країн [2]. Досліджували розчини після катодного відшарування в них епоксидного покриття впродовж 30 діб за циклічної зміни температур (12 год за температури 70 °С та 12 год за кімнатної температури): розчин 1 – без поляризації, розчини 2, 3, 4 за потенціалів поляризації -0,75, -0,85 та -1,05 В, відповідно. Поляризаційні криві отримували методом потенціодинамічної поляризації зі швидкістю розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-3}$ В/с на потенціостаті ПИ-50.1.1. Використовували притиску комірку діаметром 6 мм, що обмежувала поверхню сталі та моделювала штучний дефект в покритті. Як електрод порівняння використовували хлоридсрібний електрод, допоміжний електрод –

платиновий. Графічно-аналітичним методом визначали електрохімічні характеристики: потенціал корозії E_{corr} , потенціал виділення водню, густину струму поляризації j , поляризаційний опір. Швидкість корозії вимірювали методом поляризаційного опору з використанням однопарного давача та корозиметру УИСК-101.

Аналіз отриманих результатів

Аналіз результатів, наведених на рис. 1, 2, показав, що із збільшенням за абсолютним значенням потенціалів поляризації від -0,75 до -1,05 В, за яких досліджували катодне відшарування покриття, змінюються електрохімічні властивості сталі Х80 у відповідних розчинах. З аналізу поляризаційних кривих видно, що корозійні процеси в 3 % NaCl та розчині 1 (рис. 1) перебігають з дифузійним контролем, у розчинах 2-4 – зі змішаним, що свідчить про зміну контролюючого електродного процесу під час поляризації.

Рис. 1. Поляризаційні криві на сталі Х80 в розчині 3 % NaCl у вихідному стані та після випробувань на катодне відшарування в ньому епоксидного покриття впродовж 30 діб за температури 70 °С без наведення потенціалу (1), за катодної поляризації -0,75 В (2); -0,85 В (3); -1,05 В (4)

Зокрема, густина катодного струму у розчині 4 за потенціалу -1,05 В зростає в ~3 рази порівняно зі струмом у розчині 1, що корелює із зменшенням поляризаційного опору в 1,8 рази. Потенціал

виділення водню змістився у позитивний бік майже на 0,05 В (від -0,994 до -0,94 В).

Водневий показник рН в розчинах змінюється немонотонно 9,4→8,6→12,2, що імовірно обумовлено особливостями деградації покриття за різних потенціалів поляризації та потребує додаткового дослідження. Швидкість корозії сталі

X80 знижується, мм/рік: 0,18→0,11→0,07. Це дозволяє припустити, що за певних умов, наприклад у напруженому стані, зниження швидкості суцільної корозії при лужному рН може сприяти розвитку локальної корозії, зокрема корозійного розтріскування [3].

а

б

в

Рис. 2. Зміна електрохімічних характеристик сталі X80 у розчинах 1-4 на основі 3 % NaCl залежно від потенціалу поляризації: а – густина поляризаційного струму за потенціалу -1,05 В; б – потенціал корозії (1), потенціал виділення водню (2); в – поляризаційний опір (1) та швидкість корозії (2). Позначення розчинів (рис. 2, а) після випробувань на катодне відшарування епоксидного покриття впродовж 30 діб за температури 70 °С: без наведення потенціалу (1); за катодної поляризації -0,75 В (2); -0,85 В (3); -1,05 В (4)

Проведені дослідження будуть корисними для розширення уявлень про механізм відшарування епоксидного покриття при катодній поляризації та впливу підплівкового електроліту на корозійні, корозійно-механічні та електрохімічні властивості трубої сталі X80.

Висновки

Виконані дослідження показали, що після катодного відшарування (в діапазоні потенціалів від -0,75 до -1,05 В) епоксидного покриття у середовищі 3 % NaCl змінюються електрохімічні властивості сталі X80, зокрема потенціал початку виділення водню на сталі зменшується за абсолютною

величиною від -0,989 до -0,94 В. При тривалій поляризації це може пришвидшити наводнювання сталі та в наступному – корозійне розтріскування.

Список літератури

1. ДСТУ 4219-2003. Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії. Київ. – 2003. – 68 с.
2. Holub J., Wong D. T., Tan M. Analysis of CDt methods and factors affecting cathodic disbondment // NACE. Corrosion 2007 (Nashville, Tennessee, March 2007). – № 07022. – P. 1–13. URL: <https://www.yumpu.com/en/document/read/35512893/analysis-of-cdt-methods-and-factors-affecting-bredere-shaw>
3. Коррозия. Справочник. / Под ред. Л. Л. Шрайера, перевод В. С. Синявского – М.: Металлургия, 1981. – 632 с

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF X80 STEEL IN THE 3% NaCl ENVIRONMENT AFTER CATHODIC DISBOUNDMET OF EPOXY COATING

S. Osadchuk., L. Nyrkova, Yu. Kharchenko

The electrochemical properties of X80 steel in 3% NaCl solution after cathodic detachment of epoxy coating in it at the polarization potentials from -0.75 to -1.05 V relative to the silver chloride reference electrode at the temperature 70 °C during 30 days were studied. It was found that with the shifting of the cathode disbondment potential to the negative direction, the pH increases up to 12.2, the control stage of the electrode process on X80 steel changes from diffusion to mixed control, and the corrosion rate decreases from 0.18 mm/year to 0.07 mm/year. The hydrogen reducing potential is shifted to the positive direction by almost 0.05V (from -0.994 to -0.94 V).

Key words: cathodic polarization, protective potential, cathodic disbondment, epoxy coating, X80 steel.

ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$

Львівський національний університет імені Івана Франка

Досліджено корозійні властивості аморфного металевих сплаву (АМС) $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, попередньо термообробленого за T_1, T_2, T_3 (температури визначено із DSC-кривих) у кисневому середовищі при швидкості нагріву 10 K/хв . Із DSC-кривих встановлено температури фазових переходів для АМС на основі Al. Температури фазових переходів зростають зі збільшенням швидкості нагріву, що свідчить про залежність кристалізації аморфної фази від швидкості дифузії атомів. Здійснено дослідження корозії відпалених в атмосфері повітря АМС електродів методом циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі проведено у 1 M розчині КОН при температурі 293 K . Встановлено, що поверхневі реакції окиснення інтенсифікуються, густини струму корозії зростають, швидкість електрохімічного окиснення зростає, однак реакції є необоротні, на що вказують значення $b_{\text{ox}}/b_{\text{red}}$, які для всіх сплавів є більші за 1. Показано, що відпал аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, практично, не змінює його корозійну тривкість у 1 M розчині КОН. Потенціал корозії лежить в межах $-1,1 \dots -1,2 \text{ V}$, густина струму корозії набуває значень до $11 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, тому ці АМС можна використовувати у електрокаталітичних реакціях виділення водню.

Вступ

Аморфні і наноструктурні металеві сплави є об'єктами як фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок для застосування у різних промислових галузях. Фізико-хімічні особливості аморфних металевих сплавів визначають їх широке застосування в техніці і медицині.

Окрім цього, аморфним сплавам характерна висока антикорозійна тривкість. В багатьох агресивних середовищах (морська вода, основні та кислотні розчини) вони, практично, не кородують за відсутності дефектів кристалічної ґратки та міжзеренних меж [1].

Використання наноструктурованих електродів може приводити до зниження перенапруги виділення водню, а також до зростання швидкості процесу за рахунок збільшення ефективної робочої поверхні електроду. Однак, відомо що електроди на основі Al активно кородують в лужних розчинах. Тому при прогнозуванні практичного використання як електродів виділення водню актуальним є дослідження корозійної тривкості аморфних металевих сплавів (АМС). З цією метою були вивчені процеси корозії вихідних і відпалених АМС у 1 M водному розчині КОН.

Експериментальна частина

Попередньо здійснено термообробку АМС $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ за T_1, T_2, T_3 (температури визначено із DSC-кривих) у кисневому середовищі. Дослідження корозії відпалених в атмосфері повітря АМС електродів методом циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі проведено у 1 M розчині КОН при температурі 293 K .

Аналіз отриманих результатів

З вольтамперних кривих для відпалених в кисневій атмосфері АМС-електродів отримано значення $E_{\text{кор}}$, $i_{\text{кор}}$, та коефіцієнти рівняння Тафеля $b_{\text{ox}}, b_{\text{red}}$, які прямо пропорційні швидкості окиснення (ox) та відновлення (red) внаслідок поляризації. Результати приведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ в 1 M розчині КОН відпаленого при різних температурах нанокристалізації

Цикл	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{A/cm}^2$	$b_{\text{ox}}/b_{\text{red}}$	$\Delta E, \text{мВ}$	$i_{\text{pass}}, \text{mA/cm}^2$
вихідний					
1	1,06	5,37	0,31	1040	8,51
5	1,15	10,7	1,66	890	4,27
$T_1 = 458 \pm 5 \text{ K}$					
1	1,10	11,0	2,87	1140	1,14
5	1,19	2,80	1,45	960	4,91
$T_2 = 474 \pm 5 \text{ K}$					
1	1,16	5,11	1,55	1170	7,43
5	1,19	10,9	1,77	890	6,64
$T_3 = 491 \pm 5 \text{ K}$					
1	1,18	8,51	1,01	1040	9,66
5	1,19	34,4	1,81	930	5,74

Корозійне тестування відпалених до температур утворення нанокристалів АМС $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ в 1 M водному розчині КОН показує, що поверхневі реакції окиснення інтенсифікуються, тому значення густини струму корозії зростають, швидкість електрохімічного окиснення зростає, однак реакції є необоротні, на що вказують значення $b_{\text{ox}}/b_{\text{red}}$, які для всіх сплавів є більші за 1.

Висновки

Досліджено корозійні властивості вихідного та відпаленого при різних температурах нанокристалізації АМС $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ в 1 M розчині КОН. Показано, що відпал аморфних сплавів, практично, не змінює корозійну тривкість. Потенціал корозії лежить в межах $-1,1 \dots -1,2 \text{ V}$, густина струму корозії набуває значень до $11 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, тому ці сплави можна використовувати у електрокаталітичних реакціях виділення водню.

Список літератури

1. T. Liu, H. Shen, T. Zhang [et al.] // The influence of hydrogen absorption on the electrical resistivity and mechanical properties of Zr-based amorphous alloy J. Non-Cryst. Solids 365 (2013) 27–32.

INFLUENCE OF ANNEALING ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMA $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$

Kh.I. Khrushchyk, L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, M.M. Lopachak

The corrosion properties of AMA composition: $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, which were pre-heat treated by T_1 , T_2 , T_3 (temperatures determined from DSC-curves) in an oxygen medium at a heating rate of 10 K / min. Phase transition temperatures for Al-based AMAs were determined from DSC curves. The temperatures of the phase transitions increase with increasing heating rate, which indicates the dependence of the crystallization of the amorphous phase on the rate of diffusion of atoms. The study of corrosion of annealed in the air is carried out AMA electrodes by cyclic voltammetry in potentiodynamic mode were performed in 1 M KOH solution at $T = 293$ K. And it was found that surface oxidation reactions intensify, corrosion current densities increase, electrochemical oxidation rate increases, but the reactions are irreversible, which for all alloys are greater than 1. It is established that the annealing of amorphous alloys practically does not change the corrosion resistance. The corrosion potential is in the range of -1.1... -1.2 V, the corrosion current density becomes up to $11 \cdot 10^{-5}$ A/cm², so these AMA can be used in electrocatalytic reactions of hydrogen evolution.

Key words: amorphous metal alloy, corrosion resistance, hydrogen evolution process

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРНОГО З'ЄДНАННЯ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ ТРУБНОЇ СТАЛІ В УМОВАХ КАТОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

Інститут електрозварювання імені Е.О. Патона НАН України

Досліджено особливості електрохімічної корозії зварного з'єднання маловуглецевої трубної сталі 17Г1С-У, виконаного височастотним зварюванням, в модельному ґрунтовому електроліті NS4 з pH 8,2, у тому числі в умовах катодної поляризації. Встановлено, що корозія зварного з'єднання контролюється дифузією кисню: анодний нахил b_a для основного металу становить 0,052 В, для зварного шва 0,044 В. Густина граничного струму відновлення кисню на основному металі в 1,44 рази вище, ніж на зварному шві, що вказує на нижчу швидкість корозії цієї зони. Потенціал відновлення водню на зварному шві нижче (за абсолютним значенням,) ніж на основному металі, -1,0 В і -1,04 В. В діапазоні поляризаційних потенціалів від -0,75 В до -1,05 В відношення струму катодного захисту до граничного дифузійного струму $j_{к.з.}/j_{O_2}$ для основного металу та металу шва близькі, що свідчить про відсутність переважного наводнювання металу шва при катодному захисті.

Вступ

В серії практичних досліджень, присвячених зварним з'єднанням, виконаним височастотним (ВЧ) зварюванням, наведено багато даних щодо їх міцностних, структурних, втомних та корозійних характеристик [1]. Але недостатньо уваги приділено особливостям електрохімічної корозії зон зварного з'єднання, у тому числі в умовах катодного захисту, що й склало мету даної роботи.

Експериментальна частина

Досліджували зварне з'єднання маловуглецевої трубної сталі 17Г1С-У, виконане височастотним зварюванням. Поляризаційні криві на основному металі сталі 17Г1С-У та зварному шві вимірювали на потенціостаті ПИ-50.1.1 з програматором ПР8. Застосовували потенціодинамічний метод зі швидкістю розгортки потенціалу $5 \cdot 10^{-4}$ В/с та триелектродну схему вимірювань, в якій робочий електрод – основний метал або зварний шов, електрод порівняння – хлоридсрібний електрод, допоміжний – платиновий. Робочий розчин – модельний ґрунтовий електроліт NS4 такого складу, г/л: 0,122 KCl + 0,483 NaHCO₃ + 0,137 CaCl₂ + 0,089 MgSO₄·7H₂O, pH 8,2 [2]. Цей розчин зазвичай застосовують для випробувань стрес-корозійного розтріскування трубних сталей у середовищах з pH, близьким до нейтрального. З поляризаційних кривих визначали Тафелевський нахил, граничний дифузійний струм, потенціал відновлення водню.

Аналіз отриманих результатів

Характер анодної та катодної кривих, як основного металу, так і зварного шва однаковий та вказує на катодний контроль процесу корозії на обох зонах зварного з'єднання, рис. 1. Анодний

нахил b_a становить 0,052 В для основного металу та 0,044 В – для зварного шва, що вказує на дифузійний контроль процесу розчинення, як основного металу, так і зварного шва. Густина граничного струму відновлення кисню на основному металі в 1,44 рази вище, ніж на зварному шві (1,10 А/м² та 0,76 А/м², відповідно), що вказує на нижчу швидкість корозії цієї зони. Потенціал відновлення водню на зварному шві також нижче (за абсолютним значенням) ніж на основному металі, -1,0 В і -1,04 В, рис. 1.

Рис. 1. Поляризаційні криві на сталі 17Г1С-У (1) та зварному шві (2) в розчині NS4.

Труби з височастотними швами застосовують для магістральних газонафтопроводів, що експлуатуються в умовах катодного захисту, тому доцільним вважали проаналізувати поведінку зварного з'єднання за таких умов. При вивченні впливу захисного потенціалу на корозійний стан труби деякі автори пропонують порівнювати густина струму катодного захисту з густиною граничного струму відновлення кисню [3].

З катодних поляризаційних кривих визначено густина граничного дифузійного струму і струму катодного захисту за захисних поляризаційних потенціалів -0,75 В, -0,95 В та -1,05 В та

проаналізували їх співвідношення $j_{к.з.}/j_{O_2}$, рис. 2, а. Аналіз експериментальних даних показав, що в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів (від -0,75 В до -1,05 В відносно хлоридсрібного електроду порівняння), співвідношення струмів $j_{к.з.}/j_{O_2}$ у розчині NS4, як на основному металі, так і на металі шва перевищує 1 за поляризаційного потенціалу -0,95 В. Такі умови сприяють розкладу електроліту з виділенням водню, та за певних умов проникненню водню в сталь (наводнюванню), що з часом може спричинити корозійне розтріскування.

Рис. 2. Залежність співвідношення струмів катодного захисту до граничного дифузійного струму від потенціалу катодного захисту (а) в розчині NS4 на основному металі (1) та зварному шві (2) зварного з'єднання зі сталі 17Г1С-У та зміна схильності до корозійного розтріскування (б) основного металу (1) та зварного з'єднання (2).

Раніше показано [4], що схильність до корозійного розтріскування сталі та зварного з'єднання, оцінена за коефіцієнтом K_S ($K_S = \psi_n/\psi_p$, де ψ_n та ψ_p – відносне звуження зразків у повітрі та у розчині, відповідно), зростає за потенціалів, що наближаються до максимального захисного -1,05 В, рис. 2, б. Але слід відмітити, що співвідношення струмів $j_{к.з.}/j_{O_2}$ для основного металу і для металу шва в цій області потенціалів близькі, тобто можна очікувати, що при катодній поляризації переважного наводнювання металу шва не відбудеться і стійкість зварного з'єднання проти корозійного розтріскування буде визначатися стійкістю до розтріскування основного металу.

Висновки

1 В розчині NS4 з рН 8,2 корозія основного металу та зварного шва зварного з'єднання, зі сталі 17Г1С-У, виконаного височастотним зварюванням контролюється дифузією кисню.

2 Відношення струму катодного захисту до граничного дифузійного струму $j_{к.з.}/j_{O_2}$ за потенціалів поляризації від -0,75 В до -1,05 В близькі, що свідчить про відсутність переважного наводнювання металу шва при катодному захисті.

Список літератури

1. Выбойщик Л.М., Лучкин Р.С., Иоффе А.В. Обеспечение коррозионной стойкости сварных соединений нефтепроводных труб на уровне свариваемого металла. Вектор науки ТГУ. – 2010. № 4 (14). – С. 60-64.
2. de Sena R.A., Bastos I.N., Platt G.M. Theoretical and experimental aspects of the corrosivity of simulated soil solutions. International Scholarly Research Notices, 2012. Article ID 103715, 6 pages doi:10.5402/2012/103715.
3. В.И. Хижняков, Ю.А. Кудашкин, М.В. Хижняков, А.В. Жилин. Коррозионное растрескивание напряженно-деформированных трубопроводов при транспорте нефти и газа. Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 84-89.
4. Ниркова Л., Прокопчук С., Осадчук С., Гончаренко Л. Коррозия под напряжением высокочастотных сварных з'єднань сталі 17Г1С за різних умов. Міжнародна конференція «Сучасні технології з'єднання матеріалів». Збірка тез пленарних та стендових доповідей. 2021. С.43.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF WELDED JOINT OF LOW-CARBON PIPE STEEL UNDER CATHODIC POLARIZATION

L.I. Nyrkova, S.M. Prokopchuk, S.O. Osadchuk

The peculiarities of electrochemical corrosion of the welded joint of low-carbon pipe steel 17G1S-U, performed by high-frequency welding, in the model soil electrolyte NS4 with pH 8.2, including in the conditions of cathodic polarization, were investigated. It was established that the corrosion of the welded joint is controlled by oxygen diffusion: the anode slope b_a for the base metal is 0.052 V, for the weld 0.044 V. The density of the limiting current of oxygen reduction on the base metal is 1.44 times higher than on the weld, which indicates on the lower corrosion rate of this zone. The potential of hydrogen reduction on the weld is lower (in absolute value,) than on the base metal, -1.0 V and -1.04 V. In the range of polarization potentials from -0.75 V to -1.05 V the relationship of the cathodic protection current to the limit diffusion current for the base metal and the weld metal are relative, which indicates on the absence of predominant hydrogenation of the weld metal under cathodic protection.

Key words: 17G1S-U steel, high frequency welded joint, protective potential, electrochemical corrosion.

ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ У РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Метод електрохімічної регенерації сульфатно кислотного розчину травлення металевих деталей не тільки дозволяє уникнути утворення шламу, що утворився під час травлення, а і дозволяє організувати замкнений цикл по сульфатній кислоті. По мірі зниження концентрації H_2SO_4 та насичення розчину Fe_2SO_4 швидкість травлення оксидної плівки на поверхні сталі знижується. Тому при зниженні концентрації H_2SO_4 до 25-30 г/л процес травлення припиняють та проводять заміну травильного розчину. При цьому концентрація Fe_2SO_4 досягає 400 г/л. Досліди проводилися у водних розчинах сульфатної кислоти на аноді із оксидно-свинцевим титановим покриттям (ОСТП) та платиновому аноді у діапазоні концентрацій від 0,05 до 5,0 моль·дм⁻³, електрод порівняння ртутно-сульфатний, за нормальних умов. Для електролізу використовувався анод з PbO_2 , що мало знощується. При концентрації 5,0 моль·дм⁻³, в області великої густини струму (≥ 1500 А·м⁻²), потенціал анода перевищує ТНЗ для діоксиду свинцю. Це сприяє адсорбції сульфат іонів на поверхні композиційного анода і початку утворення активного кисню. Одна із основних причин уповільнення зростання виходу за струмом активного кисню і одночасного зниження нахилу поляризаційних кривих є протікання сполученого процесу анодного розкладання моноадсульфатної кислоти.

Вступ

Регенерація сульфатно кислотних розчинів травлення сталевих деталей є актуальною задачею. Із запропонованих на теперішній час методів найбільш поширеним є охолодження відпрацьованого розчину до температури 10-15 °С, для кристалізації $FeSO_4$. При цьому H_2SO_4 , яка залишилась у розчині, потребує нейтралізації і утилізації шламу, що утворився. Метод електрохімічної регенерації сульфатно кислотного розчину травлення металевих деталей не тільки дозволяє уникнути утворення шламу, а і дозволяє організувати замкнений цикл по сульфатній кислоті [1, 2].

Задачею дослідження є вибір анодних і катодних матеріалів, обґрунтування технологічних показників електродних процесів та режимів роботи електролізера.

Експериментальна частина

Проведені дослідження у розчинах сульфатної кислоти різної концентрації у трьохелектродній електрохімічній комірі, що підключена до потенціостату-гальваностату MTech PGP-550M.

Кінетика анодних процесів у водних розчинах сульфатної кислоти досліджувалась на платиновому та двооксид свинцевому (ОСТП) анодах.

Досліди проводилися у водних розчинах сульфатної кислоти у діапазоні концентрацій від 0,05 до 5,0 моль·дм⁻³, електрод порівняння ртутно-сульфатний, за нормальних умов.

У роботах [3, 4] досліджено кінетику анодного процесу на гладкій платині в водних розчинах сульфатної кислоти у широкому діапазоні концентрацій 0,5 до 5,0 моль·дм⁻³ і анодних потенціалах до 3,5 В. Автори відзначали стійкість платинового анода у всьому діапазоні концентрації сульфатної кислоти.

Стійкість ОСТП лімітується стійкістю PbO_2 компонента, яка обмежується $pH \geq 0,5$, що відповідає концентрації сульфатної кислоти 12

моль·дм⁻³. При досягненні цієї концентрації у розчині сульфатної кислоти, було помічено помутніння електроліту і спад маси анода з ОСТП.

Відпрацьовані розчини сульфатно кислотного травлення металевих деталей містять 25-30 г·дм⁻³ сульфатної кислоти та до 400 г·дм⁻³ Fe_2SO_4 . В таких розчинах аноди з ОСТП є стійкими.

Аналіз отриманих результатів

Досліджено кінетику анодного процесу на платиновому та двооксид свинцевому електродах.

В розчинах сульфатної кислоти з концентраціями 0,05...2,5 моль·дм⁻³ на аноді протікає тільки виділення кисню у всьому діапазоні густини струму (рис. 1). Поляризаційні залежності складаються з двох прямолінійних ділянок з перегином при $lg i_a \approx -1,8$ (i_a , А·см⁻²). Нахил першої ділянки не залежить від концентрації сульфатної кислоти і становить 120 мВ. Нахил другої ділянки, для розчинів з концентрацією H_2SO_4 0,05...0,5 моль·дм⁻³, становить 60 мВ, а для концентрації 2,5 моль·дм⁻³ – 71 мВ. Зміна концентрації сульфатної кислоти впливає на поляризацію анода тільки на другій ділянці, що пояснюється конкурентною адсорбцією протонізованої води сульфат іонів на поверхні платинового аноду.

При концентрації 5,0 моль·дм⁻³, в області великої густини струму (≥ 1500 А·м⁻²), потенціал анода перевищує точку нульового заряду. Це сприяє адсорбції сульфат іонів на поверхні композиційного анода і початку утворення активного кисню. При концентрації сульфатної кислоти більше 5,0 моль·дм⁻³, після різкого зростання анодного потенціалу, з'являється друга тафелевська ділянка, якій відповідає максимум виходу за струмом активного кисню. Початок тафелевської ділянки (рис. 1) відповідає ділянці уповільнення зростання виходу за струмом збільшенню рухливості аніонів фтору у досліджуваних зразках. Найвищі значення активного кисню з подальшим виходом за струмом активного кисню на максимум.

Рис. 1 – Вплив концентрації H_2SO_4 (моль·дм⁻³) на поляризаційні залежності: 1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 5,0.

Fig. 1 - Influence of H_2SO_4 concentration (mol·dm⁻³) in polarization dependences: 1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 5,0.

Рис. 2 – Перенапруга виділення кисню при 333 К в розчинах сульфатної кислоти (моль·дм⁻³): 1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,00; 4 – 2,50; 5 – 5,00.

Fig. 2 - Polarization curves of oxygen release at 333 K in solutions of sulfuric (mol·dm⁻³): 1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,00; 4 – 2,50; 5 – 5,00.

Концентрація H_2SO_4 значно впливає на механізм і кінетику виділення кисню. Поляризаційні залежності складаються з двох прямолінійних ділянок з різним нахилом (рис. 2), що узгоджується з літературними даними для платини [5].

Додавання $FeSO_4$ до сульфатного розчину підвищує густину струму на 5...7 %, що вказує на участь Fe^{2+} в перебігу анодного процесу. Це є негативним явищем, для регенерації сульфатно кислотних розчинів травлення сталевих деталей.

Висновки

Потенціал аноду впливає на природу адсорбованих частинок і на природу продуктів анодної реакції при електролізі водних розчинів сульфатної кислоти. В області високих анодних потенціалів продуктами анодної реакції на платиновому та PbO_2 анодах є кисень та пероксид водню. Наявність пероксидних сполук не є бажаною при регенерації сульфатно кислотних розчинів травлення сталевих деталей.

Список літератури

1. Кравченко К. М., Тульський Г. Г., Павлов Б. В. Вплив домішок на електродні процеси у розчинах

сульфатної кислоти. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVIII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2020, 28-30 жовтня 2020 р. у 5 ч. Ч. II. Харків: НТУ «ХПІ». С. 223.

2. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. Електрохімічна регенерація відпрацьованого сульфатного розчину травлення сталі. Матер. міжнар. наук.- практ. конф. 7–8 листоп. 2019 р. Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. С. 160. ISBN 978-966-695504-6.

3. Тульський Г. Г., Муратова О. М., Назаров А. В., Куликова Т. П. Вплив стану поверхні композиційного електрода на селективність анодного процесу. Вісник національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. № 43. С. 88-91.

4. Куцый А. В., Манілевич Ф. Д., Козін Л. Х. Порівняльні дослідження анодних процесів на титанових з родієвим покриттям, родієвих і платинових електродах у сірчаноокислих розчинах. Український хімічний журнал. Київ. 2015. № 4. С. 108 – 109.

5. Веліченко О. Б. Мікромодифіковані діоксидносвинцеві електроди. Автореф. дис... д-ра хім. наук. 02.00.05. О. Б. Веліченко; Укр. держ. хім.-технол. ун-т. Д., 2002. 36 с.

RATIONALE TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF ELECTRODE PROCESSES IN SULFURIC ACID

K.N.Kravchenko, G.G. Tulsy, T.V. Shkolnikova

The method of electrochemical regeneration of sulfuric acid solution of etching of metal parts not only avoids the formation of sludge formed during etching, but also allows you to organize a closed cycle of sulfuric acid. As the concentration of H_2SO_4 decreases and the saturation of the Fe_2SO_4 solution, the etching rate of the oxide film on the steel surface decreases. Therefore, when the concentration of H_2SO_4 is reduced to 25-30 g/l, the digestion process is stopped and the pickling solution is replaced. The concentration of Fe_2SO_4 reaches 400 g/l. The experiments were performed in aqueous solutions of sulfuric acid at the anode with lead-titanium oxide coating (OLTC) and platinum anode in the concentration range from 0,05 to 5,0 mol·dm⁻³, the reference electrode is mercury-sulfate, under normal conditions. A low-wear PbO_2 anode was used for electrolysis. At a concentration of 5,0 mol·dm⁻³, in the region of high current densities (≥ 1500 A·m⁻²), the potential of the anode exceeds the zero charge point for lead dioxide. This promotes the adsorption of sulfate ions on the surface of the composite anode and the beginning of the formation of active oxygen. One of the main reasons for the slow growth of the current yield of active oxygen and the simultaneous decrease in the slope of the polarization curves is the process of anodic decomposition of monodulfuric acid.

Key words: sulfuric acid; spent solution; kinetics; platinum anode; lead dioxide anode.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЗЧИК

А		Є		Логачова К.О.	58
Аксiментьєва О.І.	169	Єгорова Л.М.	104	Лопачак М.М.	183
Антонюк Н.Г.	146	Єрмоленко І.Ю.	72,76	Лук'яненко Т.В.	24,42,48,150
Артеменко В.М.	148	Ж		Ляшок Л.В.	112,118
Б		Желавська Ю.А.	76	М	
Бабенков С.А.	162	З		Мазур А.С.	92,152
Баламут Н.С.	64	Загорулько С.Ю.	144,150	Мазур Д.О.	173,177
Беркета К.О.	171	Зайченко В.М.	74	Майба М.В.	66
Берсірова О.Л.	162	Закіпна О.В.	128	Майзеліс А.О.	88,148
Биков В.М.	142	Зелінський С.О.	30	Майстат М.С.	66
Білоусова Н.А.	129	Зінченко В.Ф.	175	Малєнін А.Ю.	30
Боброва Л.С.	136	Зінь І.М.	106	Малєтін Ю.А.	30
Бойчишин Л.М.	183	Зозуля Г.І.	92,156	Мальцева Т.В.	74,82
Борисенко Ю.В.	84	Зудіна Л.В.	56	Манілевич Ф.Д.	70,167
Босенко О.В.	179	Зюбанова С.І.	72	Маркова Н.Б.	22
Букет О.І.	129	І		Матвєєв В.В.	54,108
Бутиріна Т.Є.	138	Іванова Н.Д.	56	Махота Д.О.	138
В		Інди́ков С.М.	22	Медик І.А.	146
Варгалюк В.Ф.	120	К		Міхнюк А.О.	84
Васильєв Г.С.	164	Калініченко В.М.	102	Мних Р.В.	156
Веліченко О.Б.	24,42,48,144,150	Калугін О.М.	58	Мороз М.В.	50
Винар В.А.	32	Калюжний С.М.	122	Мотронюк Т.І.	164
Вовк А.О.	78,80	Кануннікова Н.О.	64	Мруга Д.О.	98
Вовчинський І.С.	58	Каракуркчі Г.В.	22,66	Мухіна Ю.Ю.	80
Войнарович С.Г.	122	Карпенко С.В.	146	Н	
Волошин Я.З.	102	Кириллов С.О.	28,60,133,166	Нагорний А.А.	90
Воробець В.С.	62,146	Книш В.О.	42,48	Ненастіна Т.О.	140
Воробйова В.І.	164	Коваленко В.Л.	68	Нефедов В.Г.	108
Г		Ковальов С.В.	96	Ниркова Л.І	181,185
Гаврилова А.А.	148	Ковальова Н.В.	96	Нікітенко В.М.	162
Галак А.В.	22	Ковбуз М.О.	183	Новоселова І.А.	86,142
Гаюк Н.В.	56	Коверга В.А.	58	О	
Герцик О.М.	183	Ковінчук І.В.	56	Олексенко М.М.	138
Гиренко Д.В.	24,46	Колбасов Г.Я.	62,94,146,158	Омельчук А.О.	
Глоба Н.І.	162,166	Коломісць Є.О.	160		11,20,40,86,90,142,175,179
Головчук М.Я.	106	Корній С.А.	106	Осадчук С.О.	181,185
Гомозов В.П.	118	Корогодська А.М.	140	Осокін Є.С.	120
Горбенко Ю.Ю.	169	Корпач С.В.	116	П	
Горобець О.Ю.	74	Костиря М.В.	116	Парійська О.О.	173
Горохівська Н.В.	140	Коток В.А.	68	Пацай І.О.	88
Горохівський А.С.	66	Кочетова С.А.	124	Перевізник О.Б.	50
Гриппа О.Ю.	44	Кошель М.Д.	116	Пилипенко А.І.	78
Громадський Д.Г.	133	Кошечко В.Г.	173,177	Пилипенко О.І.	80
Д		Кравченко К.М.	187	Писаненко О.Д.	124
Данилов М.О.	62,94,158	Крушевський О.В.	131	Пірський Ю.К.	70,167
Данилов Ф.Й.	26,136,138	Кублановський В.С.	74,82,162	Погоренко Ю.В.	20,90,175
Даниляк М.-О.М.	106	Куделко К.О.	84	Погребова І. С.	123
Дев'яткін С.В.	124	Кулєшов С.В.	86,142	Поліщук Ю.В.	108
Демченко П.Ю.	50	Кунтий О.І.	92,152,154,156	Полонський В.А.	120
Дерібо С.Г.	118	Курись Я.І.	173,177	Пономаренко Т.В.	44
Дєдов А.Г.	102	Куций А.В.	70,167	Поспєлов О.П.	72
Дженюк А.В.	72	Кушмирук А.І.	129	Потапенко Г.В.	28,60,131,133
Дзядевич С.В.	98	Л		Потапенко О.В.	60,131
Дзязько Ю.С.	160	Лапа А.В.	156	Похмурський В.І.	32
Добровецька О.Я.	92	Ларін В.І.	104	Походенко В.Д.	173,177
Дубенська Л.В.	169	Лисенко О.В.	175	Пришляк Х.А.	169
Дударєв Д.С.	58	Лініючева О.В.	11,129,164	Прокопчук С.М.	185
		Лісничка Т.В.	166	Проскуріна В.О.	72,140

Прохоренко М.В.	50	Фоманюк С.С.	62,94,146,158		
Прохоренко С.В.	50	Фоміна Л.П.	140		
Проценко В.С.	26,136,138	Фролова І.В.	84	D	
Пушкар'юв А.С.	102	Фролова Л.А.	128	Deabate S.	52
Пушня І.Є.	129		X	H	
P		Харченко Ю.О.	181	Henn F.	52
Ребров О.Л.	44	Хлопик О.П.	106	I	
Реброва Т.П.	44	Хома М.С.	32	Idrissi A.	38
Реброва Н.В.	44	Хоменко А.В.	148	Ivanov V.V.	38
Решетняк О.В.	50	Хрущик Х.І.	183	K	
Рождественська Л.М.	84		Ч	Kalugin O.N.	38
Рудик Б.П.	50	Чергинець В.Л.	44	Kharitonova O.A.	126
Русецький І.А.	94,158	Чернухін С.І.	30	Koshel N.D.	100
Рутковська К.С.	134	Черченко К.О.	173	Koshel S.A.	100
C		Чорненька Н.В.	102	Kotok V.A.	52
Сарай В.В.	76		Ш	Kovalenko V.L.	52
Сахненко М.Д.	22,66,72,76	Шевченко Г.С.	112	Kovalenko S.M.	38
Саяпіна О.Я.	171	Шепіда М.В.	92,152,154	Koverga V.A.	38
Сірош В.А.	166	Школьнікова Т.В.	187	Kyrychenko A.V.	38
Смирнов О.О.	64	Шматок Ю.В.	162,166	M	
Смілик В.О.	62,94,146,158	Шмичкова О.Б.	24,42,144,150	Mehdi A.	52
Смірнова О.Л.	78,80	Штефан В.В.	64,112	Miannay F.-A.	38
Созанський М.А.	92,152		Ю	Mukhachev A.P.	110,114,126
Сокольський Г.В.	56	Юрченко О.І.	44	N	
Солдаткін О.О.	98,171		Я	Nefedov V.G.	110,114,126
Соловйов В.В.	86	Янцевич К.В.	122,123	P	
Соляк Л.В.	50	Японцева Ю.С.	74	Polischuk Yu.V.	110,114
Стезєрянський Е.А.	40	Яр-Мухамедова Г.Ш.	140	S	
Степанова І.І.	76			Scholz F.	35
Стрижакова Н.Г.	30		A	Sknar Yu.E.	114
Сухацький Ю.В.	92,152	Andreev D.A.	100	Stepaniuk D.S.	38
Сухий М.К.	144	Ananchenko B.A	52	Sverdlikovskaya O.S.	100
T			B	Sykchin A.S.	52
Тул'ський Г.Г.	118,134,187	Bantignies J.-L.	52	V	
Тур Ю.І.	76	Blazhynska M.M.	38	Volobuev M.N.	38
Y		Burkov A.A.	52	Y	
Ущяповський Д.Ю.	164		C	Yelatontsev D.O.	126
Ф		Chervakov O.V.	100		
Федіна І.В.	84,160				

SCIENTIFIC ISSUE
ELECTROCHEMISTRY OF TODAY:
ACHIEVEMENTS, PROBLEMS AND PROSPECTS

A collective monograph

Compilers: A.O. Omelchuk, O.V. Linyucheva, Yu.V. Pohorenko, S.V. Frolenkova

Desktop publishing: Yu.V. Pohorenko

The collective monograph has been prepared based on the materials of presentations at the IX th Ukrainian Congress on Electrochemistry, dedicated to the foundation of the VI Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, which was held on September 21-23, 2021.

The leading place among the presented materials is occupied by the results of research aimed at creating novel functional materials, namely metal oxide and oxide composites with tailor-made functional properties, catalysts, and electrocatalysts, novel functional electroplated coatings, electrode and electrolyte materials for electrochemical power sources and supercapacitors, valuable inorganic compounds, metal and carbon nanophases, corrosion inhibitors. The research in electrochemical materials science is inseparably linked with the solution of the problems of electrochemical power engineering, such as the creation of new current sources, including hydrogen generators, solar- to- electrical energy converters, as well as environmental protection and finishing of metal surfaces. The scientific trend of electrochemical materials science is contributing to the investigations of the electrochemical aspects of extracting some refractory metals from natural raw materials and their purification. A logical addition to the presented materials is the results of research aimed at solving some fundamental problems of electrochemistry, which include: molecular dynamic simulation of the transport properties of ionic molecular systems, analysis of size effects in electrochemical processes, prediction of the structure of some water-soluble ionic liquids, etc. The presented materials outline achievements, urgent problems, and prospects of modern electrochemistry in Ukraine and the world.

The issue is intended for teachers, post-graduate and university students, scientists, and specialists in electrochemistry and electrochemical industries.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ
ЕЛЕКТРОХІМІЯ СЬОГОДЕННЯ:
ЗДОБУТКИ, ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ
Колективна монографія

Укладачі: Омельчук А.О., Лінючева О.В., Погоренко Ю.В., Фроленкова С.В.

Комп'ютерне верстання: Погоренко Ю.В.

Підп. до друку 02.09.2021 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетний № 1. Гарнітура "Таймс". Офс. друк
Фіз. друк. арк. 8,5. Ум. друк. арк. 7,9. Ум. фарбовідб. 18,6
Обл.-вид. арк. 4,7. Зам. № . Наклад 120.

МПБП «Гордон»
03179, м. Київ, вул. Котельникова, 95
Тел./факс (044) 501-35-69
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 1422 від 08.07.2003 р.