

Міністерство освіти та науки України
Національна академія наук України
Наукова рада з проблеми «Електрохімія»
Львівський національний університет імені Івана Франка
Хімічний факультет
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАНУ



VIII Український з'їзд з електрохімії
та
VI Науково-практичний семінар
студентів, аспірантів і молодих учених
«Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»,
Львів, 4–7 червня 2018 р.

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ЧАСТИНА 2



**Львівська
міська
рада**



***Програмний та організаційний комітети
VIII Українського з'їзду з електрохімії та
VI Науково-практичного семінару
студентів, аспірантів і молодих учених
«Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»***

висловлюють щирю подяку

- ✓ ***Львівській міській раді,***
- ✓ ***Керівній Раді Програми “Львів науковий”,***
- ✓ ***Львівському комунальному підприємству
“Львівське конференц-бюро”***

***за плідну співпрацю,
а також інформаційну, фінансову та
організаційну підтримку:***

Міністерство освіти та науки України
Національна академія наук України
Наукова рада з проблеми «Електрохімія»
Львівський національний університет імені Івана Франка
Хімічний факультет
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАНУ

VIII Український з'їзд з електрохімії
та
VI Науково-практичний семінар
студентів, аспірантів і молодих учених
«Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»,
присвячені
100-річчю Національної академії наук України
4–7 червня 2018 р.

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Частина 2

Львів – 2018

УДК 544.6

VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 р.) : Збірник наукових праць : В 2-х частинах : Ч. 2 / А. О. Омельчук, Р. С. Гладішевський, О. В. Решетняк (ред.). – Львів: Дослідно-видавничий центр Наукового товариства ім. Шевченка, 2018. – С. 189–419.

Збірник наукових праць містить статті, які відображають тематику доповідей зроблених на VIII-му Українському з'їзді з електрохімії та VI Науково-практичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», які відбулися 4–7 червня 2018 року у Львівському національному університеті імені Івана Франка. До другої частини збірника увійшли результати досліджень, які доповідалися на секції «Хімічна енергетика та технічна електрохімія». Статті відображають досягнення вчених-електрохіміків України за останні роки в царині прикладних розробок. Вони присвячені розробці новітніх хімічних джерел струму, хемо- та біосенсорів, електрохімічних методів аналізу окремих речовин та препаратів, технологій отримання широкої гамми органічних та неорганічних продуктів, полімерних матеріалів та їх композитів, осадження гальванічних покриттів та електрохімічної обробки металів тощо.

В авторській редакції

Відповідальний за випуск: *Олександр РЕШЕТНЯК*
Комп'ютерне макетування: *Ярослав КОВАЛИШИН*

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2018
© Інститут загальної та неорганічної хімії
імені В. І. Вернадського НАНУ, 2018

УДК 541.136/.136.88

*Анатолій БЛЮС***ЛІТІЙПРОВІДНІ ТВЕРДІ ЕЛЕКТРОЛІТИ НА ОСНОВІ
ОКСИДНИХ СИСТЕМ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Палладіна 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: belous@ionc.kyiv.ua*

Вирішення проблеми забезпечення необхідними об'ємами енергії стає стратегічною проблемою виживання людства в майбутньому. Реалізація нової економічної політики в значній степені буде базуватися на відновлювальних джерелах енергії, зокрема, на розробці нових поколінь твердотільних літійєвих акумуляторів. На сьогодні найрозповсюдженішим типом літійєвих акумуляторів є акумулятори з органічними рідинним чи полімерним електролітом. Недоліком таких акумуляторів є можливе проростання дендритів від катоду до аноду, що призводить до повної зупинки акумулятора, який стає ще й небезпечним. Ще одним недоліком є обмежений інтервал робочих температур. Проте заміна органічного електроліту на твердотільний дозволить значно підвищити безпеку для навколишнього середовища. Крім того, заміна рідких електролітів на твердотільні дозволить значно розширити температурний діапазон використання. Використання кераміки в електрохімічних системах є дуже привабливим, тому що ці матеріали є механічно міцними і можуть витримати високі температури та високий тиск порівняно з полімерними та рідкими електролітами. Це дасть додаткові переваги у вигляді підвищення безпеки та запобігання проблеми корозії, притаманних рідинним електролітам, що зараз використовуються. На сьогоднішній день літійєві твердотільні акумулятори мають вищі густини струмів, порівняно з рідинними акумуляторами. Тому розвиток і успіхи твердотільних акумуляторів в перспективі можуть привести до того, що вдасться розробити твердотільні акумулятори і для електромобілів. Але навіть малопотужні твердотільні акумулятори широко застосовуються уже сьогодні як, наприклад, кардіостимулятори в медицині чи в техніці для живлення деяких спеціальних електронних схем типу RAM [1].

Основним недоліком існуючих твердотільних літійєвих акумуляторів є відносно низькі провідності твердого електроліту при кімнатній температурі (10^{-5} – 10^{-7} Ом⁻¹см⁻¹), а також хімічна та електрохімічна нестабільність твердого електроліту в контакті з літійєвим анодом. Також відомі високопровідні літійєві матеріали, розроблені на основі скла (сульфідні стекла), проте їхнім недоліком є нестабільність на повітрі. Тому на сьогоднішній день перспективними для практичного використання є чотири класи оксидних матеріалів – титанати лантану-літію $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) зі структурою перовського [2], фосфати титану-алюмінію-літію ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$) зі структурою NASICON [3], оксинітрид фосфату літію LiPON [4] та цирконати лантану-літію ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) зі структурою гранату [5].

На даний час одним із кращих кристалічних неорганічних літій-іонних твердих електролітів є титанат лантану-літію $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,16$) [6]. Наявність катіонних вакансій у структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирма прилеглими кисневими октаедрами [7]. За допо-

могою нейтронографічних досліджень було встановлено, що атоми літію, які знаходяться в А-підгратці, зміщуються від центру, утвореного кисневими октаедрами до граней і тим самим не блокують канал провідності [7].

Як показали дослідження, провідність границь зерен даних літій провідних матеріалів як мінімум на 2 порядки менша провідності зерна, тому важливою проблемою є пошук шляхів підвищення провідності границь зерен у йонних провідниках. Оскільки кераміка складається із зерен, які пов'язані один з одним через границі, тому питомий опір границі зерна є важливим внеском у загальну провідність і стійкість структури. Зазвичай границі зерен в літєвих провідниках мають значний електричний опір за рахунок утворення бар'єрів Шоткі. Тому зменшення величини бар'єрів Шоткі на границях зерен за рахунок створення core/shell структур повинно значно підвищити літєву провідність твердих електролітів. Виготовлення наночастинок зі структурою ядро/оболонка – цікавий напрямок для поліпшення провідності та стійкості Li-провідної кераміки.

Авторами [8] був створений макет літій-повітряного акумулятора на основі керамічного твердого оксидного електроліту $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ (LLTO) і досліджено його розрядні характеристики. Розрядні криві Li/O₂-акумулятора були вивчені на макеті хімічного джерела струму (ХДС) гудзикової конструкції (діаметр 23 мм, товщина 2,5 мм). Виміри проводилися при температурі 22–24°C без примусового обдування катодного маси повітрям (киснем). Як катод використовувалася спресована пориста суміш двох складів. Перший склад складався з електропровідної матриці (сажа) і фторопластового порошку Ф3Б (співвідношення сажі і порошку 98 і 2%, відповідно). Другий склад складався з електропровідної матриці (сажа 73%) та каталізатора - оксиду нікелю.

Отриманий літій-повітряний елемент на основі керамічного електроліту $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ характеризується робочою напругою 3.1 В і високою стабільністю розряду в часі. Вивчено розрядні характеристики літій-повітряного елемента. Встановлено залежність електрофізичних властивостей літій повітряного елемента від товщини керамічного електроліту, а також вплив каталізатора катода на його розрядні характеристики.

На підставі проведених досліджень показано, що для створення Li/O₂-акумулятора перспективно використовувати як електроліт літійпровідні керамічні матеріали, а саме титанат лантану-літію. Встановлено, що в Li/O₂-акумуляторі ефективність катода в значній мірі визначається наявністю каталізатора в пористій електропровідній матриці. Отримані результати показують перспективність досліджень по розробці літійпровідних матеріалів на основі оксидних систем і створення на їх основі твердотільних електрохімічних пристроїв.

1. Lithium-ion batteries / Park C.R. (Ed.) – InTech, 2010. – 132 p.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. и др. Исследование сложных оксидов состава $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 470–472.
3. Goodenough J.B., Hong H.Y.-P., Kafalas J.A. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, No 2. – P. 203–220.
4. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 53–56. – P. 647–654.

5. *Hyuoma H., Hayashi K.* Crystal structures of $\text{La}_3\text{Li}_5\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – Vol. 23, No 10. – P. 1399–1407.
6. *Belous A. G.* Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides // *Solid State Ionics.* – 1996. – Vol. 90, Nos 1–4. – P. 193–196.
7. *Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al.* Percolation-limited ionic diffusion in $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites ($0 \leq x \leq 0.5$) // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14, No 12. – P. 5148–5152.
8. *Белоус А.Г., Колбасов Г.Я., Болдырев Е.И. и др.* Литий-воздушный элемент с керамическим электролитом – титанатом лантана-лития // *Электрохимия.* – 2015. – Т. 51, № 12. – С. 1–6.

Anatolii Belous

**LITHIUM-CONDUCTING SOLID-STATE ELECTROLYTES
BASED ON OXIDES SYSTEMS**

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
Palladina Ave., 32–34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: belous@ionc.lviv.ua*

Metal–air cells successfully operate in electrochemical systems with aqueous or aprotic electrolyte. Materials with a perovskite structure based on lanthanum–lithium titanate (La,LiTiO_3) with a relatively high lithium conductivity at the room temperature can be considered as promising materials that can be used as ceramic electrolytes in a Li/O_2 cell. In this work solid ceramic electrolyte for a Li/O_2 coin cell was manufactured on the basis of the $\text{Li}_{0.56}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_3$ material. Discharge characteristics of a lithium–air cell have been studied. The dependence of electrophysical properties of a lithium–air cell on the thickness of the $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte and effect of the catalyst on its discharge characteristics are established. Potential ability to develop Li/O_2 cell based on ceramic electrolyte of lanthanum–lithium titanates (La,LiTiO_3) has been shown.

Key words: electrochemistry, power sources

УДК 544.726.3

Марія ЧАБАН, Людмила РОЖДЕСТВЕНСЬКА, Юлія ДЗЯЗЬКО**ЕЛЕКТРОДЕІОНІЗАЦІЯ ЛІТІЙ-ВМІСНИХ РОЗЧИНІВ
З ВИКОРИСТАННЯМ ІОНІТУ $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
лабораторія мембранних та сорбційних процесів та матеріалів, пр. Палладіна,
32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: ludar777@ukr.net*

Рівень використання літію в промисловості постійно зростає і доцільно розглядати нові джерела для його видобування: води світового океану, шахтні води і розсоли після опріснення морської води. Застосування селективних сорбційних матеріалів дозволяє ефективно вилучати літій з цих розчинів.

Серед відомих літійселективних сорбентів перспективними є сорбційні матеріали на основі діоксиду мангану, проте вони можуть бути отримані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку. Більш того, такі сорбенти поступово втрачають свої властивості під час регенерації внаслідок диспропорціонування



Такі вади можуть бути усунені при сполученні, наприклад, оксиду мангану з іншими неорганічними іонами [1, 2]. Так, було синтезовано ряд подвійних оксидів, досліджено їх сорбційні властивості. Показано, що найбільша сорбційна ємність за літієм досягається для сорбційних матеріалів на основі $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, а коефіцієнти розподілу при сорбції літію зменшуються в ряду:



Отримано подвійні оксиди $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, які, на відміну від синтезованих твердофазним спіканням літій-манганових шпінелей, являють собою гранули середнього розміру 0,2-0,5 мм. Селективність до іонів літію формується при термічній обробці матеріалу, який утворюється при перебігу золь-гель процесу, і визначається Туворенням кристалічної літійвмісної фази. Така фаза є доступною лише для іонів літію та протонів, а інші катіони можуть сорбуватися лише на поверхні і дефектними ділянками структури. Підвищення температури синтезу іонітів до 700°C сприяє збільшенню долі літійвмісної фази, загальному вмісту іонів літію і селективності. Проте це призводить до зменшення сорбційної ємності та до уповільнення поглинання іонів літію. Для зразків, синтезованих при 500-600 °C, коефіцієнти дифузії ($1,49 \cdot 10^{-12}$ – $3,96 \cdot 10^{-13}$ м²/с) співвідносяться зі значеннями коефіцієнтів дифузії в сполуках літію $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ зі структурою шпінелі [3]. Вочевидь, за таких умов центри селективної сорбції формуються, в основному, в поверхневому шарі сферичних гранул сорбентів. Це дає підстави для використання їх як міжмембранного наповнювача в електродіалізній комірниці для вилучення іонів літію з розбавлених розчинів. Як відомо, такі методи використовують для видалення іонів з розчинів низької концентрації.

Дослідження проводили в лабораторній трикамерній чарунці з використанням неорганічної катіонообмінної мембрани площею 0,0016 м², яку було модифіковано літій-титановим іонітом відповідно [1]. Розчин, що моделює вміст іонів у морській

воді ($\text{Li}^+ = 3$ моль/м³, $\text{Na}^+ = 400$ моль/м³) в прямооточному режимі пропускали через центральне відділення комірки (лінійна швидкість становила $3,3 \cdot 10^{-4}$ м/с). Електродеіонізацію проводили в потенціостатичному режимі при $E = 5; 15$ та 20 В. Функція іоніту полягала у подоланні дифузійних обмежень, які притаманні для електродіалізу або мембранного електролізу слабкокочентрованих розчинів. Показано, що збільшення напруги, як правило, призводить до збільшення кількості іонів (n_{Li}) у катоді (Табл.1). При цьому значно зростає ступінь очищення порівняно з іонами натрію (Рис.1).

Таблиця 1. Показники електродеіонізаційного вилучення іонів літію з композитним іонітом $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$

Table 1. Electrodeionization of lithium-containing solution using $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ ion exchanger

U, В	5	15	20
$i, \text{A}/\text{M}^2$	37,5	406,25	562,5
n_{Li} (у катоді) ммоль	0,004	0,126	0,15
dn_{Li}/dt , моль/с	$1,38 \times 10^{-10}$	$4,37 \times 10^{-9}$	$5,20 \times 10^{-9}$
$n_i i$ (в іоніті), ммоль	0,75	0,9	4,15
dn_{Li}/dt (для іоніту), (моль г)/с	$1,73 \times 10^{-9}$	$3,9 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-8}$
n_{Na}/n_{Li} (для іоніту)	0,003	0,744	0,706
n_{Na}/n_{Li} (для катодіту)	357,5	333,3	1600
$Kd \text{ Li}$	74	101	206
$Kd \text{ Na}$	0,03	0,23	0,74

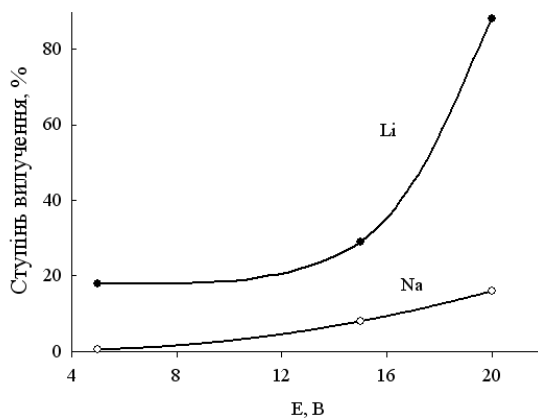


Рис. 1. Ступінь вилучення іонів при електродеіонізації з використанням іоніту $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$

Fig. 1. Degree of ion removal during electrodeionization using $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ ion exchanger

Незважаючи на цей факт, було встановлено, що до катодіту переходить до 6% літію. Значна його кількість поглинається іонообмінним наповнювачем. У попередніх дослідженнях встановлено, що швидкість сорбції іонів літію в динамічних умовах є досить повільною ($dn/dt = 3,71 \cdot 10^{-10}$ (моль г)/с). Зовнішнє електричне поле призводить до інтенсифікації сорбції, що відбувається внаслідок розкладання

води на поверхні гранул іоніту, результатом чого є підлучення розчину на границі розділу фаз [4]. Тому при низькій щільності струму, яка реалізується при напрузі 5 В, перенос літію до католіту майже відсутній, а весь струм витрачається на перенос іонів натрію. При збільшенні напруги швидкість сорбції літію є значно більшою, ніж швидкість переносу іонів до католіту. Перенос у шарі іоніту під час електродіонізації триває безперервно лише в тому випадку, коли швидкість іонного обміну дорівнює швидкості переносу іонів до відділення концентрування. Тому за даних умов перенос іонів літію відбувався лише через розчин, а іоніт після насичення відігравав роль турбулізатора потоку рідини. Тому такий іоніт доцільно використовувати лише як модифікатор мембран, оскільки додавання високоселективного кристалічного іоніту до модифікатору забезпечує селективність мембрани до того або іншого іону [5]. Таким чином можна забезпечити вибірковість іонообмінних мембран до іонів Li^+ .

1. Третьяк М.А., Рождественская Л.М., Беляков В.Н. Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как перспективные иониты для извлечения ионов лития // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 3-4. – С. 15–21.
2. M.O. Chaban, L.M. Rozhdestvenska, A.V. Palchik et al. Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 // Химия, физика и технология поверхности. – 2014. – Т.5, № 3. – С. 303–306.
3. Чуриков А.В., Сычев В.О. Определение коэффициента диффузии лития в шпинелях $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ методом гальваностатического прерывистого титрования // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 120–126
4. Belyakov V.N, Kazdobin K.A., Dzyazko Y.S. et al. Electrochemical stimulation of sorption processes for admixtures removal from aqueous solutions // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 6–7. – С. 53–58.
5. Dzyazko Y.S., Rudenko A.S., Yukhin Y.M. et al. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electro-dialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution // Desalination. – 2014. – Vol. 342. – P. 52–60.

Liudmyla Rozhdestvenska, Mary Chaban, Julia Dzyazko

ELECTRODEIONIZATION OF Li-CONTAINING SOLUTIONS WITH COMPOSITE TiO_2 - MnO_2 ION-EXCHANGER

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Laboratory of Membrane and Sorption Processes and Materials, Palladin Ave., 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: ludar777@ukr.net

The selective composite ion exchanger based on manganese dioxide and titanium dioxide have been investigated for lithium ions removal from solutions imitating seawater by electrodeionization technic. It is shown that ion exchanger after saturation works as a flow turbulence promoter. Therefore, it could be rational to use this material as a highly selective crystalline modifier of ion exchange membranes.

Key words: composite material, titanium dioxide, manganese dioxide, selectivity, electrodeionization

УДК 544.6+550.4

Natalia CHUBAR¹, Cristina AVRAMUT^{1,2}**POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THE MOST BIOAVAILABLE SPECIES OF HEAVY METALS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES**

¹*Department of Earth Sciences, Utrecht University, 3584CD Utrecht, Netherlands (None of the authors is currently affiliated to this organization) e-mail: natalia.chubar@gmail.com*

²*Department of Cell and Chemical Biology, Leiden University Medical Center, 2300 RC Leiden, Netherlands*

It is well-known that bioavailability of various substances depends on their physico-chemical forms. Consequently, modern environmental chemistry and toxicology focus on the processes that control cycling of chemical elements in the environment which change their speciation. The main processes that transform matter on molecular/global scales (and speciation) are adsorption, dissolution, precipitation, redox transformation, complexation and (bio)degradation. In contrast to natural minerals, microorganisms contribute to global cycles via all possible reactions. One of the pathways is a release of organic substances which acts as chelating agents to metal cations. Heavy metals belong to a particularly dangerous group of contaminants; once absorbed by living organisms they are hardly eliminated via food chain unlike organic substances which are subjected to biodegradation. For instance, metal cations sorbed to minerals or bio-precipitated become immobilized and not bioavailable anymore. They also form coordination compounds with organic ligands by which their bioavailability is reduced, while the so called “free” (hydrated) ions are highly bioavailable and most toxic species of metals.

Overall goal of the project was to evaluate the role of sorption in Mn(II) environmental cycling influenced by microorganisms using a widely spread Gram-negative bacterium *Shewanella putrefaciens* [1]. One of the later-stage tasks within this goal was to investigate whether the dissolved organic substances (released by viable *S. putrefaciens*) form complex compounds with aqueous Mn²⁺. Several experiments were conducted as shown in Table 1. Some of the potential organic ligands released by metabolizing cells of *S. putrefaciens* in adsorption batches in absence/presence of Mn²⁺ were also measured, see Fig. 1. Concentrations of the total proteins and carbohydrates were determined spectrophotometrically with a Bradford assay (using bovine serum albumin as a standard) and the anthrone method (using glucose as a reference compound), respectively.

To define a degree of Mn(II) complexation in each sample, its concentration was measured by the three methods: inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), spectrophotometrically (the formaldoxime colorimetric method) and voltammetrically. The first two analytical chemistry approaches determine the total concentration of Mn(II); voltammetry defines only its “free” species which was not complexed by organic ligands. Percentage of Mn(II) organic complexes was calculated from the difference between the total content of Mn(II) and concentration of its hydrated species, Mn²⁺. Polarographic Mn²⁺ measurements in each sample was repeated at least five times. A standard Metrohm polarographic cell assembly was used with a three-electrode system (mercury drops, glassy carbon and Ag/AgCl reference electrode). The working electrode was a normal dropping mercury capillary used at the same column height for all measu-

rements. Differential pulse voltammetric measurements were carried out using a Metrohm (Swiss made) 663 VA stand in combination with a μ AUTOLAB potentiationstat/galvanostat operated in hanging mercury drop electrode (HMDE) mode. A medium size HMDE with a surface area of 1.7 mm^2 was employed. The potentials were attributed to an Ag/AgCl reference electrode.

Table 1. Conditions of the sample preparation for determination of the ratio: “free” Mn^{2+} concentration – Mn(II) complexed to dissolved organic substances released by viable *S. putrefaciens**. Contact time: 10 minutes and 24 hours.

Таблиця 1. Умови підготовки зразків для визначення співвідношення: концентрація «вільних» Mn^{2+} – Mn(II) закомплексований розчиненими органічними речовинами, що були продуктами метаболізму життєздатної *S. putrefaciens**. Час контакту фаз: 10 хв та 24 год.

Experiment 1	Cells of <i>S. putrefaciens</i> + Mn^{2+} + 0.1N NaCl (suspension)			
Aqueous Mn^{2+} , mg/L	5.2	50.8	234.1	508.3
<i>S. putrefaciens</i> , viable	2 grams of dry weight per litre ($\text{g}_{\text{dw}}/\text{L}$)			
Experiment 2	<i>S. putrefaciens</i> metabolites + Mn^{2+} + 0.1N NaCl (dissolved)			
Aqueous Mn^{2+} , mg/L	4.8	48.9	242.1	452.2
Preparation of ligands (filtrate)	High density suspension of <i>S. putrefaciens</i> ($13 \text{ g}_{\text{dw}}/\text{L}$) was incubated in 0.1N NaCl for 5 days. Cells were separated using membrane filter ($0.45 \mu\text{m}$ pore size).			
Total proteins, mg/L	375.0	375.0	375.0	375.0
Experiment 3	The same as Exp. 2 plus 82.2 mg/L of humic acids			

*The characteristic chemical composition of *S. putrefaciens* metabolites are protein-like substances, carbohydrates and fatty acids. Concentration of each group depends on the bacterial density, volume of bacterial suspension, contact time, temperature, presence of a particular ions.

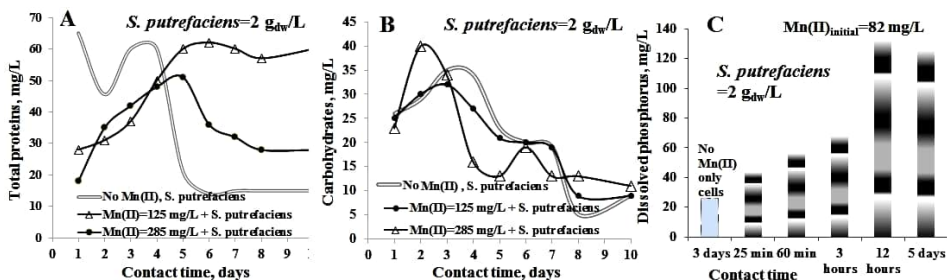


Fig. 1. Typical concentrations of proteins (A), carbohydrates (B) and dissolved phosphorus (C) released by *S. putrefaciens* under some experimental conditions [1].

Рис. 1. Типові концентрації білково-подібних речовин (A), вуглеводів (B) та розчиненого фосфору (C), виділених життєздатними клітинами *S. putrefaciens* за певних експериментальних умов [1].

The samples were deoxygenated with high-purity argon for 10 min prior to each measurement, and all experiments were performed under an argon atmosphere. When the interference of oxygen was not prevented by single deoxygenation, the problem was overcome by repeating the procedure. The polarograms/voltammograms of sample solutions were recorded in a 50 mM borate buffer (pH=10) in which manganese gives a well-defined polarographic wave/peak from $-1.53 - -1.55 \text{ V}$. Measurements were carried

out at 5-50 $\mu\text{g Mn}^{2+}/\text{L}$; it is one of Mn^{2+} ranges in which the calibration was linear. Such low Mn(II) concentration range was used for polarography measurements on purpose. It is impossible to apply polarography to directly measure cations in multicomponent solutions (such as natural waters) due to disturbing influence of other substances, especially organic compounds. One of the easiest ways to overcome such issue is a dilution. If strong dilution does not fix a problem (and organics continue participating in the reactions on the electrode surface), then different approach shall be applied. For instance, “free” ions might be separated first by electrodialysis and then measured.

It was concluded that under the chosen experimental conditions (see Table 1), no complexation of Mn^{2+} to dissolved organic substances was taken place. However, this task was conducted at the project earlier stage when the authors did not yet discover an importance of the contact time for the processes taking place at the interfaces with viable cells which shall be extended over the traditional 2 hours-2 days. The optimized experiments of Mn(II) sorption by viable *S. putrefaciens* conducted for ≥ 1 month allowed a discovery of biomineralization processes [1] which can also influence speciation of the chemical elements in adsorbate. The presence of the strongest complexing agent of natural waters, humic substances, added to the system: aqueous $\text{Mn}^{2+} + S. putrefaciens$, decreased the Mn^{2+} removal potential of the living cells which shall, most probably, affect the speciation of dissolved compounds. Interestingly that some other cations (with stronger coordination abilities compared with Mn^{2+}) were bound to organic ligands under the same experimental conditions as shown in Table 1. This work encourages a new studies to be performed under a modified experimental conditions among which are the longer contact time, varies metal cations and organic ligands, different temperatures and volumes of the experimental batches.

1. Chubar N., Visser T., Avramut C. et al. Sorption and precipitation of Mn^{2+} by viable and autoclaved *Shewanella putrefaciens*: Effect of contact time // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2013. – Vol. 100. – P. 232–250.

Наталія Чубар¹, Крістіна Аврамут²

**ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НАЙБІЛЬШ БІОДОСТУПНИХ ФОРМ
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ЗРАЗКАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

¹Відділ наук про Землю, Утрехт університет, 3584CD Утрехт, Нідерланди, (Ніхто з авторів наразі не прикріплений до цієї організації) e-mail: natalia.chubar@gmail.com

²Відділ клітинної та хімічної біології, Медичний центр університету Лайден, 2300 RC Лайден, Нідерланди

Загальновідомо, що біодоступність важких металів залежить від форм їх існування у навколишньому середовищі, що контролюється декількома реакціями, серед яких є сорбція і комплексотворення. Ця доповідь торкається обох цих процесів. А саме, вивчаючи сорбцію Mn^{2+} живими клітинами грам-негативних бактерій *Shewanella putrefaciens* було також перевірено чи розчинені продукти метаболізму цих мікроорганізмів зв'язують катіони Mn^{2+} в комплекси як під час виконання сорбційних дослідів, так і попередньо відділені від клітин. Для вимірювання найбільш токсичних форм Mn(II) , «вільних» іонів, було використано полярографію. Частку закомплексованого Mn(II) з органічним лігандами визначали за різницею між його загальним вмістом та концентрацією гідратованих катіонів Mn^{2+} .

Ключові слова: «вільні» або гідратовані іони важких металів, полярографія, Mn(II) , продукти метаболізму мікроорганізмів, *Shewanella putrefaciens*, сорбція, комплексотворення, біодоступність

УДК 544.6

Sviatoslav KIRILLOV**MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES: CURRENT LANDSCAPE**

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, Ukrainian National Academy of Sciences,
38A Vernadsky Ave., Kyiv 03142, Ukraine, e-mail: kir@i.kyiv.ua*

Electrochemical energy systems are widely used in smart grids, energy storage supplies, electric vehicles, etc. There are numerous types of electrochemical energy systems including various kinds of batteries and supercapacitors, and lithium-ion batteries (LIBs) are the champions from the point of view of specific energy. This energy is very high, being commensurable with that of classical high energy materials, i.e. explosives. Curiously, all electrode materials follow a definition, according to which high energy materials are those having high specific energy utilizable in a red-ox reaction requiring no presence of a gaseous oxidant.

However, from the point of view of specific power, LIBs fall behind supercapacitors. Some technical solutions have been proposed combining LIBs and supercapacitors in the so-called hybrids. On the other hand, potentialities of electrode materials for LIBs are not explicitly exploited yet, and numerous efforts are being undertaken so as to increase the power limits of common electrode materials. It is considered that obtaining electrode materials in a nanosized form could solve this problem, since the smaller the particles, the better their contact with an electrolyte and the shorter the diffusion path for lithium ions in them. In plane words, specific energy determines of how far we can drive, and specific power describes of how easily and fast we can start. This clarifies the significance of specific power in modern battery research, development and applications.

In 2017, the battery industry has celebrated the 25th anniversary of the introduction of the lithium ion rechargeable battery by Sony. In this presentation, I will try to make an overview of the state-of-the-art in the field of two major components of a LIB, namely, electrode materials and electrolytes, with special reference to the works performed in Joint Department of Electrochemical Energy Systems, Ukrainian National Academy of Sciences. A short list of some selected publications on the subject is given below [1–5].

In spite of the fact that the studies of electrode materials are increasing day by day, the number of materials currently employed in the battery industry is quite limited. Graphites are almost exclusively used as anodes, and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is their only rival, which serves in the so-called Toshiba's SCiBsTM (Super Charge ion Batteries) powering, e.g., the Honda Fit electric vehicle. The list of cathode materials includes one of the oldest and the most widely used layered lithium cobalt oxide LiCoO_2 and its more environmentally friendly competitors, like $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, two manganese spinels, LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, and lithium ferrous phosphate LiFePO_4 . Analysis reveals that, first of all, the center of materials production is now shifted to the Eastern hemisphere, and major market moves are caused by Chinese players. Furthermore, almost all cathode and anode materials are produced by means of traditional technologies (sintering and precipitation), thousands papers describing their nanovarieties are of mere academic interest, and expectations for a revolutionary role of nanoapproaches are far from being incarnate.

Our works in the field of electrode materials for LIBs touch upon the so-called citric acid aided synthesis, which has been modified so as to fulfill the demands of obtaining nanosized materials, see [1] and references therein. In some cases, it has been interesting to synthesize various nanostructured varieties, like nano-leaves, -belts, -spheres, etc., and to compare their behavior with that of simple nanocrystals. Our practice shows that really, nanocrystalline materials overcome existing commercial analogues, especially in the case of surface modified samples [2,3]. They are able to be discharged with currents of around $45 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and hence are commensurable with those produced by SAFT, an exclusive contractor of US Army, Air Force and Navy (Fig. 1).

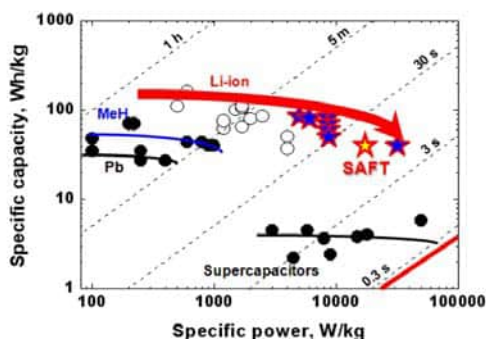


Fig. 1. Specific capacity – specific power relation for batteries and supercapacitors.

Points – literature data, stars – our data. Diagonal lines correspond to charge/discharge times.

Thick diagonal line represents the charge/discharge time limit for nanomaterials.

Рис. 1. Співвідношення між питомою ємністю та питомою потужністю для батарей та суперконденсаторів. Точки – літературні дані, зірочки – наші дані. Діагональні лінії відповідають часу зарядження / розрядження. Товста діагональна лінія дає межу часу зарядження / розрядження для наноматеріалів.

In the field of electrolytes for LIBs, much work has been done so as to understand solvation and association equilibria in lithium salt solutions [4]. An unexpected conclusion has been drawn regarding solvent separated ion pairs as major charge carriers in concentrated solutions. Charge transfer in this case is performed by means of the rotation-relaxation mechanism. This possibility has been predicted by Fuoss in 1972; we have been the first to prove this suggestion. Further, we have found that there are electrolytes with instant and long-living solvation environments. This enables one to properly select solvents for electrolytic solutions: Electrolytes with instant solvation spheres are preferable, since in this case, no energy losses for cation desolvation before intercalation is required. Finally, dynamic criteria have been elaborated, so as to discern between solvent separated and contact ion pairs in solutions. Now our efforts are directed towards the use of discrete mathematics, specifically, mathematical logics and sets theory for the description of the composition of solvates and ion pairs.

So, based on our synthetic method we can obtain electrode materials for high-rate LIBs and understand of what electrolytes better serve the needs of battery industry. What follows from this notions, and what should be further steps towards creation of novel, more effective LIBs?

In our opinion, there are at least two problems to be solved for electrode nanomaterials. As follows from our comparative studies of microsized and nanosized spinels, the latter demonstrate high reaction ability and, unlike their bulk counterparts, do not tolerate even small overdischarges possibly occurring in cases if a failure happens in a battery equalizing control scheme [5].

Another, even more serious and unexpected problem touches upon the very principle of nanoscience, as applied to LIBs materials. It has been noticed in our works and in literature sources summarized in our review [2] that nanodimensionality is not a prerequisite of the high-rate properties of electrode materials. Numerous examples exist when microsized samples demonstrate better electrochemical behavior than their nanosized analogues. Analysis shows that a key role in attaining high-rate properties plays the perfectness of materials obtained. Based on Frenkel's diffusion theory we have shown that for perfect crystals of 100 nm size, the diffusion time equals to 0.2 s (Fig. 1). This means that charge/discharge current for such materials can arrive at $600 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Achieving this goal should be the immediate task of LIB materials science.

1. Romanova I., Kirillov S. Preparation of Cu, Ni, and Co oxides by a citric acid aided route: effect of metal ions on thermal decomposition and morphology // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. – 2018. – Vol. 132, Is. 1. – P. 503–512.
2. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications // *J. Energy Chem.* – 2014. – Vol. 23, Is. 5. – P. 543–558.
3. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn_2O_4 in a $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ core/shell composite // *Electrochim. Acta.* - 2017. - Vol. 248, Is.1. – P. 9–19.
4. Gorobets M.I., Kirillov S.A. Speciation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, and dimethyl carbonate from Raman data: A minireview // *J. Spectroscopy*. - 2016. - Article ID 6978560, doi: 10.1155/2016/6978560.
5. Kosilov V.V., Potapenko A.V., Kirillov S.A. Effect of overdischarge (overlithiation) on electrochemical properties of LiMn_2O_4 samples of different origin // *J. Solid State Electrochem.* - 2017. - Vol. 21, Is. 11. – P. 3269–3278.

Святослав Кириллов

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ: СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
просп. Вернадського, 38А, 03142 Київ, Україна, e-mail: kir@i.kyiv.ua*

Подано огляд сучасного стану проблеми матеріалів для літій-іонних акумуляторів. Крім продуктів, присутніх на ринку, увагу приділено роботам Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України в галузі електродних наноматеріалів і електролітів, зокрема, окреслено найважливіші питання підвищення потужності літій-іонних акумуляторів.

Ключові слова: електрохімія, літій-іонні джерела струму, електродні матеріали, електроліти.

УДК 544.6

***Ігор КОБАСА¹, Оксана СЕМА¹, Любомира ОДОСІЙ²,
Юлія КРОПЕЛЬНИЦЬКА³***

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ Й ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТІОННИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ-СЕНСИБІЛІЗАТОРІВ

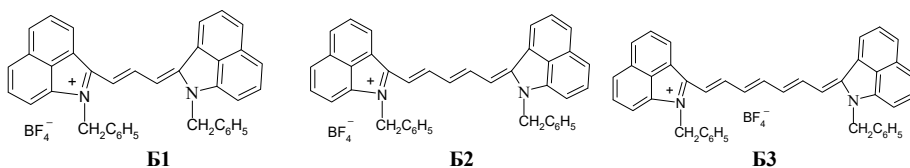
¹*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції,
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна, e-mail: I.Kobasa@chnu.edu.ua*

²*Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
кафедра електромеханіки та електроніки, вул. Героїв Майдану, 32, 79012 Львів, Україна*

³*Буковинський державний медичний університет,
кафедра медичної та фармацевтичної хімії, Театральна пл., 2, 58002 Чернівці, Україна*

Серед різноманіття сполук органічної хімії барвники виділяються інтенсивним поглинанням видимого світла. Особливої уваги заслуговують поліметинові барвники (ПБ), як потужні перетворювачі світлової енергії. Їх досліджують з точки зору моделі вивчення взаємозв'язку між будовою молекул і забарвленням сполуки. Крім того, ПБ особливо цінні практичним значенням, наприклад, здатністю проявляти себе як барвники-сенсibilізатори [1]. Барвники з сенсibilізуючими властивостями знайшли застосування у фотокаталізі, зокрема для створення фото каталітичних систем з розширеним діапазоном світлочутливості.

У даній роботі подано результати дослідження спектральних, електрохімічних та енергетичних характеристик симетричних катіонних ПБ 1–3 з метою з'ясування можливості використання їх як ефективних сенсibilізаторів TiO₂ та одержання ефективних редокс-систем перетворення й акумулювання енергії сонячного випромінювання.



Редокс-потенціали досліджуваних барвників-сенсibilізаторів визначали методом циклічної вольт-амперометрії, використовуючи вольтамперметр BAS 100B/W Electrochemical Workstation зі стандартною триелектродною коміркою згідно з методикою [2]. Циклічні вольтамперограми реєстрували зі швидкістю розгортки потенціалів – 100 мВ·с⁻¹ (рис. 1). Для перевірки зворотності редокс-процесів циклічні вольтамперограми знімали при швидкостях розгортки потенціалу 20, 100, 500, 1000 мВ·с⁻¹, також використовували результати, отримані з програмного забезпечення (напівдиференціальна деконволюція).

Представлені на рис. 1 циклічні вольт-амперні криві відображають чіткі процеси окиснення та відновлення для досліджуваних барвників. Аналіз їх показує, що отримані з циклічних вольт-амперних кривих результати можна використовувати для розрахунку потенціалів окиснення та відновлення ПБ.

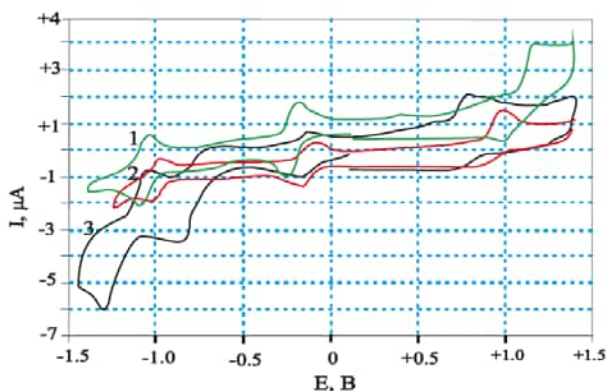


Рис. 1. Циклічні вольт-амперні криві електродних процесів за участю ПБ 1–3

Fig. 1. Cyclic voltammetry curves for electrode processes involving PD 1–3

Зі спектральних та електрохімічних даних проведено визначення енергії переходу електрона барвника з основного у збуджений стан (табл. 1). Установлено, що різниця між енергією поглинання світла та потенціалами відновлення й окиснення – незначна, що свідчить про можливість використання запропонованих методів для знаходження енергетичних величин.

На основі виміряних потенціалів окиснення та відновлення поліметинових барвників розраховано енергії НОМО і LUMO та побудовано енергетичні діаграми розташування їх енергетичних рівнів відносно електрофізичних характеристик TiO_2 (рис. 2). Показано, що зі зростанням довжини поліметинового ланцюга на одну вініленову групу зменшується енергетична щілина і, відповідно, енергія, яка необхідна для переходу молекули з основного у збуджений стан. Аналіз енергетичної діаграми показав, що потенціали окиснення молекул Б1–Б3 у електронно збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташовані вище, ніж потенціал зони провідності TiO_2 . Отже, процеси інжекції електронів у зону провідності напівпровідника – термодинамічно дозволені, що забезпечує можливість його сенсibilізації досліджуваними барвниками.

Таблиця 1. Спектральні й електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) ПБ 1–3

Table 1. Spectral and electrochemical parameters (half-wave redox potentials) for the dyes D1–D3

ПБ	Спектральні дані		Електрохімічні дані		Енергії НОМО і LUMO, eV		Різниця енергій ΔE , eV	E_g , eV
	λ_{max} , нм	E_{hv} , eV	E_{ox}	E_{red}	$E_{\text{НОМО}}$	E_{LUMO}		
1	766	1,62	0,985	-0,397	-5,40	-3,85	0,24	1,55
2	876	1,42	0,730	-0,366	-5,14	-3,79	0,32	1,35
3	993	1,25	0,588	-0,316	-5,01	-3,79	0,35	1,22

*Примітка: λ – максимум смуги поглинання, E_{hv} – ширина забороненої зони, розрахована зі спектральних характеристик, E_{ox} і E_{red} – потенціали окиснення та відновлення, розраховані відносно с.в.е., ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та потенціалами окиснення і відновлення, E_g – ширина забороненої зони, розрахована з електрохімічних даних

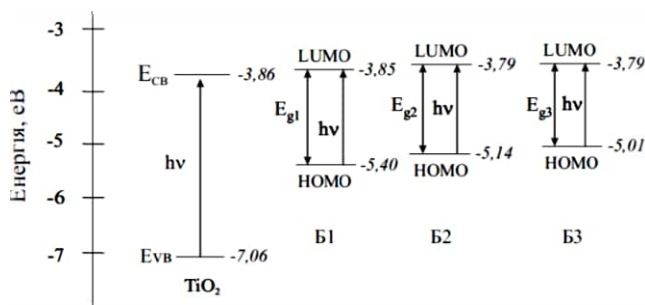


Рис. 2. Діаграма розташування енергетичних рівнів HOMO і LUMO Б1–Б3 та TiO_2

Fig. 2. HOMO and LUMO energy levels disposition for **D1–D3** dyes and TiO_2

Вперше для сенсibiliзації TiO_2 застосовано симетричні катіонні ПБ й одержано спектральні, електрохімічні й енергетичні показники потенційних сенсibiliзаторів. Отримано вольт-амперні характеристики досліджуваних ПБ, визначено області їх світлочутливості та редокс-потенціали у збудженому стані.

1. Kobasa I.M., Gusyakov N.B., Odosiy L.I. Titanium dioxide sensitization with a biscyanine dye in the photocatalytic reduction of methylene blue // *Kinetics and Catalysis*. – 2015. – Vol. 56, Is. 2. – P. 166–171.
2. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis. Verifying thermodynamic requirements for electron transfer // *Funct. Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 7, Is. 3. – P. 1450030-1–1450030-4.

Ihor Kobasa¹, Oxana Sema¹, Lubomyra Odosiy², Yulia Kropelnytska³

ELECTROCHEMICAL AND ENERGY CHARACTERISTICS OF SOME CATIONIC POLYMETHINE DYES-SENSITIZERS

¹Yu. Fedkovich National University of Chernivtsi, Department of Chemical Analysis, Food Safety and Testing, Kotsyubynsky St., 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: I.Kobasa@chnu.edu.ua

²Hetman Petro Sahaidachnyi National Army Academy, Department of Electromechanics and Electronics, Heroes of Maidan st., 32, 79012 Lviv, Ukraine

³Bucovina State Medical University, Theatre Sq., 2, 58002, Chernivtsi Ukraine

A character of influence of structural composition on the spectral, electrochemical and energy parameters of some polymethine dyes has been determined. Potentials of oxidation and reduction were measured for the dyes using cyclic voltammetry and then the experimental data were used to calculate HOMO and LUMO energy levels followed by evaluation of possible utilization of the dyes as TiO_2 sensitizers to construct highly effective redox-systems. A dependence of these parameters on length of the polymethine chain has been found and it was shown that increase in the chain length results in decreased losses of energy generated at excitation of the electrons. This effect is caused by better distribution of the energy among greater number of π -bonds leading to more complete utilization of the light quanta energy.

Key words: polimethine dye, sensitizing, heterostructure, electrochemical and energy characteristics

УДК 546.431'824'814

***Софія КОБИЛЯНСЬКА¹, Володимир ХОМЕНКО², В'ячеслав БАРСУКОВ²,
Дмитро ДЕМЧУК², Анатолій БІЛОУС¹***

**ТВЕРДОТІЛЬНИЙ ЛІТІЙСВИЙ АКУМУЛЯТОР НА КЕРАМІЧНОМУ
ТВЕРДОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ ЗІ СТРУКТУРОЮ NASICON**

¹ *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Палладіна 32/34, 03142 Київ, Україна*

² *Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна, e-mail: kobyljanska_s@ukr.net*

Літій-іонні акумулятори є найбільш передовим типом акумуляторів, які використовуються в мобільних телефонах, ноутбуках та інших портативних електронних пристроях, а також у медичному обладнанні та об'єктах вивчення космосу. Недоліком акумуляторів, у яких використовується рідкий апротонний органічний електроліт, є можливе проростання дендритів від катоду до аноду, що призводить до повної зупинки акумулятора, який стає небезпечним. Ще одним недоліком є обмежений інтервал робочих температур. Альтернативою є літєві твердотільні акумулятори [1].

Недоліки існуючих твердотільних літєвих акумуляторів найчастіше зумовлені низькими провідностями твердого електроліту (10^{-5} – 10^{-7} Ом⁻¹см⁻¹), чи хімічної або електрохімічної нестабільністю твердого електроліту в контакт з літєвим анодом. Завдяки своїм характеристикам зараз активно досліджуються дві групи матеріалів: сульфідні чи окисульфідні стекла (наприклад, Li₂S-SiS₂-Li₄SiO₄, Li₁₀GeP₂S₁₂, 70Li₂S-30P₂S₅) та оксидні матеріали. Тверді електроліти на основі сульфідів показують високу провідність після пресування порошків без подальшої термічної обробки. Однак їх недоліком є висока реакційна здатність з водою, що істотно ускладнює роботу з ними. Значно кращу стабільність у вологій та повітряній атмосфері демонструють тверді електроліти на основі кристалічних оксидних систем. Перспективними для практичного використання є чотири класи оксидних матеріалів – титанати лантану-літію Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ зі структурою перовскиту [2], фосфати титану-алюмінію-літію (Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃) зі структурою NASICON [3], оксинітрид фосфату літію LiPON [4] та цирконати лантану-літію (Li₇La₃Zr₂O₁₂) зі структурою гранату [5]. Фосфат титану-алюмінію-літію (Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃) (LATP) зі структурою NASICON є твердим електролітом, який показує одну з найвищих провідностей по йонах літію при кімнатній температурі ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-5} Ом⁻¹см⁻¹). Синтез LATP в основному здійснюється методом твердофазних реакцій або ж литтям з розплавів [3,6]. Дані методи синтезу вимагають досить високих температур (від 1200 до 1450°C), що призводить до значних втрат літію, а це, в свою чергу, негативно впливає на іонну провідність. Крім того, при цьому одержують частинки великих розмірів та неодноразний продукт (через наявність додаткових фаз TiO₂ і AlPO₄) [3]. Ефективним методом для синтезу багатокомпонентних оксидних матеріалів при низьких температурах є золь-гель метод. Золь-гель метод дозволяє отримувати слабоагломеровані кристалічні наночастки, гомогенізувати суміш на молекулярному рівні і знизити температури синтезу літійпровідних фаз. Труднощі,

що виникають при золь-гель синтезі LATP, пов'язані з низькою розчинністю фосфатів у спиртових розчинах і утворенням продуктів гідролізу алкоксидів титану в присутності води. Проте використання методу Печіні для приготування LATP з використанням нетоксичних реагентів, а саме: водних розчинів солей нітратів літію та алюмінію дає змогу уникнути цих труднощів.

Шаруваті оксиди $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ завдяки своїм хорошим електрохімічними показниками та високій безпеці були визначені як один найперспективніших катодних матеріалів в літійових акумуляторах [7]. $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ має кращу цикльованість, ніж LiCoO_2 , більш високу питому ємність, ніж LiNiO_2 , і більш високу безпеку та меншу вартість, ніж LiMnO_2 .

Нанопорошок LATP був приготовлений методом Печіні. Для цього як вихідні реагенти використовували водні розчини солей нітратів літію LiNO_3 та алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, диацетилацетонатдізопропілат (IV) титану $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$, ортофосфорну кислоту 85% H_3PO_4 , лимонну кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ та етиленгліколь $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Встановлено, що структура NASICON кристалізується в одну стадію при 700°C в ромбоєдричну систему (просторова група R3c) з параметрами ґратки $a = 8.5098(1) \text{ \AA}$, $c = 20.8306(4) \text{ \AA}$.

Отримані частки з розмірами 10–50 нм були використані для отримання кераміки зі щільністю 91–93%. Мікроструктурні дослідження показали, що кераміка на основі наночасток LATP складається з зерен, які знаходяться в широкому діапазоні розмірів ($5 \text{ мкм} < d < 20 \text{ мкм}$), а також склофази. Дослідження провідності показало, що при кімнатній температурі загальна провідність $\sigma = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (де $3,64 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (провідність границь зерен), $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (склофаза) та $4,12 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (об'єм зерен)).

Відомо, що границя твердий електроліт/катод може мати високий опір. Для зменшення цього опору було вирішено використовувати композитний катодний матеріал на основі $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM) з додаванням LATP. Було встановлено, що оптимальною є добавка 1мас% LATP. Катодний композитний матеріал на основі NCM+LATP зберігає високу питому ємність навіть після 100 циклів заряд-розряд. Композитний катодний матеріал на основі NCM-LATP демонструє незначне падіння ємності навіть після 100 циклів заряд-розряд ($\sim 10\%$), в той час як падіння ємності в чистому катодному матеріалі NCM без добавок становить $\sim 30\%$.

Природа падіння ємності катода полягає в наступному – під час циклування катодний матеріал при високих потенціалах взаємодіє з електролітом, ПВДФ та алюмінієвим струмовідводом, що призводить до утворення розчинних сполук кобальту та марганцю. Цей процес руйнує структуру катодного матеріалу, а також розчині сполуки є небезпечними для анода. Покриття поверхні NMC шаром LATP покращує електрохімічну поведінку NMC, а саме знижує втрату ємності на 100-му циклі до 18%, в той час як втрата ємності необробленого зразку NMC в аналогічних умовах дорівнює 36%. Таким чином, нанесення твердотілого електроліту (LATP) на катодний матеріал може суттєво покращити стабільність електричних характеристик літій-іонних акумуляторів при тривалому циклуванні і збільшити календарний строк його служби.

В роботі досліджений лабораторний прототип твердотілого акумулятора з електролітом на основі LATP та композитним катодом на основі NCM+LATP і

металевим літійевим анодом. Отримані результати вказують на стабільність електричних характеристик розроблених твердотільних акумуляторів при циклуванні.

1. Lithium-ion batteries / Park C.R. (Ed.). – InTech, 2010. – 132 p.
2. Belous A.G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 90, Is. 1–4. – P. 193–196.
3. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. The electrical properties of ceramic electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 + y\text{Li}_2\text{O}$, M = Ge, Sn, Hf and Zr systems // J Electrochem Soc. – 1993. – Vol. 140, Is. 7. – P. 1827–1833.
4. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin film batteries // J. Power Sources. – 1993. – Vol. 43, Is. 1–3. – P. 103–110.
5. Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43, Is. 13. – P. 4714–4727.
6. US 08/741,704. Lithium ion conductive glass-ceramics / Fu J.; Kabushiki Kaisha Ohara. – US5702995 A; 31 October 1996; 30 December 1997.
7. Liu Z., Yu A., Lee J.Y. Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries // J. Power Sources. – 1999. – Vol. 81–82. – P. 416–419.

Sofia Kobyljanska¹, Volodymyr Khomenko², Viacheslav Barsukov², Dmytro Demchuk², Anatolii Belous¹

**SOLID-STATE LI-BATTERY BASED ON CERAMIC SOLID ELECTROLYTE
WITH NASICON STRUCTURE**

¹ V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
Palladina ave. 32-34, 03680 Kyiv, Ukraine

² Kyiv National University of Technologies and Design,
Nemyrovycha-Danchenka St 2, 01011 Kyiv, Ukraine, e-mail: kobyljanska_s@ukr.net

In this work pellets of titanium-aluminum-lithium phosphate ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) (LATP) with a NASICON structure have been used as the solid electrolyte. The composite cathodes base on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM) and nanoparticles of LATP have been obtained and their electrochemical properties have been investigated. It was determined that the composite cathode based on NCM-LATP shows a slight decreasing of capacity even after 100 charge-discharge cycles (~ 10%), comparatively with a pure cathode material (NCM) without additives (~ 30%). The laboratory prototype of a solid-state battery with oxide electrolyte LATP, composite cathode based on NCM-LATR and metal lithium anode has been developed. The obtained results show the stability of the electrical characteristics of the developed solid-state batteries during cycling.

Key words: solid-state battery; Li-conducting materials, oxide electrolytes

УДК 544.654.2

Світлана КОЧЕТОВА, Сергій ДЕВ'ЯТКІН**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ ТА ЙОГО СПОЛУК В КАРБАМІДНИХ РОЗПЛАВАХ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Паладіна 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: devyatkin@yahoo.com*

Карбамідні розплави знайшли застосування як електроліти для електрохімічної обробки металів [1]. У даній роботі буде досліджено можливість електрохімічного осадження тугоплавких металів на прикладі молібдену.

Розчинність і електрохімічну поведінку MoO_3 , Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , K_2MoO_4 та CaMoO_4 досліджували в карбамідних розплавах при температурі 135°C . Електрохімічні експерименти проводили в кварцовій комірці при температурі 135°C . Всі солі, які використовували для досліджень, були марки х.ч.

Вольтамперні дослідження проводили в скловуглецевому тиглі, який слугував допоміжним електродом. Як робочий електрод використовували стержень з скловуглецю ($S = 0.4\text{--}0.6\text{ cm}^2$), як електрод порівняння – срібний електрод – Ag/AgNO_3 (0.1 ваг.%). Зйомку вольтамперограм проводили за допомогою потенціостату Elektroflex EF453 (Угорщина).

При проведенні електролізу катодами були нікелеві пластини. Як анод і ємності для розплаву використовували скловуглецевий тигель. Катодний продукт аналізували методами електронної мікроскопії (JEM-2100F SE, JEOL, Японія) і рентгенофазового аналізу (ДРОН-3 м).

CaMoO_4 слабо розчиняється в карбамідному розплаві, тому на вольтамперних кривих не спостерігається розряд молібдену. Розчинність Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , K_2MoO_4 , MoO_3 в карбамідних розплавах при температурі 135°C досягає 5 мас.%, що дозволяє проводити вольтамперні дослідження та експерименти з електролізу.

Типову циклічну вольтамперограму для карбамідного розплаву, що містить сполуки оксиду молібдену, зображено на рис. 1. Залежність граничного струму і

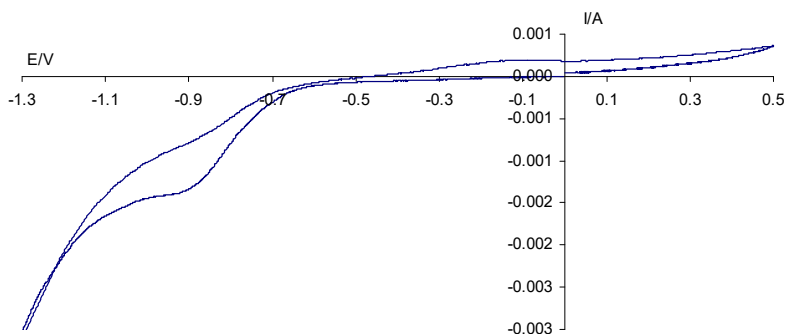


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма розплаву $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\text{--}\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (9.2×10^{-5} моль/ cm^3) при 135°C , $v = 0.01$ В/с, $S = 0.47$ cm^2

Fig. 1. Cyclic voltammogram of the $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\text{--}\text{Na}_2\text{MoO}_4$ melt (9.2×10^{-5} mol/ cm^3) at 135°C , $v = 0.01$ V/s, $S = 0.47$ cm^2

потенціалу хвилі від концентрації оксиду молібдену в розплаві і швидкості накладання потенціалу свідчить про незворотність процесу, що спостерігається.

Вольтамперні залежності, характерні для карбамідних розплавів, наведено на рис. 2. При додаванні в розплав оксидних сполук молібдену, концентрація катіону молібдену різна, тому в знаменнику густини струму ми додали концентрацію:

$$j = I / (S C),$$

де I – струм (А), S – площа індикаторного електроду (cm^2), C – концентрація (моль/ cm^3). На підставі наведених вольтамперограм можливо зробити висновок, що максимально граничні струми характерні для системи $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Na}_2\text{MoO}_4$.

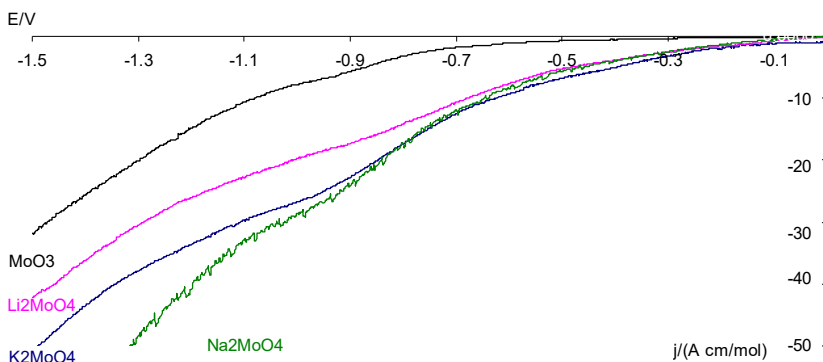


Рис. 2. Вольтамперограми розплавів $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{MoO}_3$ (Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , K_2MoO_4) при 135°C , $\nu = 0,01 \text{ V/c}$

Fig. 2. Voltammograms of the $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{MoO}_3$ (Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , K_2MoO_4) melts at 135°C , $\nu = 0.01 \text{ V/s}$

Електролізом карбамідних розплавів, що містять сполуки оксидів молібдену, при густині струму $10\text{--}20 \text{ mA/cm}^2$ були отримані мікронні покриття Мо на нікелевих катодах, а також порошки металевого Мо.

1. Туманова Н.Х., Девяткин С.В., Бойко О.И. Электрохимия тугоплавких металлов в ионных и ион-органических расплавах // Укр. хім. журн. – 2004. – № 7/8. – С. 78–84.

Svetlana Kochetova, Sergei Devyatkin

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF MOLIBDENUM OXIDE AND COMPLEXES IN MOLTEN CARBAMIDES

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
Palladina ave. 32–34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: devyatkin@yahoo.com*

Carbamide melts were used as electrolytes for electrochemical machining of metals. Was studied the possibility of electrochemical deposition of refractory metals from carbamide melts contain molybdenum oxide at a temperature 135°C . When studying the behaviour of molybdenum oxide electrochemical and its compounds (MoO_3 , Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , K_2MoO_4 and CaMoO_4) in molten carbamide, it can be concluded that the maximum limit currents characterize for the systems $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Na}_2\text{MoO}_4$.

Key words: molibdenum, molten carbamides.

УДК 544.6

***Анастасія КОЙЧЕВА, Катерина БЕВЗЮК, Костянтин ПЛЮТА,
Олександр ЧЕБОТАРЬОВ, Денис СНИГУР***

СИЛКАГЕЛЬ, ІМПРЕГНОВАНИЙ ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПІРИДИНІУ, ЯК МОДИФІКАТОР ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОГО ЕЛЕКТРОДУ ДЛЯ СУМІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ АЗОБАРВНИКІВ

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра аналітичної хімії,
вул Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна, e-mail: alexch@ukr.net*

В останній час все більше і більше уваги приділяється визначенню синтетичних харчових барвників, які широко застосовуються при виробництві різноманітних продуктів харчування, парфумерних та косметичних товарів, а також фармацевтичних препаратів. Необхідність контролю над їх вмістом пов'язана негативним впливом цих сполук на здоров'я людини. Тому розробка високочутливих та селективних аналітичних методів визначення харчових барвників є актуальним завданням.

В даній роботі нами досліджена можливість одночасного вольтамперометричного визначення барвників Жовтий «Сонячний Захід» (ЖСЗ) та Тартразин (ТАН) з використанням вугільно-пастового електрода, модифікованого силкалем з імпрегнованим хлоридом цетилпіридинію (ВПЕ-СГ-ЦПСІ).

Вибір ВПЕ-СГ-ЦПСІ обумовлений збільшенням сили струму окиснення визначуваних барвників в 2 рази порівняно з ВПЕ та у 2,4 рази порівняно з ВПЕ-СГ

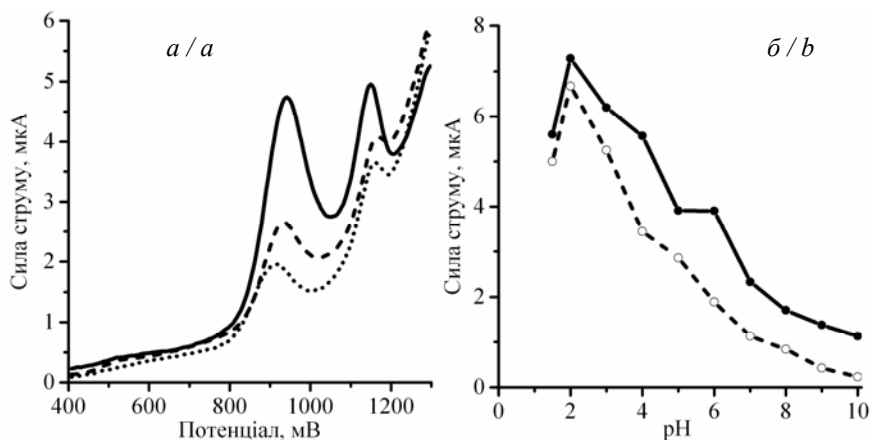


Рис. 1. Квадратно-хвильові вольтамперограми суміші ЖСЗ і ТАН на ВПЕ (переривчаста лінія), ВПЕ-СГ (точкова лінія), ВПЕ-СГ-ЦПСІ (суцільна лінія) (а) та залежність струму окиснення ЖСЗ (суцільна лінія) і ТАН (переривчаста лінія) від рН середовища (б).

Fig. 1. Square-wave voltammograms of Sunset Yellow FCF and Tartrazine mixture on CPE (dotted line), CPE-SG (dash line), CPE-SG-CPCI (solid line) (a) and plot of the oxidation peak current of Sunset Yellow FCF (solid line) and Tartrazine (dash line) on CPE-SG-CPCI as a function of pH solution.

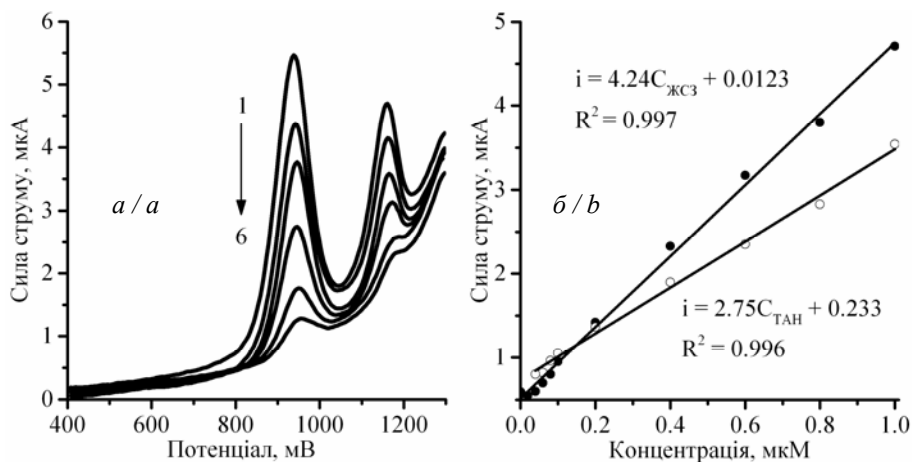


Рис 2. Квадратно-хвильові вольтамперограми суміші ЖСЗ та ТАН при різних концентраціях: 1 – 1 мкМ; 2 – 0.8 мкМ; 3 – 0.6 мкМ; 4 – 0.4 мкМ; 5 – 0.2 мкМ; 6 – 0.01 мкМ (а) і градувальні графіки визначення ЖСЗ та ТАН (б).

Fig 2. Square-wave voltammograms of Sunset Yellow FCF and Tartrazine mixture for various concentrations: 1 – 1 μM; 2 – 0.8 μM; 3 – 0.6 μM; 4 – 0.4 μM; 5 – 0.2 μM; 6 – 0.01 μM (a) and plots of the peak currents as a function of Sunset Yellow FCF and Tartrazine concentration.

рис. 1, а). Встановлено, що найвища сила струму спостерігається при співвідношенні СГ до ЦП-СІ 2:1 та масовій частці модифікованого силікагелю в пасті 5%. З рис. 1, б видно, що максимальні струми окиснення спостерігаються при рН = 2 у випадку обох барвників. Залежності струмів окиснення ЖСЗ і ТАН від швидкості розгортки потенціалу описуються наступними рівняннями: $i_{a(\text{ЖСЗ})} = 0.042v + 0.721$ ($R^2 = 0.991$); $i_{c(\text{ЖСЗ})} = 0.0099v - 0.127$ ($R^2 = 0.995$); $i_{a(\text{ТАН})} = 0.0691v - 0.2756$ ($R^2 = 0.996$). Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що струми окиснення і відновлення ЖСЗ та струм окиснення ТАН на ВПЕ-СГ-ЦПСІ мають адсорбційну природу, а оптимальні значення потенціалу і часу накопичення складають для ЖСЗ – 400 мВ і 180 с та для ТАН – 300 мВ і 300 с.

Використовуючи залежність $E_p = f \lg(v)$ була розрахована кількість електронів та коефіцієнти переносу заряду піків окиснення ($n=1.21 \approx 1$; $1-\alpha=0.49$) і відновлення ($n=1.21 \approx 1$; $\alpha=0.51$) для ЖСЗ та піку окиснення ($n=1$, $1-\alpha=0.5$) для ТАН.

Оптимізовано умови квадратно-хвильової розгортки ($A = 40$ мВ, $v = 25$ Гц, $v = 100$ мВ/с для ЖСЗ та $A = 30$ мВ, $v = 25$ Гц, $v = 100$ мВ/с для ТАН) та побудовано градувальні графіки для визначення барвників при сумісній присутності (рис. 2). Градувальні графіки лінійні в діапазоні концентрацій ЖСЗ 0.02–1 мкМ та ТАН 0.04–1 мкМ.

На підставі отриманих градувальних графіків розраховані нижні межі виявлення (3σ) та нижні межі кількісного визначення (10σ) для ЖСЗ (0.005 мкМ і 0.016 мкМ) та ТАН (0.008 мкМ і 0.025 мкМ). Розроблений сенсор був апробований при визначенні барвників ЖСЗ та ТАН при сумісній присутності в модельних розчинах та у солодкому напої (див. таблицю) з RSD, що не перевищує 2.5%.

Таблиця. Результати визначення барвників ЖСЗ та ТАН в модельних розчинах і солодкому напої (n = 3, P = 0.95)

Table. Results of Sunset Yellow FCF and Tartrazine determination in model solutions and soft drink (n = 3, P = 0.95)

Об'єкт аналізу	Введено, мкг		Знайдено, мкг		RSD, %	
	ЖСЗ	ТАН	ЖСЗ	ТАН	ЖСЗ	ТАН
Модельний розчин	4.52	5.34	4.57±0.25	5.41±0.34	2.2	2.50
	6.33	6.41	6.39±0.28	6.43±0.1	1.78	0.61
	13.57	7.48	13.64±0.33	7.40±0.41	1.0	2.24
Солодкий напій	–	–	16±0.84 (мкг/мл)	17± 0.82 (мкг/мл)	2.1	1.9

Anastasiya Koicheva, Kateryna Bevziuk, Konstantin Pliuta, Alexander Chebotarev, Denys Snigur

SILICA IMPREGNATED WITH CETYLPIRIDINIUM CHLORIDE AS MODIFICATOR OF A CARBONE-PASTE ELECTRODE FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SOME AZODYES

*Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Analytical Chemistry,
Dvorjans'ka Str., 2, 65082 Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net*

In this work we have proposed the carbone-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride for simultaneous determination of sunset yellow FCF and tartrazine. The optimal conditions for the determination of sunset yellow FCF (pH = 2, $E_{ads} = 400$ mV and $t_{ads} = 180$ s) and tartrazine (pH = 2, $E_{ads} = 300$ mV and $t_{ads} = 300$ s) were established. The optimal conditions for the square-wave voltammetric determination of dyes ($A=40$ mV, $\nu=25$ Hz, $\nu=100$ mV/s for sunset yellow FCF and $A=30$ mV, $\nu=25$ Hz, $\nu=100$ mV/s for tartrazine) were obtained. The calibration curves are linear in the concentration ranges of sunset yellow FCF 0.02-1 μ M and tartrazine 0.04-1 μ M respectively. The developed sensor has been tested for simultaneous determination of dyes in model solutions and soft drink with RSD no more than 2.5%

Key words: carbone-paste electrode, silica, cetylpyridinium chloride, dyes, sunset yellow FCF, tartrazine.

УДК 544.723.21 + 544.6 + 541.13

Євген КОЛОМІЄЦЬ, Тетяна МАЛЬЦЕВА, Юлія ДЗЯЗЬКО**ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ІОНІТИ ДЛЯ ВИБІРКОВОЇ
ЕЛЕКТРОДЕІОНІЗАЦІЇ РОЗВЕДЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
лабораторія мембранних та сорбційних процесів та матеріалів,
просп. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

Розробка нових ефективних, екологічно чистих, енергозберігаючих методів і матеріалів для отримання високоякісної води є одним з пріоритетних завдань науки, спрямованим на поліпшення здоров'я людей та досягнення сталого розвитку країни. Адсорбційні методи видалення, розділення і концентрування цінних або токсичних домішок водних розчинів залишаються найбільш ефективними, особливо при застосуванні іонообмінних матеріалів. Такі адсорбенти вибірково поглинають з водних розчинів ті або інші іонні домішки. Окрім того, пориста структура матеріалів забезпечує високу рухливість адсорбованих іонів при зовнішньому впливі (хімічному, термічному або електричному). До адсорбентів, які поєднують високу рухливість сорбованих іонів та селективність, відносяться композити, які включають гідратовані оксиди багатовалентних металів. Оксигідратні адсорбенти характеризуються високою швидкістю та вибірковістю поглинання токсичних кисень-вмісних іонів (As (V), Cr (VI), гідролізні форми Cd (II), Pb (II), та ін.), молекул, які здатні до дисоціації (борна кислота, бензойна кислота, фенол), а також значною хімічною та термічною стійкістю. Вони можуть успішно застосовуватися для очищення промивних вод гальванічних виробництв, охолоджуючої води ядерних реакторів, питної води тощо [1]. Висока швидкість іонного обміну дозволяє розглядати оксигідрати як перспективні міжмембранні наповнювачі для електродеіонізації, яка є екологічно безпечною альтернативою класичному іонному обміну [2–4].

Оксигідрати металів IV групи побудовані з октаєдрів MO_6 , що утворюють просторові тунелі розміром 0,5-1 нм. При цьому в ряду металів Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Mn(IV) відбувається зміна структурних (координаційне число, КЧ), електричних (іонний потенціал катіону, що утворює оксид, ϕ , положення точки нульового заряду, рНо) і кислотно-основних (константи протонування-депротонування поверхневих груп, pK_1 , pK_2 відповідно) властивостей поверхні. В свою чергу, ця сукупність факторів впливає на співвідношення протонно-донорних та протонно-акцепторних властивостей поверхні неорганічної складової композиційних матеріалів. Тому дослідження впливу вищевказаних факторів на селективні і транспортні властивості органо-неорганічних композиційних матеріалів, що містять як неорганічну складову оксигідрати металів Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Mn(IV), дозволить прогнозувати функціональні властивості, такі як іонна провідність нових матеріалів на основі метал-оксидних матриць.

Синтезовано ряд гібридних оксид-вмісних іонітів шляхом золь-гель осадження селективного компонента у сильнокислотних (KY-2-8, Dowex HCR-S) та сильноосновних (Dowex Marathon 11, Dowex SBR-P) органічних іонообмінних матрицях

та досліджено адсорбційні і електропровідні властивості отриманих композитів. Зокрема було вивчено адсорбцію аніонів, які містять As(V) та Cr(VI), а також катіони Cd(II), Pb(II) органо-неорганічними адсорбентами, що включають гідратовані оксиди Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III), розраховано величини коефіцієнту розподілу. Виявлено вибірковість адсорбентів по відношенню до вказаних іонів в присутності надлишку однозарядних конкуруючих іонів (K^+ , NO_3^- , Cl^-). Знайдено, що у випадку застосування в складі гібридних адсорбентів оксидів Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) адсорбат утворює з поверхнею зовнішньосферні комплекси, що дозволяє впливати на адсорбційну рівновагу із суттєвим зниженням об'єму та концентрації реагентів для хімічної регенерації або енерговитрат для термічної або електрохімічної регенерації. Із використанням імпедансної спектроскопії виміряно іонну провідність полімерних іонітів та органо-неорганічних композитів на їх основі, досліджено як Н або ОН, так і заміщені форми. Для вимірювання іонної провідності матеріалів у вихідній іонній формі гранули гібридних адсорбентів або вихідних смол витримували у 0,1 М азотній кислоті та відмивали дистильованою водою. Для імпедансних досліджень використовували призматичну комірку конденсаторного типу з електродами, виготовленими з платинованого титану. Контроль ступеню відмивання проводили до досягнення постійної величини електричної провідності гранул матеріалу. Цей параметр розраховували із значення активного електричного опору, який визначали з діаграм Найквіста. Для побудови вказаних діаграм знімали спектри імпедансу на електрохімічному модулі PGSTAT 302N Metrohm Autolab у діапазоні частот 10^{-2} – 10^5 Гц. Як робочу рідину застосовували дистильовану воду з величиною електричного опору не менш ніж $5,7 \cdot 10^{-4}$ См/м. Для переведення матеріалів у ту або іншу іонну форму використовували 0.1 М розчини відповідних солей, співвідношення мас твердої та рідкої фаз становило 1:100-250, час контакту становив не менше 24 год, розчини інтенсивно перемішували. Незмінність у часі величин рН розчинів свідчила про встановлення адсорбційної рівноваги, після цього адсорбенти відмивали деіонізованою водою. Вміст адсорбованих іонів в одиниці об'єму іоніту визначали десорбцією 0.1 М азотною кислотою (час контакту становив не менше 48 год) із подальшим аналізом елюату атомно-абсорбційним методом.

Встановлено, що усі катіонообмінні адсорбенти характеризуються підвищеною електропровідністю у вихідній формі порівняно із немодифікованими смолами. Величини іонної провідності адсорбентів після поглинання іонів Pb(II) наведено у табл. 1. Видно, що збільшення концентрації розчину, який використовувався для насичення, призводить до зменшення провідності. Проте для полімерного іоніту величини провідності в цілому нижчі, ніж для гібридних адсорбентів. Показано, що більшість аніонообмінних адсорбентів характеризуються зниженням електропровідності у вихідній формі порівняно з органічною матрицею. Але введення гідратованого оксиду олова збільшує іонну провідність аніонообмінної смоли *Dowex SBR-P*, як ОН, так і арсенатної форми. При поглинанні арсенат-іонів з вихідного розчину (NaH_2AsO_4 , рН=7–9) іонна провідність аніонообмінної смоли *Dowex SBR-P* збільшується в 2–3 рази. При переведі аніонообмінних адсорбентів в арсенат-заміщену форму при вихідному значенні рН розчину 2–3, їх провідність збіль-

Таблиця 1. Іонна провідність адсорбентів у Н формі і після поглинання іонів Pb(II)
Table 1. Ionic conductivity of the adsorbents in H forms and after adsorption of Pb(II) ions

Адсорбент	Рівноважний розчин Pb(NO ₃) ₂ , М	Іонна провідність, См·м ⁻¹
<i>Dowex HCR-S</i>	–	0,083
<i>Dowex HCR-S</i>	0,001	0,035
<i>Dowex HCR-S</i>	0,01	0,034
<i>Dowex HCR-S/16%Zr</i>	–	0,183
<i>Dowex HCR-S/16%Zr</i>	0,001	0,055
<i>Dowex HCR-S/16%Zr</i>	0,01	0,037

шується в 2–10 разів, що може бути пояснено збільшенням поглинання аніонів неорганічною складовою у відповідності до кислотно-основних властивостей оксидів. Зважаючи на високі величини провідності у заміщених формах, композиційні іоніти можуть бути використані для електродеіонізаційного видалення з розчинів токсичних іонів.

1. *Moller T.* Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions / Thesis Academic Dissertation. – Helsinki, 2002. – 56 p.
2. *Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V.* Adsorption and Mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions Adsorbed on (Hydr)oxide Polymer Sorbents M_xO_y·nH₂O, M = Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV) // *Desalin. Water Treat.* – 2011. – Is. 35. – P. 1–5.
3. *Maltseva T.V., Pal'chic A.V., Kudelko E.O., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A.* Impact of Surface Properties of Hydrated Compound Based on ZrO₂ on the Value of Ionic Conduction // *Khimiya i Tekhnologiya Vody.* – 2015. – Vol. 37, No. 1. – P. 38–50 (in Russian).
4. *Maltseva T.V., Kolomiyets Ye., Vasilyuk S.* Hybrid Adsorbents Based on Hydrated Oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Fe(III) for Arsenic Removal // *J. Water Chem. Techno.* – 2017. – Vol. 39, No. 4. – P. 214–219.

Yevgen Kolomiyets, Tetyana Maltseva, Yuliya Dzyazko

ORGANIC-INORGANIC ION-EXCHANGERS FOR SELECTIVE ELECTRODEIONIZATION OF DILUTE WATER SOLUTIONS

*V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
 Laboratory of Membrane and Sorption Processes and Materials,
 Palladin Ave., 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

Organic-inorganic adsorbents were synthesized. The materials are based on cation and exchange resins, which were modified with hydrated oxides of multivalent metals, such as Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Mn(IV). Electrical conductivity of both the pristine polymers and hybrid adsorbents has been investigated using impedance spectroscopy. Preliminarily the adsorbents were loaded with As(V) and Cr(VI)-containing anions or Cd(II) and Pb(II) cations. The order of the conductivity magnitude has been shown to achieve 10⁻² S m⁻¹. This high value shows the possibility to use the ion-exchangers for electrodeionization processes.

Key words: hybrid ion exchanger, oxide, toxic ions, selectivity, electrodeionization.

УДК 621.541.13.136

Юрій ПІРСЬКИЙ¹, Тарас ПАНЧИШИН¹, Ярослав КОЛОСОВСЬКИЙ²**ВИСОКОЕФЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗЕР НА ОСНОВІ
ПРОТОНПРОВІДНОЇ МЕМБРАНИ ДЛЯ ГЕНЕРАЦІЇ ВОДНЮ ТА КИСНЮ**

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03680 Київ-142, Україна, e-mail: pirsky@ienc.kyiv.ua

²Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37, корпус 4, 03056 Київ, Україна, e-mail: yaroslav.kolosovskiy@yahoo.com

Електроліз води є одним із основних способів виробництва водню у водневій енергетиці. При його виробництві більшу увагу приділяють електролізу з твердим протонпровідним полімерним електролітом (ТПЕ). Дана технологія виробництва водню є екологічно чиста та забезпечує високу ефективність роботи електролізера при високій густині струму і низьких температурах (<100 °С). Порівняно з електролізером на основі лужного електроліту, електроліз води в електролізері з ТПЕ має ряд переваг, в основному з точки зору екологічності, безпеки і більш високої чистоти одержуваних газів. Також суттєвим недоліком електролізера з лужним електролітом є його високе енергоспоживання.

При застосуванні ТПЕ у вигляді тонких мембран, на відміну від комірок з рідким електролітом, є ряд істотних переваг. Комірочки з ТПЕ не мають витоків агресивних рідин; відсутня необхідність регенерації електроліту в ході роботи (Немає розведення електроліту продуктом реакції - водою, і електроліт не реагує з вуглекислим газом, як у випадку лужного електроліту). Відсутність рідкого лужного електроліту різко знижує корозію металевих частин обладнання, особливо слід підкреслити, що відведення газоподібних продуктів виконується з тильного боку електродів, що полегшує організацію газорідних потоків всередині комірки. В електролізерах з твердополімерним електролітом використовуються високодисперсні порошкові каталізатори, які мають високі значення питомої активної поверхні порівняно, наприклад, зі скелетними каталізаторами. Можливе проведення процесу при значних перепадах тиску (мембрана має низьку газопроникність). Зниження відстані між електродами до товщини мембрани призводить до зменшення омичних втрат; системи з ТПЕ характеризуються високою пожежо- і вибухобезпечністю. Однак, відсутність рідкого електроліту створює і певні проблеми. Так, лише ті частинки електрокаталізаторів, що знаходяться в безпосередньому контакті з ТПЕ, можуть приймати ефективну участь в електрохімічному процесі, що вимагає досить складної організації електрокаталітичних шарів.

Метою роботи була розробка мембранно-електродного блоку електролізера на основі протонпровідної мембрани типу Nafion®, визначення оптимального складу каталізаторів для виділення кисню та водню в процесі електролізу води та метод їх синтезу. Визначити навантаження каталізаторів на одиницю площі кисневого та водневого електродів, оптимальний склад каталітичних чорнил, розробити та відпрацювати методику нанесення каталітичного шару.

В процесі роботи було розроблено корпус електролізера, який виготовляється з оргскла. Електролізер складається з двох бокових стінок, в яких виконані посад-

кові місця для струмопідвідних пластин з катодного боку пластина виготовлена з нержавіючої сталі, з анодного боку для запобігання окисненню матеріалу Тувореним киснем пластина виготовлена з титану. Між пластинами знаходиться 5-шаровий мембранно-електродний блок електролізера, який складається з двох газодифузійних шарів, роль яких виконує графітовий папір з нанесеними на них каталізаторами та мембраною типу Nafion® між ними.

В ході виконання роботи нами було розроблено методику синтезу каталізатору Pt/C, для катодного електроду електролізера. Використання вуглецевого носія платинового каталізатора дозволяє не лише підвищити ефективність використання платини але і підвищує гідрофобні властивості каталізатору, що є суттєвим показником для катоду електролізера води. Приготування електрокаталізатору Pt/C проводили поліол методом за допомогою етиленгліколю, водного розчину H_2PtCl_6 , та окисненої XC-72, при pH розчину до 9–11. В результаті отримуємо електрокаталізатор складу Pt 40% XC-72 [1].

Як електрокаталізатор виділення кисню була використана іридієва чорнь процес синтезу якої також був відпрацьований. Як прекурсор було використано H_2IrCl_6 . Відновлення іридію проводили лужним розчином борогідриду натрію з додаванням полівінілпіролідону, який забезпечує більшу дисперсність отриманої іридієвої чорні.

Нанесення каталізатору на газодифузійний шар (ГДШ) проводилось розпиленням з використанням аерографу. Для нанесення каталітичного шару за допомогою аерографу готувались каталітичні чорнила, які складаються з мономеру мембрани Nafion D521, дистильованої води та відповідного каталізатору, для катодної сторони Pt 40% XC-72, для анодної Ir-чорнь. В процесі нанесення каталітичного шару кількість каталізатору контролювали зважуванням ГДШ на аналітичних терезах. Фінальною стадією формування мембранно-електродного блоку є спікання двох ГДШ з нанесеними на них каталізаторами з протон провідною мембраною в печі за температури 120 °C.

В результаті проведення серії експериментів було визначено, що основний вплив на характеристики електролізера чинить кількість анодного каталізатору, тобто іридієвої чорні. На рис. 1. приведено вольт-амперні залежності електролізерів з навантаженням каталізатору на одиницю площі Як видно з рисунку при однаковому навантаженні каталізатору на катодному боці МEB і різному на анодному, суттєво змінюються показники потужності електролізеру.

В ході даної роботи було розроблено оптимальний метод синтезу та нанесення каталізаторів на газодифузійний шар МEB електролізера. Визначено оптимальне навантаження каталізатору на одиницю площі, яке забезпечує необхідні робочі характеристики та стабільність роботи електролізера в часі.

1. *Pirskyy Yu.K., Panchyshyn T.M., Gaidin A.V., Tupchienko A.S.* Formation of platinum nanoparticles on the carbon black // Proceedings of Ukrainian Conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop "Nanostructured biocompatible / bioactive materials", Book of abstracts, 17–18 May, 2016, Kyiv (Ukraine) – P. 130.

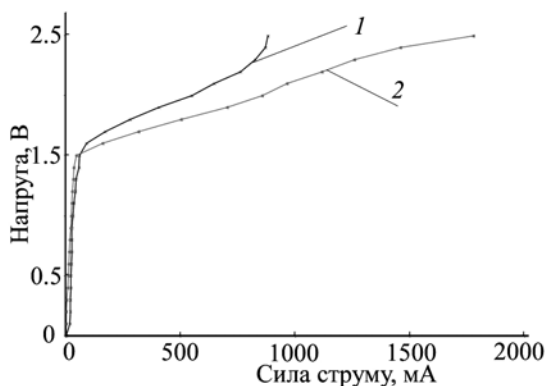


Рис. 1. Вольтамперні характеристики електролізерів з навантаженням каталізатору на одиницю площі Pt 40% XC-72 – 2 мг/см²; Ir – 1мг/см² (1); Pt 40% XC-72 – 2 мг/см²; Ir – 2 мг/см² (2)

Fig. 1. Volt-ampere characteristics of electrolyzers with load of catalyst per unit area Pt40%/XC-72 – 2 mg/cm²; Ir – 1 mg /cm² (1); Pt40%/XC-72 – 2 mg /cm²; Ir – 2 mg /cm² (2)

Yuriy Pirskyy¹, Taras Panchyshyn¹, Yaroslav Kolosovskiy²

A HIGH-EFFICIENT ELECTROLYZER ON THE BASIS OF PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FOR HYDROGEN AND OXYGEN GENERATION

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 32–34 Palladina Avenue, 03680, Kyiv, Ukraine, e-mail: pirskyy@ionc.kyiv.ua*

²*National Technical University of Ukraine "KPI named after Igor Sikorsky", Department of Electrochemical Productions Technology, 37, Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: yaroslav.kolosovskiy@yahoo.com*

Design of a water electrolyzer based on Nafion membrane have been developed. Electrolyzer includes a cell made from acryl, titanium anodic and steel cathodic current collectors, and 5-layer membrane electrode assemble. Conditions of synthesis, application catalysts for water electrolysis are investigated. During the series of experiments, the optimal load of catalysts per unit area was determined to provide the required parameters.

Key words: polyol method, nanosized platinum, nanosized iridium, electrocatalysts, electrolyzer, oxygen, hydrogen

УДК 541.6+541.136:544.032.2

**Олег ПОСУДІЄВСЬКИЙ, Ольга КОЗАРЕНКО, Вячеслав ДЯДЮН,
Вячеслав КОШЕЧКО, Віталій ПОХОДЕНКО**

МЕХАНОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ГІБРИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУР ТА ПОЛІАНІЛІНУ ЯК ЕЛЕКТРОДІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

*¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна, e-mail: kozarenko-olga@ukr.net*

Дана робота присвячена дослідженню функціональних електрохімічних властивостей гібридних наноконкомпозитів на основі поліаніліну (PAni) та 2D матеріалів, таких як графен, MoS₂ і WS₂, як активних компонентів електродів суперконденсаторів. Для одержання зазначених наноконкомпозитів нами був застосований високо продуктивний та екологічно сприятливий механохімічний метод, що не потребує використання токсичних розчинників.

Наноконкомпозит на основі PAni а графену (Gr) був одержаний з вмістом останнього 15 ваг.%. Встановлено, т що такий матеріал є електропровідним та характеризується провідністю 0,7 Ом⁻¹·см⁻¹. За допомогою методу ТЕМ показано рівномірний розподіл частинок графену в об'ємі полімерної матриці, що у сукупності із дією напруг під час механохімічного одержання призводить до структурування полімеру та формуванню розпрямлених впорядковано розташованих макромолекул PAni.

Встановлено, що механохімічно одержаний наноконкомпозит PAni/Gr може бути використаний для створення симетричних суперконденсаторів (ССК) та може забезпечувати питому ємність ~750 Ф/г при струмовому навантаженні 2 А/г в 1М Н₂SO₄ протягом як мінімум 10000 циклів з втриманням ємності 96%. Показано, що більш високе значення питомої ємності ССК на основі PAni/Gr порівняно з пристроями на основі PAni, одержаного традиційним шляхом, обумовлено не тільки механохімічним способом одержання, але й природою вуглецевої компоненти, що сприяє формуванню специфічної морфології наноконкомпозиту.

Проведено дослідження оптимальної робочої напруги ССК на основі PAni/Gr та встановлено, що найбільш стабільно вказаний пристрій працює при напрузі 0,65 В, тоді як збільшення напруги до 1,0 та 1,2 В призводить до втрати стабільності ССК в результаті деградації катоду. Показано, що наноконкомпозит PAni/Gr в ССК проявляє високі швидкісні характеристики та здатен працювати при питомому струмі 30 А/г і в той же час забезпечувати питому ємність ~640 Ф/г (рис. 1, а), а питома потужність таких ССК на основі PAni/Gr може досягати ~10 кВт/кг при величині питомої енергії ~18 Вт·ч/кг (рис. 1, б).

Наноконкомпозити PAni з розшарованими дисульфідами молібдену і вольфраму – nMoS₂/PAni і nWS₂/PAni – були одержані з вмістом компонентів 25, 50 і 75 ваг. %. За допомогою методів ТЕМ та рентгенівської дифракції показано, що такі наноконкомпозити являють собою полімерну матрицю, в середині якої знаходяться неорганічні двовимірні частинки nMoS₂ і nWS₂ розміром від 10 до 100 нм.

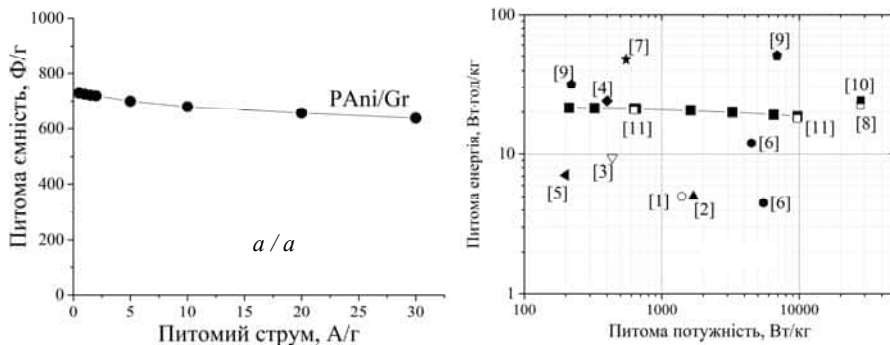


Рис. 1. (а) Залежність питомої ємності PANi/Gr від питомого струму; (б) Діаграма Рагона для ССК на основі PANi/Gr (у дужках вказані посилання на статі для порівняння характеристик).

Fig. 1. (a) Dependence of the specific capacitance of PANi/Gr on the specific current; (b) Ragone plot for PANi/Gr based SSC. References are shown in brackets.

В результаті дослідження електрохімічних властивостей одержаних наноконкомпозитів як електродів суперконденсаторів встановлено в 1М H₂SO₄, що найбільші значеннями питомої ємності мають наноконкомпозити з високим вмістом полімеру nMoS₂/PANi(75) і nWS₂/PANi(75) – 610 і 580 Ф/г, відповідно.

В результаті дослідження швидкісних характеристик одержаних наноконкомпозитів встановлено, що nMoS₂/PANi і nWS₂/PANi можуть мати не тільки високу питому ємність, але й здатність функціонувати при високих струмових навантаженнях до 20 А/г, забезпечувати питому ємність до 430 Ф/г у випадку nMoS₂/PANi(75) та 355 Ф/г у випадку nWS₂/PANi(75). Тестування функціональних характеристик створених ССК при робочій напрузі 0,8 В показало, що питома ємність ССК на основі nWS₂/PANi(75) може досягати 4,1 кВт/кг при величині питомої енергії ~23,5 Вт·ч/кг.

На основі даних циклічної вольтамперометрії зроблено припущення, що стабільність ССК на основі наноконкомпозитів nMoS₂/PANi і nWS₂/PANi при вказаній робочій напрузі може бути обумовлена значним зміщенням потенціалу редокс переходу PANi у стан перніграніліну в область більш високих потенціалів, що може бути пов'язано із взаємодією макромолекул полімеру з двовимірними частинками неорганічних компонентів вказаних матеріалів.

1. Chang C.-M., Hu Z.-H., Lee T.-Y. et al. Biotemplated hierarchical polyaniline composite electrodes with high performance for flexible supercapacitors // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4. – P. 9133–9145.
2. Ghenaatiana H.R., Mousavi M.F., Kazemi S.H., Shamsipur M. Electrochemical investigations of self-doped polyaniline nanofibers as a new electroactive material for high performance redox supercapacitor // Synth. Met. – 2009. – Vol. 159. – P. 1717–1722.
3. Chi K., Zhang Z., Xi J. et al. Freestanding Graphene Paper Supported Three-Dimensional Porous Graphene–Polyaniline Nanocomposite Synthesized by Inkjet Printing and in Flexible

- All-Solid-State Supercapacitor // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 16312–16319.
4. *Simotwo S.K., DelRe C., Kalra V.* Supercapacitor Electrodes Based on High-Purity Electrospun Polyaniline and Polyaniline–Carbon Nanotube Nanofibers // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 21261–21269.
 5. *Xie F., Kou C., Yuan Y. et al.* High-Performance Supercapacitor Based on Polyaniline/Poly(vinylidene fluoride) Composite with KOH // Energy Technol. – 2017. – Vol. 5. – P. 588–598.
 6. *Mondal S., Rana U., Malik S.* Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄/Polyaniline Nanostructures as Electrode Materials for an All-Solid-State Hybrid Supercapacitor // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121. – P. 7573–7583.
 7. *Gawli Y., Banerjee A., Dhakras D. et al.* 3D Polyaniline Architecture by Concurrent Inorganic and Organic Acid Doping for Superior and Robust High Rate Supercapacitor Performance // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – P. 21002.
 8. *Wu J., Zhang Q., Zhou A. et al.* Phase-Separated Polyaniline/Graphene Composite Electrodes for High-Rate Electrochemical Supercapacitors // Adv. Mater. – 2016. – Vol. 28. – P. 10211–10216.
 9. *Wang L., Ye Y., Lu X. et al.* Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Reduced Graphene Oxide Sheets for Supercapacitors // Sci. Reports. – 2013. – Vol. 3. – P. 3568.
 10. *Huang F., Chen D.* Towards the upper bound of electrochemical performance of ACNT@polyaniline arrays as supercapacitors // Energy Environ. Sci. – 2012. – Vol. 5. – P. 5833–5841.

Oleg Posudievsky, Olga Kozarenko, Vyacheclav Dyadun, Vyacheslav Koshechko, Vitaliy Pokhodenko

**MECHANOCHEMICAL PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF NEW HYBRID NANOCOMPOSITES BASED ON 2D-STRUCTURES
AND POLYANILINE AS ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS**

*L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine;
Nauki Ave., 31, 03028 Kyiv, Ukraine, e-mail: kozarenko-olga@ukr.net*

Conductive nanocomposites based on polyaniline in the state of emeraldine base and graphene (PAni/Gr) were prepared by cheap and efficient mechanochemical method. PAni/Gr based electrodes are able to provide the specific capacitance of $\sim 750 \text{ F g}^{-1}$ at 2 A g^{-1} in symmetric supercapacitors (SSC) and stably cycle at the operating voltage $V = 0,65 \text{ V}$ for 10,000 charge-discharge cycles with 96% capacitance retention. PAni/Gr based SSC possessed improved self-discharge, showed high rate capability, and the specific power of such SSC could reach $\sim 10 \text{ kW kg}^{-1}$ at the specific energy of $\sim 18 \text{ Wh kg}^{-1}$.

Hybrid nanocomposites with different composition based on polyaniline (PAni) and exfoliated MoS₂ and WS₂ were prepared by a mechanochemical method and studied as electrodes of the symmetrical supercapacitors (SSC). It was shown that specific capacity of such materials can be 600 F/g and specific power of SSC based thereon can reach $\sim 4,1 \text{ kW/kg}$ at specific energy of $\sim 23,5 \text{ Wh/kg}$.

Keywords: nanocomposites, polyaniline, graphene, molybdenum disulphide, tungsten disulphide, mechanochemistry, supercapacitor.

УДК 541.136

**Валерій КУБЛАНОВСЬКИЙ¹, Наталія ГЛОБА², Василь НІКІТЕНКО¹,
Євген БАБЕНКОВ¹, Юрій ШМАТОК²**

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК ОЛОВА ЯК АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

¹Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. акад. Палладіна, 32/34, 03680 Київ-142; e-mail: kublan@ukr.net

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
просп. Вернадського, 38А, 03142 Київ, Україна, e-mail: gnl-n@ukr.net

В сучасних моделях літій-іонних акумуляторів (ЛІА) як анодний матеріал широко використовується графіт, який забезпечує більше тисячі заряд-розрядних циклів. Проте аноди на основі вуглецевих матеріалів не задовольняють ряду вимог, оскільки мають невисоку питому ємність ($372 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$), невисоку швидкість розряду та відносно вузький температурний інтервал експлуатації [1].

Розробка нових електродних матеріалів, що забезпечують високі значення питомої ємності та густини струму розряду, є актуальною. Як можлива альтернатива вуглецевим матеріалам пропонується використання у ЛІА тонких електролітичних плівок олова, або сплавів олова з нікелем, міддю, кобальтом, вісмутом, сурмою [2].

Один з найпростіших і контрольованих способів отримання покриттів металами та сплавами, що дозволяють контролювати їх структуру й функціональні властивості, – електрохімічне осадження з водних розчинів комплексних сполук [3, 4]. Авторами [5, 6] обґрунтовано вибір лігандів для комплексних електролітів, що дозволяє управляти гальмуванням електродного процесу а, отже, структурою та функціональними властивостями одержуваних покриттів.

Покриття олова осаджували на мідну, нікелеву фольгу поверхнею $1,0 \text{ cm}^2$ з запропонованих комплексних (пірофосфатного, тартратного, цитратного та цитратно-трилонатного) електролітів [7, 8] протягом 5–40 хв за густини постійного струму $0,10\text{--}0,50 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ та температури $30\text{--}60^\circ\text{C}$. Як анод використовували олово та платину.

Поверхню зразків заздалегідь знежирювали, травили, активували за стандартною методикою. Морфологію покриттів вивчали на сканівному електронному мікроскопі “Superprobe-733” (JEOL, Японія) з рентгенівським мікроаналізатором за пришвидшувальної напруги 25 kV і растровому електронному мікроскопі РЕМ 101.

Електрохімічні дослідження проводили в скляній комірці, яка герметично закривалася та містила робочий і літєвий електроди – порівняння й допоміжний у 1 M розчині LiClO_4 у суміші етилен – та диметилкарбонату в співвідношенні 1:1 (за масою). Потенціодинамічні та гальваностатичні випробування виконували в сухих рукавичних боксах при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ за швидкості розгортки $0,5$ і $2,0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ на потенціостаті “Potentiostat P-30” з використанням модуля “УЗР 0.03-10” в інтервалі напруг $-1,1$ – $0,1 \text{ V}$.

Результати СЕМ і ТЕМ – мікроскопії свідчать, що отримані з комплексних електролітів покриття олова є рівномірні, добре сформовані та щільно упаковані з розміром кристалів $0,5\text{--}2,0 \text{ }\mu\text{m}$ і не містять сторонніх включень.

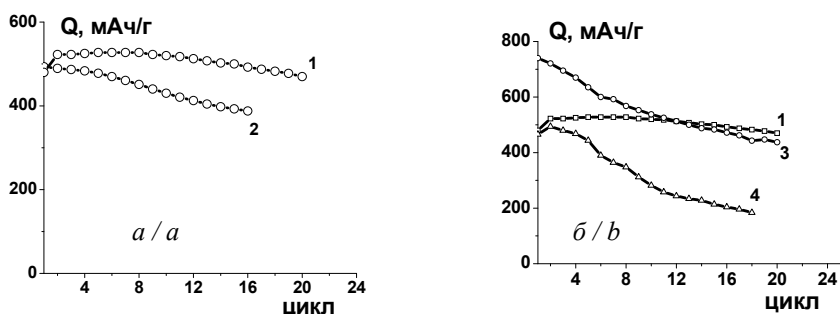


Рис. 1. Залежність питомої ємності електролітичних плівок олова, отриманих з електролітів: 1, 2 при струмі циклування $0,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (а) і 1, 3, 4 при струмі циклування $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (б) від номера циклу

Fig. 1. Specific capacity Q of electrolytic tin films deposited from various electrolytes at a cycling current of (a) 0.3 and (b) 0.2 mA cm^{-2} vs. the cycle number N

Величини струмів піків інтеркаляції – деінтеркаляції літію в олово, яке отримано з комплексних електролітів, зменшуються в залежності від природи ліганду в послідовності: $\text{tart}^{2-} < \text{cit}^{3-} < \text{edta}^{4-}$ іони, яка узгоджується з підвищенням в даному ряді стійкості комплексів олова (II), що утворюються [9]. Це дозволяє припустити, що природа електрохімічно активного комплексу, що розряджається на електроді, суттєво впливає не тільки на вихід олова за струмом, механізм процесу, але й на морфологію, зокрема розміри частинок, щільність їх упаковки та електрохімічні характеристики плівок олова, а, саме, їх стійкість, величину питомої ємності та ефективність їх циклування в апротонних розчинниках у літєвих джерелах струму [7, 8, 10].

Найбільш стабільні ємнісні характеристики ($400\text{--}500 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) в умовах інтеркаляції – деінтеркаляції літію властиві плівкам олова, які отримано з цитратного електроліту [10], оскільки константа стійкості цитратного комплексу Sn (II), мабуть, обумовлює оптимальну пористість покриттів олова.

Проведено дослідження впливу щільності струму та тривалості електролізу в пірофосфатному електроліті на електрохімічні характеристики плівок олова в елементах дискової конструкції (габаритів 2016) з протиелекродом з металевого літію в 1 M розчині *bis*-(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI) в суміші розчинників фторетиленкарбонату та диметилкарбонату, взятих в масовому співвідношенні 1:3. Установлено, що збільшення товщини плівок олова суттєво підвищує їх питому ємність. Показано, що процес інтеркаляції – деінтеркаляції літію протікає не на поверхні електрода, а по всій товщині плівки, що, мабуть, обумовлено оптимальною пористістю отриманих електролітичних плівок олова.

Спектри імпедансу системи до циклування та після першого циклу свідчать, що отримані плівки олова, здатні без механічного руйнування забезпечувати високі щільності заряд-розрядного струму, мають високу питому ємність ($750 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$), що дозволить використовувати їх як анодні матеріали літій-іонних акумуляторів.

1. *Schalkwijk W.A., Scrosati B.* Advanced in Lithium-ion Batteries Kluwer Academic. – New York: Plenum publishers, 2002. – 513 p.
2. *Kamali A.R., Fray D.J.* Tin – based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 27. – P. 14–24.
3. *Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B.* Electrodeposition Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries // *J Power Sources.* – 2006. – Vol. 160. – P. 1336–1341.
4. *Huang L., Wei H.B., Ke F-Sh. et al.* Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimension porous reticular Sn-Ni alloy electrodes // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 2693–2698.
5. *Орехова В.В., Андрющенко Ф.К.* Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков: Высшая школа, 1979. – 144 с.
6. *Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N.* Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol. 699. – P. 14–20.
7. *Глоба Н.И., Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Милованова О.И.* Исследование тонких электролитических пленок олова при циклировании в апротонных растворителях // *Доповіді НАН України* – 2014. – №. 9. – С. 86–91.
8. *Кублановский В.С., Никитенко В.Н.* Влияние природы лиганда на электрохимические характеристики пленок олова в связи с циклированием в литий-ионных аккумуляторах // *Журн. прикл. химии* – 2015. – Т. 88, № 3. – С. 400–405.
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.
10. *Kyblanovsky 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 // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 88, No 3. – P. 407–412.

Valeriy Kublanovsky¹, Nataliya Globa², Vasyi Nikitenko¹, Evgen Babenkov¹, Yurii Shmatok²

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PARAMETERS OF THIN FILMS OF TIN AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS,
32–34 Palladina Ave., 03680 Kyiv 142, Ukraine; e-mail: kublan@ukr.net*

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, Ukrainian National Academy of Sciences,
38A Vernadsky Ave., Kyiv 03142, Ukraine, e-mail: gnl-n@ukr.net*

Electrodeposited tin films, obtained from complex (citrate, tartrate and citrate-trilonate) electrolytes, have been investigated by the methods of potentiodynamic and galvanostatic cycling in an aprotic ethylene carbonate – dimethyl carbonate solvent. It has been shown that the nature of ligand affects greatly the electrochemical characteristics, the specific capacity of tin films and the efficiency of their cycling in lithium current sources. The most stable electrochemical characteristics and charge-discharge conditions are peculiar to tin films deposited from a citrate electrolyte. The specific capacity of these films in the first cycles is $500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and decreases subsequently to $400\text{--}420 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ during cycling, which corresponds to a loss 1.1–1.3 % within a cycle.

Key words: electrolysis, complex electrolytes, tin films, capacity, reversibility, cycling.

УДК 544.653.3+661.883.1:546.831

Анатолій ОМЕЛЬЧУК, Лариса ГРИЦАЙ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: ometchuk@ionc.kyiv.ua*

Виконані останнім часом дослідження показали, що привабливі перспективи отримання тугоплавких металів стратегічного значення, таких як цирконій, титан тощо відкриває процес безпосереднього електрохімічного відновлення їх оксидів в розплавлених електролітах [1, 2]. Україна має одні з найбільших в світі покладів цирконієвої та титанової сировини, але власної технології вилучення з неї металів не має. З огляду на це розробка та освоєння нових процесів отримання тугоплавких металів є актуальною науково-технічною проблемою.

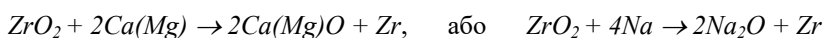
Згідно відомим технічним рішенням [1, 2] оксиди тугоплавких металів перед відновленням гранулюють з похідними полівінілового спирту чи поліетиленгліколю або з целюлозою, розчиненими в суміші етанолу та діетилового ефіру, а потім обпалюють при високих температурах та піддають електролізу в розплавленій суміші хлориду та оксиду кальцію.

В даному повідомленні наведено результати досліджень [3], які показують, що відновлення оксидів можна здійснювати, минаючи стадії попередньої підготовки, якщо для цього використовувати катод в рідкому стані. На прикладі електрохімічного відновлення діоксиду цирконію досліджено вплив умов електролізу та складу розплаву на ступінь вилучення цирконію. Для відновлення використовували діоксид цирконію кваліфікації «чда» моноклінної модифікації з розміром частинок не більшим за 30 мкм. Даний реактив містив не менше 99,5 мас.% $ZrO_2 + HfO_2$, а також домішки: $TiO_2 < 0,01$; $SiO_2 < 0,03$; $Fe_2O_3 < 0,01$. Як електроліти досліджували наступні розплавлені суміші $CaO-CaCl_2-LiCl$; $CaO-CaCl_2-KCl$; $CaO-CaCl_2-NaCl$ та $MgCl_2-NaCl$; $LiCl-MgCl_2$; $MgCl_2-KCl$.

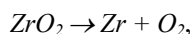
На відміну від відомого процесу (FFC Cambridge process) [1, 2] запропоновано [3] електрохімічне відновлення діоксиду цирконію здійснювати на рідкому галієвому катоді, минаючи стадію попередньої підготовки, що включає гранулювання та спікання. Галій має дуже низьку температуру плавлення ($29,8^\circ C$) та дуже високу температуру кипіння ($2204^\circ C$), схильний до переохолодження. В інтервалі температур $600-900^\circ C$, при яких відбувається електрохімічне відновлення діоксиду цирконію, він не випаровується, не взаємодіє ні з компонентами оксидно-хлоридного розплаву, ні з діоксидом цирконію, ні з цирконієм. Рідкий галієвий катод забезпечує не тільки надійний контакт з діоксидом цирконію, але і сприятливі умови для його відновлення. Площа контакту галієвого катода з дрібнодисперсним оксидним порошком набагато більша за площу контакту гранульованого та спеченого діоксиду цирконію з твердим струмовідводом. Це забезпечує його більш рівномірну катодну поляризацію. За рахунок меншої питомої маси діоксид цирконію знаходиться на поверхні галієвого катода, конвективний рух якої (ефект Марангоні) забезпечує більш інтенсивний масообмін на межі розділу фаз і видалення продуктів відновлення із зони електродної реакції. Продукти електролізу за таких

умов не блокують ні поверхню діоксиду цирконію, ні поверхню катоду. Цирконій, який утворюється при відновленні, завдяки більшій питомій масі осідає на дно електролізера, знаходиться під шаром галію, що захищає його від взаємодії з компонентами розплавленого електроліту. Крім того, завдяки утворенню сплавів, розряд катіонів металів на рідких катодах протікає при більш позитивних потенціалах, ніж на твердих індиферентних катодах. Дана обставина сприяє зменшенню питомих витрат електроенергії.

Під дією електричного струму з розплавленого електроліту на катоді спочатку розряджаються катіони металів з найбільш позитивним потенціалом (магній, кальцій або натрій сумісно з кальцієм) $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$, ($n=2$ або 1). Метал, що виділився на катоді, відновлює оксид металу (в даному випадку діоксид цирконію):



Аніони кисню під дією електричного струму рухаються до аноду, де розряджаються з утворенням кисню та оксидів вуглецю (на графітовому аноді), а катіони металу-відновника залишаються у розплаві. Формально електрохімічне відновлення діоксиду цирконію можна представити схемою:



що не передбачає участі компонентів розплаву в електродних реакціях.

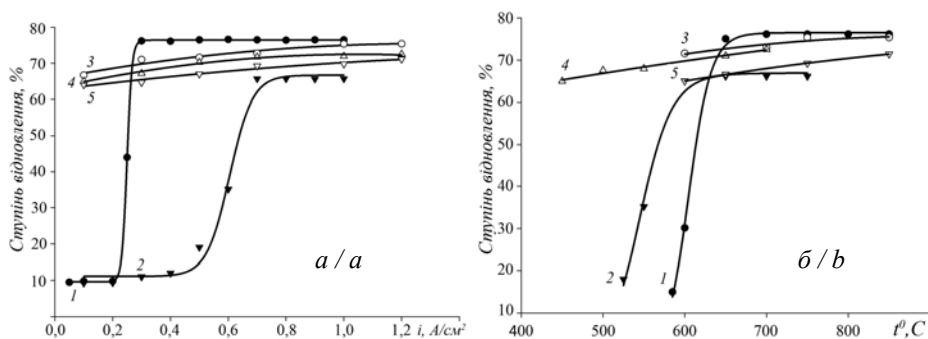


Рис. Залежність ступеню вилучення цирконію із діоксиду цирконію в розплавах: 1 – CaO-CaCl₂-NaCl, 2 – CaO-CaCl₂-LiCl, 3 – MgCl₂-NaCl, 4 – MgCl₂-KCl, 5 – MgCl₂-LiCl від густини струму (а) при $t = 700^\circ\text{C}$, та від температури (б) при $i = 0,8 \text{ A/cm}^2$, $Q = 3,8 \text{ A}\cdot\text{год}$

Fig. Dependencies of the degree of zirconium extraction from zirconia on the current density (a) at $t = 700^\circ\text{C}$, and on the temperature (b) for $i = 0.8 \text{ A/cm}^2$, $Q = 3.8 \text{ A}\cdot\text{h}$ in melts: 1 – CaO-CaCl₂-NaCl, 2 – CaO-CaCl₂-LiCl, 3 – MgCl₂-NaCl, 4 – MgCl₂-KCl, 5 – MgCl₂-LiCl

Аналіз отриманих результатів показав, що насправді катіонний склад розплаву впливає на ступінь вилучення тугоплавкого металу. Встановлено, що ступінь відновлення діоксиду цирконію тим вищий, чим вища кислотна сила металу, який його відновлює та менша загальна кислотна сила розплавленого електроліту (див. рис.). В розплавах з меншою кислотною силою реєструються більші значення деполаризації катодного процесу, величини яких пропорційні активностям металу-відновника діоксиду цирконію в катодному сплаві.

Кислотну силу катіонів та розплавів, з яких вони складаються, оцінювали за рівнянням $Z = z - 7,7\chi + 8$, де z – заряд катіона, r – його радіус, χ – електронегативність[4]. Дане рівняння враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном і аніоном.

Незалежно від складу розплавленої електролітної суміші у всіх випадках на катоді отримували дрібнодисперсний порошок чорного кольору з середнім розміром часток 1–3 мкм, який за результатами хімічного аналізу містив не менше 99,9 % цирконію. За результатами рентгенофазового аналізу в отриманому продукті відновлення сполуки цирконію з киснем не виявлені. Відмічено, що питома поверхня отриманого цирконієвого порошку, питомий об'єм мікропор та їх середній радіус зменшуються зі збільшенням густини струму. Незважаючи на те, що в кожному досліді через комірку було пропущено значно більшу кількість електрики, ніж та, яка за розрахунками потрібна для повного відновлення завантаженого на катод діоксиду цирконію, ступінь його відновлення в розплаві з найменшою кислотною силою ($\text{CaO-CaCl}_2\text{-NaCl}$), не перевищував 77,0%. Це може бути обумовлено розчинністю вихідного діоксиду цирконію в розплавлених електролітних сумішах. Характер залежності ступеню вилучення цирконію від густини струму в розплавах різного катіонного складу при різних умовах електролізу свідчить про суттєвий внесок стадії металотермічного відновлення у загальний електродний процес.

1. *Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W.* Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride // *Nature*. – 2000. – Vol. 407. – P. 361–364.
2. *Fray D. J., Farthing T.W., and Chen Z.*, Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts // *International Patent, PCT/GB99/01781, WO99/64638* – 1999.
3. *Омельчук А.А., Грицай Л.В., Савчук Р.Н* Спосіб одержання цирконію електролізом розплавів // Патент України № 111779. Опубл. 11.04.2016, Бюл. №7.
4. *Zhang Y.* Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 2. A Scale for Strengths of Lewis Acids // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21. – P. 3889–3893.

Anatoliy Omel'chuk, Larisa Gritzay

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF REFRACTORY METALS IN MOLTEN ELECTROLYTES

V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 32/34 Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: omelchuk@ionc.kyiv.ua

The results of electrochemical reduction of zirconia in molten electrolytes of different cationic composition under different conditions of electrolysis are given. In contrast to known processes, it is proposed to use a liquid gallium cathode for recovery of refractory metal oxides. Mixtures based on calcium and magnesium chloride were investigated as molten electrolytes. It was found that the recovery product is finely divided zirconium of the 99.9% purity. The degree of recovery is higher with the higher acidic strength of the reducing metal involved in the electrode process and with the lower total acidity of the molten electrolyte

Key words: refractory metal oxides, zirconium oxide, electrochemical recovery, molten electrolytes

УДК 544.653

Юрій ПІРСЬКИЙ, Тарас ПАНЧИШИН, Олександр ТУПЧІЄНКО**ВПЛИВ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛАТИНОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03680 Київ, Україна*

Низькотемпературні паливні елементи в наш час залишаються предметом активних досліджень і обговорень через їх численні переваги в сфері альтернативної електрохімічної енергетики [1, 2]. Однією з ключових проблем що заважає широкому впровадженню паливних комірок (ПК) є висока вартість і дефіцитність основних компонентів. Тому основним завданням перед дослідниками в цій сфері є пошуки більш дешевших матеріалів та більш їх ефективного використання. Ефективність каталізаторів напряму залежить від розміру і кількості активних центрів на їх поверхні [3].

Метою даної роботи було синтезувати нанодисперсний електрокаталізатор на основі вуглецевого носія – сажі ХС-72, з малим вмістом платини для воднево-кисневих паливних комірок, різними способами з використанням полості методу та порівняти каталітичну активність отриманих каталізаторів.

Для синтезу каталізаторів використовували різні середовища (етилєнглїколю, диметилсульфоксид), відновники (боргїдрїд натрію, формальдегїд) та способи протїкання реакції (витрїмування на водяній банї, мїкрохвильова обробка(МХО)).

Отриманї електрокаталїзатори вїдновлення кїсню на основї платини дослїджували, за допомогою електрохімічних вимїрювань, на модельному "плаваючому" газодифузїйному електродї [4] (ГДЕ). Струм реєстрували мультїметром UNI-T UT-71. Як електрод порівняння слугував Ag/AgCl електрод.

На рис. 1 приведенї типовї поляризаційнї кривї каталїзаторів, синтезованих з використанням етилєнглїколю та формальдегїду двома способами (МХО та високотемпературна обробка). В таблицї 1 приведенї кїнетичнї параметри електрокаталїтичного вїдновлення кїсню на синтезованих Pt електрокаталїзаторах, якї показують перевагу способу з використанням етилєнглїколю та формальдегїду. З таблицї видно, що розрахованї кїнетичнї тафелєвї кути нахїлу найкращих отриманих електрокаталїзаторів вїдновлення з використанням етилєнглїколю та нормальдегїду мають $b_1 = 61$ мВ, $b_2 = 110$ мВ, струм обмїну $j_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$ А/г.

Мїкрофоторафїю {Pt (20%)/ХС72} каталїзатора отриманого на LeoSupra 50 VP6 при напрузї збїльшення 5 кВ представлено на рис. 2. На мїкрофотографїї видно, що частки платини розмїром 2–5 нм закрїпленї на поверхнї сажї з розмїром частинок 50 нм. Дїфрактограма каталїзатора отримана за допомогою рентгенївського дїфрактометра ДРОН-3М (рис. 3) у CuK α -випромїнюванні, напрузї 30 кВ, струмї 20 мА, крок сканування по куту $\Delta 2\theta = 0,04$, $\tau = 3$ с, яка характерна для нанодисперсної платини.

Показано, що склад рїдкої фази а також методи синтезу впливають на кїнцевї характеристики отримуваних наноструктурних Pt/C електрокаталїзаторів для вод

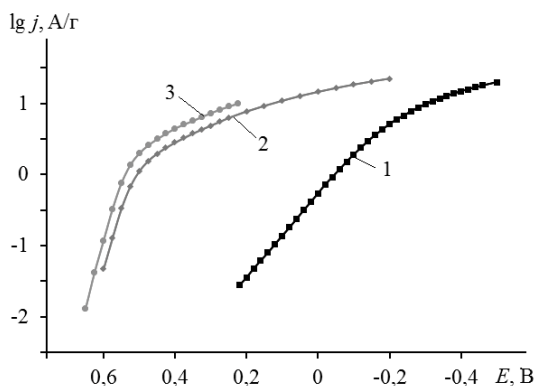


Рис. 1. Вольтамперні потенціостатичні криві Pt/XC-72 каталізаторів відновлення кисню, знятих в 0,5M H₂SO₄ при 20 °С на ГДЕ: без каталізатора (1), синтезованих в етиленгліколі та формальдегіді (2), синтезованих в етиленгліколь, формальдегіді та за допомогою МХО (3)

Fig. 1. Volt-ampere potentiostatic curves of Pt/XC-72 oxygen reduction catalysts obtained in 0.5M H₂SO₄ at 20° C on gas diffusion electrode (GDE): unmodified (1), synthesized in ethylene glycol and formaldehyde (2), synthesized in ethylene glycol + formaldehyde + microwave processing (3)

Таблиця 1. Кінетичні параметри електрокаталітичної реакції відновлення кисню на електрокаталізаторах з платини отриманих різними способами в 0,5M H₂SO₄

Table 1. Kinetic parameters of electrocatalytic oxygen reduction in 0.5 M H₂SO₄ on platinum electrocatalysts obtained by different methods.

№	Каталізатор	E _{st} , В	dE/dlgj, мВ		j ₀ , А/г
			b ₁	b ₂	
1	Етиленгліколь + Ет. Спирт + NaBH ₄	0,696	62	100	3.1·10 ⁻³
2	ДМСО + Формальдегід + Ет. Спирт (для промивки)	0,742	75	109	6.3·10 ⁻³
3	Етиленгліколь + формальдегід + мікрохв. обробка	0,689	57	140	3.3·10 ⁻³
4	ДМСО + Формальдегід + мікрохв. обробка	0,534	44	160	1.3·10 ⁻²
5	ДМСО + Формальдегід	0,623	67	170	7.9·10 ⁻³
6	Етиленгліколь + формальдегід	0,620	61	110	2.0·10 ⁻²
7	ДМСО + NaBH ₄	0,682	53	160	1.0·10 ⁻³
8	Етиленгліколь + мікрохв. обробка	0,660	44	92	7.9·10 ⁻³

нево-кисневих ПК. Імовірно, що при використанні різних методик синтезу утворюються наночастинки різного розміру, що впливає на каталітичну активність електрокаталізаторів. Недостатнє очищення наноструктурних електрокаталізаторів погіршує їх характеристики внаслідок закриття активних центрів на поверхні сажі або внаслідок склеювання дрібних наночастинок в більш великі (агломерація), що призводить до зменшення ефективної площі поверхні.

1. Reddington E., Sapienza A., Gurau B. et al. Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts // Science. – 1998. – Vol. 280, Is. 5370. – P. 1735-1737.

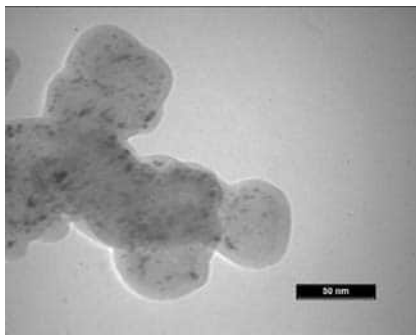


Рис. 2. Фотографія платинового електрокаталізатора знятого за допомогою прозвічуючої електронної мікроскопії.

Fig. 2. Photograph of platinum electrocatalysts obtained with the translucent electron microscopy.

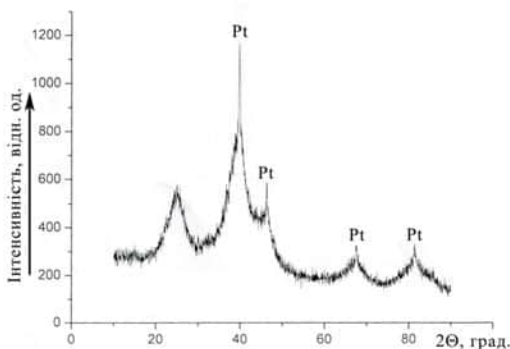


Рис. 3. Дифрактограма Pt(20%)/XC-72 електрокаталізатора отриманого в етиленгліколі, етиловому спирті та NaBH_4 .

Fig. 3. XRD pattern of Pt(20%)/XC-72 electrocatalyst obtained in ethylene glycol, ethyl alcohol and NaBH_4 .

2. Park K.W., Ahn K.S., Choi J.H. et al. PtRu- WO_3 nanostructured alloy electrode for use in thin-film fuel cells // *Appl Phys Lett* –2003. – Vol. 82. – P. 1090–1092.
3. Armadi T.S., Wang Z.L., Green T.C. et al. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles // *Science*. – 1996. – Vol. 272, Is. 5270. – P. 1924-1926.
4. Пірський Ю. К. Панчишин Т. М. Барановська О. Р. Електрокаталізатори відновлення кисню на основі карбїду вольфраму з 3d-металами. // *Укр. хім. журн.* – 2016. – Т. 82, №1. – С. 40–44.

Yuriy PIRSKYY, Taras PANCHYSHYN, Olexander TUPCHIENKO

EFFECT OF SYNTHESIS OF NANO DIMENSIONAL PLATINUM CATALYSTS ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF FUEL CELL

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
32–34 Palladina Ave., 03680, Kyiv, Ukraine, e-mail: pirsky@ionc.kyiv.ua*

The influence of synthesis with diferent medium of nanosized platinum catalysts on their catalytic activity in the oxygen reduction reaction have been investigated. It has been established that using different medium during synthesis electrocatalysts are formed nanoparticles of different sizes, which significantly influences the catalytic activity. Have been shown that the best electrocatalysts synthesized using ethylene glycol and formaldehyde and as a direct reducing agent .

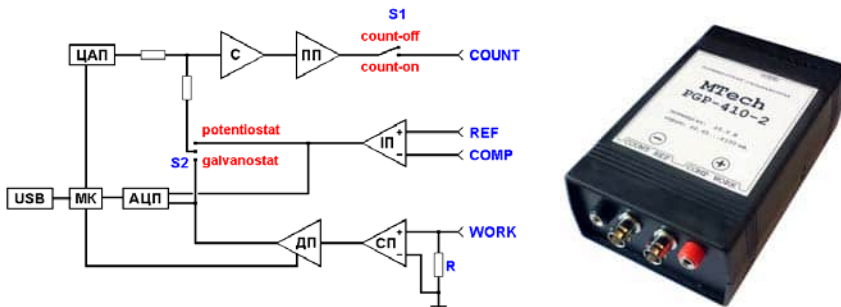
Key words: polyol method, nanosized platinum, electrocatalysts, oxygen reduction reaction, fuel cell.

УДК 543.07+543.552.054.1

Ігор ПАЦАЙ**УНІВЕРСАЛЬНИЙ ПОТЕНЦІОСТАТ-ГАЛЬВАНОСТАТ
НА ОСНОВІ МІКРОКОНТРОЛЕРА С8051F410***Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра аналітичної хімії,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: mtech_lab@ukr.net*

Потенціостати-гальваностати є універсальними приладами для електрохімічних досліджень та аналізу. Значні досягнення у галузях електроніки та приладобудування привели до появи сучасних комп'ютеризованих потенціостатів, обладнаних швидкодіючими цифро-аналоговими (ЦАП) та аналого-цифровими перетворювачами (АЦП). Однак таке обладнання є малодоступним для вітчизняних лабораторій, оскільки в Україні його не виробляють, а вартість відповідних приладів іноземного виробництва сягає декількох тисяч доларів США. Водночас, враховуючи доступність електронних компонентів, з яких виготовляють вимірювальне обладнання, доцільною є самостійна розробка відповідних приладів [1]. Мета нашої праці – розробити універсальний потенціостат-гальваностат з діапазоном потенціалів робочого електрода ± 5 В та п'ятьма діапазонами струму, від ± 1 до ± 100 мА, і програмне забезпечення для персонального комп'ютера, яке дасть змогу оператору самостійно формувати алгоритм роботи приладу.

Основою розробленого приладу MTech PGP-410-2 (рис. 1) є мікроконтролер С8051F410 [2], який крім цифрових компонентів містить потужну аналогову периферію: 12-розрядний АЦП з мультиплексором на вході, два 12-розрядні ЦАП струмового типу, компаратори, джерело опорної напруги на 2,2 В та вмонтований тактовий генератор на 24,5 МГц.

**Рис. 1.** Спрощена електрична схема та фото MTech PGP-410-2**Fig. 1.** Simplified electrical circuit and photo for MTech PGP-410-2

Перемикач S1 відповідає за комутацію (підключення/відключення) струму. Коли він відключений, то пристрій перебуває в стані "потенціометр" (незалежно від стану перемикача S2) – тобто є пасивним спостерігачем за напругою (різницею потенціалів між COMP і REF). Коли перемикач S1 включений, то пристрій перебуває в стані потенціостат або гальваностат, залежно від перемикача S2.

Напруга (різниця потенціалів між COMP і REF) вимірюється за допомогою інструментального підсилювача ІП та першого каналу АЦП. Струм вимірюється в

колі робочого електрода (WORK) шляхом вимірювання спаду напруги на прецизійному резисторі R. Підсилювач СП разом з резистором R є перетворювачем "струм-напруга", а вибір потрібного діапазону струмів здійснюється через вибір одного з п'яти можливих коефіцієнтів підсилення ДП. Зв'язок пристрою з керуючою програмою на ПК реалізовано через USB-порт з конвертером RS232-USB.

Програмне забезпечення для персонального комп'ютера, яке керує роботою приладу та візуалізує результати вимірювань, розроблено мовою Visual Basic 5. Програма є універсальною і дозволяє користувачу самому формувати весь алгоритм вимірювань згідно певного переліку команд. Такий підхід дозволяє реалізувати будь-які методи дослідження – потенціостатичні, потенціодинамічні, гальваностатичні, гальванодинамічні, потенціометричні та їхні комбінації та максимально автоматизувати дослідження. Для прикладу на рис. 2 приведено алгоритм дослідження хімічного джерела струму (ХДС), який включає вимірювання п'яти циклічних вольтамперограм з розгорткою $0 \rightarrow 2,5 \rightarrow 0 \text{ В}$ з попереднім гальваностатичним циклуванням (10 етапів заряд/розряд).

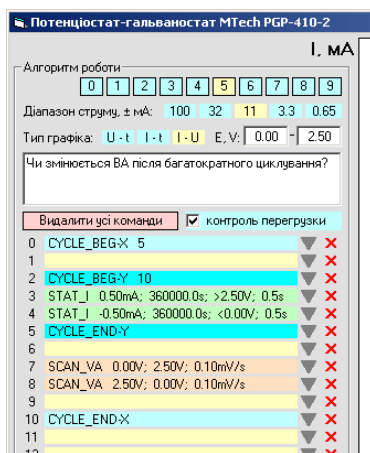


Рис. 2. Приклад алгоритму дослідження ХДС

Fig. 2. An example of the research algorithm of the power source

Детальний опис системи команд приведено в інструкції до приладу [1].

Розроблений прилад успішно апробовано у декількох інститутах НАН України при дослідженні нових літєвих джерел струму. Одержані результати підтвердили його хороші експлуатаційні характеристики, надійність роботи та зручність програмного забезпечення.

1. Пацай І.О. Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.
2. Гладитейн М.А. Микроконтроллеры смешанного сигнала C8051Fxxx фирмы Silicon Laboratories и их применение. – М.: Додэка-XXI, 2008. – 336 с.

Ihor Patsay

UNIVERSAL POTENTIOSTAT-GALVANOSTAT BASED ON MICROCONTROLLER C8051F410

Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: mtech_lab@ukr.net

Universal potentiostat-galvanostat based on microcontroller C8051F410 for electrochemical investigations has been designed. The potentiostat controls the potential between the reference electrodes (comp and ref) in range from -5 to +5 V. The device has five ranges of measured current, from ± 1 to ± 100 mA. The potentiostat-galvanostat is equipped with RS232-USB converter based on PL2303 chip for communication with the computer through USB port. Computer program on Visual Basic 5 language for operating with device, visualization of measured curves, calculation of results has been developed.

Key words: potentiostat, galvanostat, microcontroller C8051F410, electrochemistry.

УДК 543.07+543.552+669:620.193

Ігор ПАЦАЙ¹, Ігор ПОЛЮЖИН²

**ПОТЕНЦІОСТАТ MTECH COR-410
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра аналітичної хімії,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: mtech_lab@ukr.net

²Національний університет «Львівська політехніка», кафедра аналітичної хімії,
пл. Святого Юра, 9, 79012 Львів, Україна, e-mail: igor_polyuzhyn@ukr.net

Вольтамперометрія належить до ефективних методів дослідження корозійної стійкості металів. Вольтамперометрично визначають потенціали та струми корозії, а екстраполяцією тафелівських ділянок поляризаційних залежностей можна оцінити швидкість корозійних процесів [1, 2]. На ринку дослідницького обладнання є чимало приладів для вольтамперометрії – сучасних комп'ютеризованих потенціостатів, обладнаних прецизійними цифро-аналоговими (ЦАП) та аналого-цифровими перетворювачами (АЦП), наприклад ПИ-50-Pro (<http://potentiostat.ru/>), CORR-1 (<http://www.ameteksi.com>) та інші. Однак таке обладнання є малодоступним для вітчизняних лабораторій, оскільки в Україні його не виробляють, а вартість відповідних приладів іноземного виробництва надто висока. Доступність електронних компонентів, з яких створюють вимірювальне обладнання, дає змогу виготовляти відповідні прилади [3].

Мета нашої праці – розробити простий потенціостат з діапазоном потенціалів робочого електрода ± 2 В та двома діапазонами струму – $\pm 0,5$ та ± 5 мА. Основою розробленого приладу MTEch COR-410 (рис. 1) є мікроконтролер C8051F410 [4]. Цей мікроконтролер крім цифрових компонентів містить розвинуту аналогову периферію: 12-розрядний АЦП з мультиплексором на вході, два 12-розрядні ЦАП струмового типу, компаратори, джерело опорної напруги на 2,2 В та вмонтований тактовий генератор на 24,5 МГц.

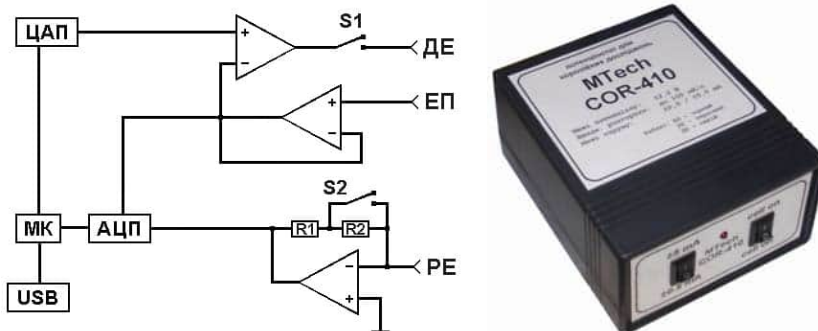


Рис. 1. Спрощена електрична схема та фото MTEch COR-410:
ДЕ – допоміжний, ЕП – порівняння, РЕ – робочий електроди

Fig. 1. Simplified electrical circuit and photo for MTEch COR-410:
ДЕ – auxiliary, ЕП – comparison, РЕ – working electrodes

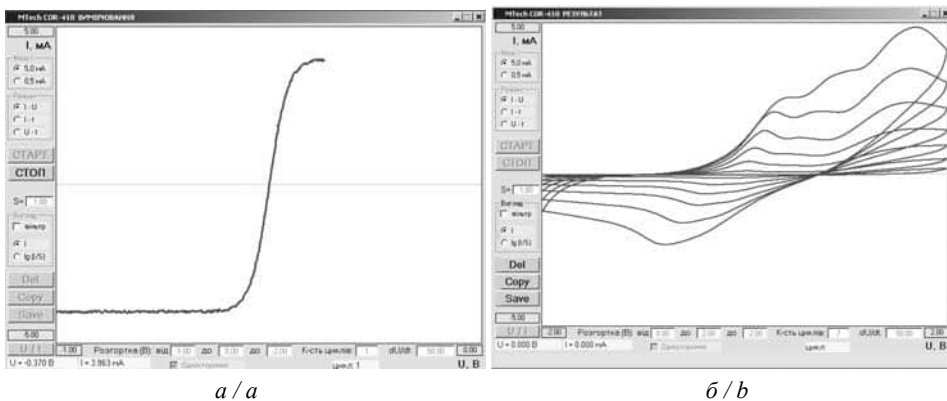


Рис. 2. Програмне забезпечення для персонального комп'ютера, яке керує роботою потенціостата моделі MTech COR-410, в режимах: (а) вимірювання поляризаційної кривої дослідження корозії та (б) результату для циклічної розгортки (7 циклів).

Fig. 2. The software for a personal computer, that manages the work of the potentiostat model MTech COR-410, in the modes: (a) – measuring the polarization curve of corrosion study and (b) – the result for cyclic scanning (7 cycles).

Ключ S1 відповідає за комутацію (підключення/відключення) струму. Коли він відключений, то пристрій працює в режимі "потенціометр" і дає змогу виміряти рівноважний потенціал РЕ. Замикання ключа S1 переводить пристрій в режим "потенціостат", за якого він підтримує потенціал РЕ, потрібне значення якого задає ЦАП. Вимірювання струму виконане в колі робочого електрода, а діапазон струмів ($\pm 0,5$ чи ± 5 mA) залежить від положення S2. Програмне забезпечення для персонального комп'ютера (ПК), яке керує роботою потенціостата та візуалізує виміряні вольтамперограми, розроблено мовою Visual Basic 5. Перед початком вимірювання оператор задає вихідні параметри: діапазон та швидкість розгортки потенціалу, діапазон струму та кількість етапів циклічної розгортки. Після завершення вимірювань можна записати чи скопіювати вольтамперограму в класичних чи логарифмічних координатах. На рис. 2 показано вікна роботи програмного забезпечення для ПК в режимах ВИМІРЮВАННЯ та РЕЗУЛЬТАТ.

Експериментальні умови початкових випробувань приладу MTech COR-410: робочий електрод – інструментальна сталь марки У10А площею поверхні 1 cm^2 ; електрод порівняння марки ЭВЛ-1М3.1 – хлорсрібний (3 M KCl); допоміжний електрод – тонокошаровий платиновий марки ЭТПЛ-01М з площею поверхні 30 cm^2 ; корозійне середовище – 1 % NaCl. Швидкість корозії розраховували згідно [5]. На рис.3 зображено приклад поляризаційної кривої та залежності логарифму густини струму від потенціалу для дослідження корозії у вказаних вище умовах експерименту після перенесення даних в табличний процесор MS EXEL або з допомогою команди COPY, або через файл даних, отриманий командою SAVE.

Розроблений потенціостат моделі MTech COR-410 для досліджень корозійних процесів крім того можна використовувати для аналізу електрохімічними методами: вольтамперометрією (класична, циклічна), хроноамперометрією, хронопотенціометрією, а також для потенціометричного та амперометричного титрування.

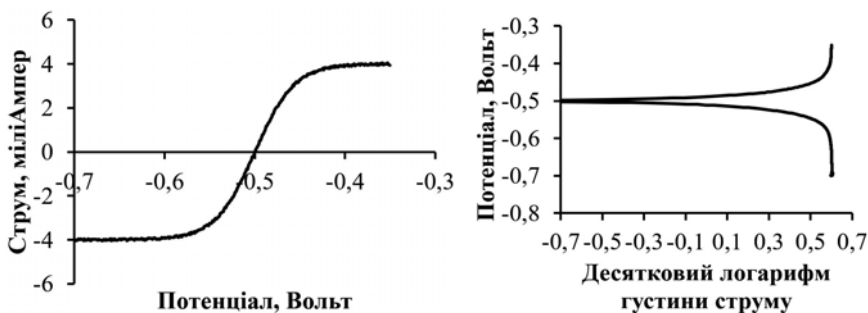


Рис. 3. Приклад поляризаційної кривої дослідження корозії, отриманої з допомогою потенціостата MTech COR-410, та залежності логарифму густини струму від потенціалу (експериментальні умови дано в тексті, швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с).

Fig. 3. An example of a polarization curve for corrosion studies, obtained by means of the potentiostat MTech COR-410, and the dependence of the log(current density) on the potential (experimental conditions are given in the text, the rate of potential scan is 2 mV/s).

1. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering / R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit. – New York – Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003. – 427 p.
2. Perez N. Electrochemistry and Corrosion Science. – New York : Kluwer Academic Publishers, 2006. – 377 p.
3. Пацай І.О. Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.
4. Гладиштейн М.А. Микроконтроллеры смешанного сигнала C8051Fxxx фирмы Silicon Laboratories и их применение. – М.: Додэка-XXI, 2008. – 336 с.
5. Баранов А.Н., Гусева Е.А., Колова Е.М. Исследование коррозионной стойкости сталей, применяемых для изготовления дражного оборудования для добычи золота // Системы. Методы. Технологии. – 2014. – № 1 (21). – С. 102–106.

Ihor Patsay¹, Ihor Polyuzhyn²

POTENTIOSTAT MTECH COR-410 FOR CORROSION INVESTIGATIONS

¹Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: mtech_lab@ukr.net

²Lviv Polytechnic National University, Department of Analytical Chemistry, St. Yura square, 9, 79012 Lviv, Ukraine, e-mail: igor_polyuzhyn@ukr.net

The potentiostat based on microcontroller C8051F410 for electrochemical investigations of corrosion has been designed. The potentiostat controls the potential between the working and reference electrodes in range from -2 to +2 V. The device has two ranges of measured current – ± 0.5 and ± 5 mA. The potentiostat is equipped with RS232-USB converter based on PL2303 chip for communication with the computer through USB port. Computer program on Visual Basic 5 language for operating with device, visualization of measured curves, calculation of results has been developed.

Key words: potentiostat, corrosion, microcontroller C8051F410, electrochemistry.

УДК 544.6

Костянтин ПЛЮТА, Денис СНИГУР, Олександр ЧЕБОТАРЬОВ**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОРИНУ
НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВОВАНОМУ
ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ***Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна, e-mail: alexch@ukr.net*

Морин (2',4',3,5,7-пентагідроксіфлавоон) розповсюджена в рослинній сировині сполука, яка відноситься до класу флавоноїдів та проявляє широкий спектр біологічно активної дії. Крім антиоксидантних властивостей, морин відіграє важливу роль в захисті еритроцитів людини, виконує протизапальну, анти-атеросклерозну, антистресову функцію, а також проявляє протівірусну активність. Тому розробка нових, швидких і чутливих методів визначення морину для контролю якості рослинної сировини є важливим і актуальним завданням електроаналітичної хімії.

Нами оптимізовано умови електрохімічної активації вугільно-пастового електрода (ЕА-ВПЕ) [1], який був успішно застосований при розробці нового високочутливого сенсора для визначення ізомеру морину – кверцетину [2]. Дана робота присвячена дослідженню використання ЕА-ВПЕ для вольтамперометричного визначення морину.

Використання ЕА-ВПЕ призводить до збільшення струму окиснення морину в 1.85 рази та зсуву піків окиснення в область негативних потенціалів. На циклічній вольтамперограмі морину на ЕА-ВПЕ є три піки окиснення при 435, 590 та 1000 мВ (рис. 1, а). Відсутність відповідних піків відновлення свідчить про необоротний характер окиснення морину. З аналізу залежності струмів і потенціалів окиснення морину від рН середовища випливає, що максимальний струм окиснення спостерігається при рН 4, а процес окиснення супроводжується переносом еквівалентної кількості протонів і електронів. Вивчено вплив швидкості розгортки потенціалу на струми окиснення морину (рис. 1, б), які описуються наступними залежностями: $i_a = 0.017v + 0.3337$ ($R^2 = 0.992$) для першого піку окиснення та $i_a = 0.0056v + 0.0066$ ($R^2 = 0.97$) для другого піку окиснення морину, що вказує на адсорбційну природу струму.

Кількість електронів, які беруть участь в процесах окиснення, була обчислена на основі залежності $E_p = f \lg(v)$ за рівнянням Лавірона [3]. Приймаючи $\alpha = 0.5$, розраховано число електронів для першого ($n = 2.1 \approx 2$) і другого ($n = 0.96 \approx 1$) піків окиснення відповідно. Вивчено вплив потенціалу адсорбції (E_{ads}) і часу адсорбції (t_{ads}) на струм окиснення морину на ЕА-ВПЕ та встановлено відповідні оптимальні значення: $E_{ads} = 200$ мВ, $t_{ads} = 180$ с.

В оптимальних умовах, з використанням квадратно-хвильової вольтамперометрії ($A=35$ мВ, $v=25$ Гц, $v=100$ мВ/с) побудовано градувальний графік для визначення морину на ЕА-ВПЕ (рис. 2), який має дві лінійних ділянки в діапазоні концентрації морину 6-0.8 мкМ (з чутливістю 0.314 мкА/мкМ) та 0.8–0.16 мкМ (з чутливістю 0.557 мкА/мкМ).

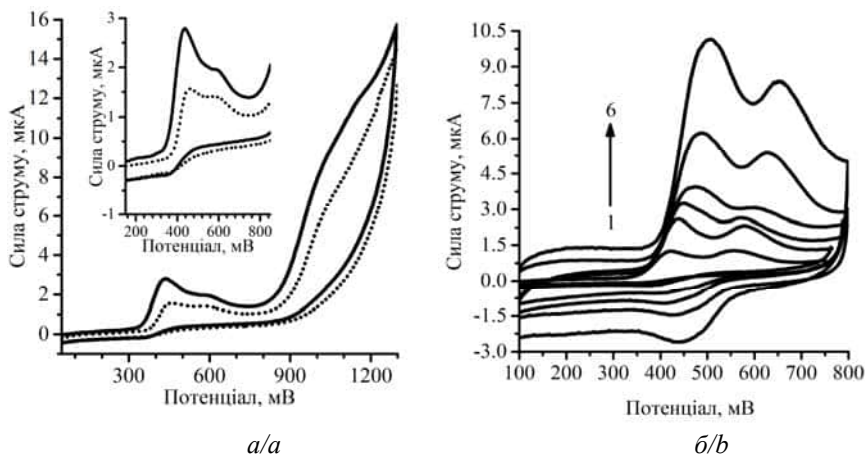


Рис 1. Циклічні вольтамперограми морину (100 мкМ) на ЕА – ВПЕ (суцільна лінія) та ВПЕ (точкова лінія) при рН 4 (а) та циклічні вольтамперограми розчину морину (50 мкМ) на ЕА – ВПЕ при різній швидкості розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400 (б)

Fig 1. Cyclic voltammograms of morin (100 μM) on EA - CPE (solid line) and CPE (dotted line) at pH 4 (a) and cyclic voltammograms of morin (50 μM) on EA-CPE at different scan rate, mV/s: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400 (b)

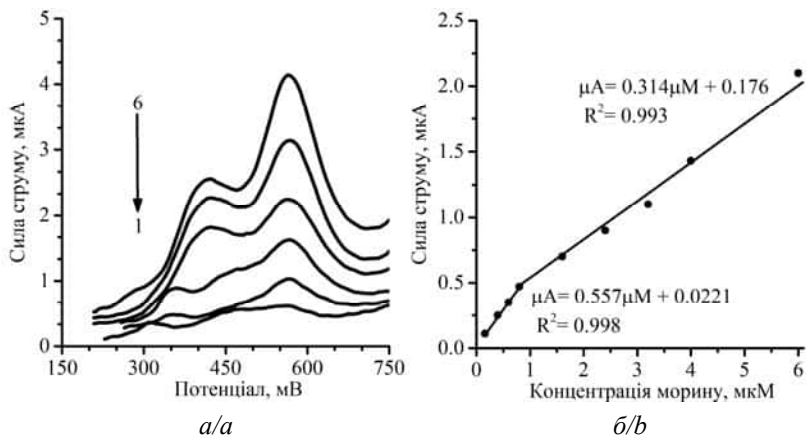


Рис 2. Квадратно-хвильові вольтамперограми морину при різній концентрації: 1 – 6 мкМ; 2 – 4 мкМ; 3 – 2.4 мкМ; 4 – 0.8 мкМ; 5 – 0.4 мкМ; 6 – 0.16 мкМ (а) і градувальний графік для визначення морину (б)

Fig 2. Square-wave voltammograms of morin for various concentrations: 1 – 6 μM ; 2 – 4 μM ; 3 – 2.4 μM ; 4 – 0.8 μM ; 5 – 0.4 μM ; 6 – 0.16 μM (a) and plots of the peak currents as a function of morin concentration (b)

Таблиця. Результати визначення морину в модельних розчинах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Table. Results of morin determination in model solutions ($n = 3$, $P = 0.95$)

Введено, мкг	Знайдено, мкг	RSD, %
18.1	18.25±0.93	2.1
12.09	12.3±1.1	3.5
6.05	5.83±0.62	4.3

На основі градувального графіку була розрахована межа виявлення (3σ) та межа кількісного визначення (10σ), які складають 0.027 мкМ та 0.092 мкМ відповідно. Розроблений сенсор був апробований при визначенні морину в модельних розчинах (див. табл.), а величина RSD не перевищує 4.5%.

1. *Chebotarev A., Pliuta K., Koicheva A. et al.* Determination of levodopa in pharmaceuticals using a disposable electrochemically activated carbon-paste electrode by linear sweep voltammetry // *Analytical Lett.* – 2017. – P. 00032719.2017.1380035.
2. *Pliuta K., Chebotarev A., Koicheva A. et al.* Development of a novel voltammetric sensor for the determination of quercetin on an electrochemically pretreated carbon-paste electrode // *Analytical Methods.* – 2018. – Vol. 10, No 12. – P. 1472–1479.
3. *Laviron E.* General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // *J. Electroanal. Chem.* – 1979. – Vol. 101, No 1. – P. 19–28.

Konstantin Pliuta, Denys Snigur, Alexander Chebotarev

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF MORIN ON ELECTROCHEMICAL ACTIVATED CARBONE-PASTE ELECTRODE

*Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Analytical Chemistry,
Dvorjans'ka Str., 2, 65082 Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net*

In this paper, the possibility of using an electrochemically activated carbon-paste electrode for the determination of morin has been studied. It is established that the oxidation current increases 1.85 times. The number of electrons taking part in the oxidation of morin and the optimal conditions for morin determination ($\text{pH}=4$, $E_{\text{ads}}=200$ mV, $t_{\text{ads}}=180$ s) were established. Using square-wave voltammetry ($A=35$ mV, $\nu=25$ Hz, $\nu=100$ mV/s) it is possible to determine morin in the concentration ranges of 6-0.8 μM and 0.8 - 0.16 μM . The developed sensor was tested in the analysis of morin in model solutions with RSD no more than 4.5%.

Key words: carbone-paste electrode, electrochemical activation, morin

УДК 544.6

Anna POTAPENKO^{1,2}, Sviatoslav KIRILLOV²**HIGH RATE PROPERTIES OF
CORE/SHELL LITHIUM MANGANESE SPINELS**

¹ *School of Energy Science and Engineering,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, PR China*

² *Joint Department of Electrochemical Energy Systems,
Ukrainian National Academy of Sciences, 38A Vernadsky Ave., Kyiv 03142, Ukraine
e-mail: kir@i.kyiv.ua*

LiMn₂O₄ is one of the most popular electrode material for lithium ion batteries. Unlike LiCoO₂, lithium manganese spinel is inexpensive and environmentally friendly. Besides, it has a high potential against lithium electrode (3.0–4.5 V) and the theoretical capacity of 148 mAh·g⁻¹. Due to this circumstance lithium manganese spinel continues to attract much attention of scientists.

It has been suggested earlier that the power density is extensively managed by the diffusion of lithium ions into/within the structure of electrode material. Fragmentation leads to great growth of the electrode/electrolyte contact area and to lessening of distances passed by electrons and lithium ions upon insertion into the electrode material. This means that obtaining electrode materials in a nanosized form may permit for reaching greater charge/discharge rates than in the case of the electrode materials of a micrometer particle size.

Being considered an influential instrument for improving the rate capability and capacity retention of cathode materials for lithium-ion batteries, surface coating has never been implemented for obtaining really high-rate spinels. It has been found in our recent work [1] that a material containing the LiMn₂O₄ core and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ shell significantly improves its high-rate properties compared to the core spinel. In this communication, we discuss the limits of the shell thickness based on the study of materials with the shell/core mass ratios of 0.07:1; 0.1:1 and 0.14:1.

The core/shell samples have been synthesized by means of a citric acid aided route using 1 M solutions of analytical grade Mn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, LiNO₃, and C₆H₈O₇ (Makrokhim, Ukraine). They have been characterized using transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical testing.

TEM images of the net LiMn₂O₄ core/shell LiMn₂O₄/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ materials are given in Fig. 1. Upon increasing the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ content, the particles become larger, as the shell layer is deposited on the surface of the core crystals. Unfortunately, even at very high magnifications (bottom micrographs) the core and the coating are undistinguishable. This is not surprising, since both LiMn₂O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ are isomorphic and have similar sizes of elementary cells. It can be noticed in the bottom pictures that crystals are sufficiently perfect within the distances of about 30 nm. It is commensurate with the size of spinel particles. Judging by the left figure (7% coverage), the particle size does not exceed 60–70 nm. Moreover, the border between the core and the shell is indistinguishable, i.e. we are dealing with a true gradient material.

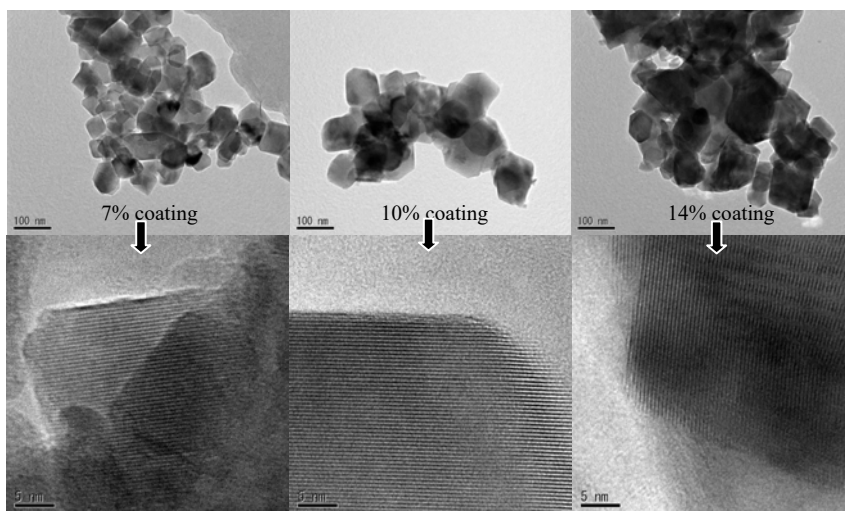


Fig. 1. TEM images for core/shell materials with a different content of coating.

Рис. 1. TEM зображення зразків вкритих шпінелей з різним вмістом покриття.

At $I=0.5C$, the specific discharge capacities of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with the shell/core mass ratio 0.1:1 and of LiMn_2O_4 equal to 107 and 110 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with the shell/core mass ratio 0.1:1 demonstrates an excellent high-rate ability compared to the shell/core structures with mass ratios 0.07:1 and 0.14:1, being able to retain ca. 25 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the current load of 9620 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (65C), which is 1.6 times higher than for the pristine LiMn_2O_4 and for $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with the shell/core mass ratio 0.14:1 (Fig. 2, a). It is clearly seen that the shell/core mass ratio 0.1:1 is optimal for attaining high-rate properties. Furthermore, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ core/shell compositions demonstrate better cycling ability than the unmodified LiMn_2O_4 (Fig. 2, b).

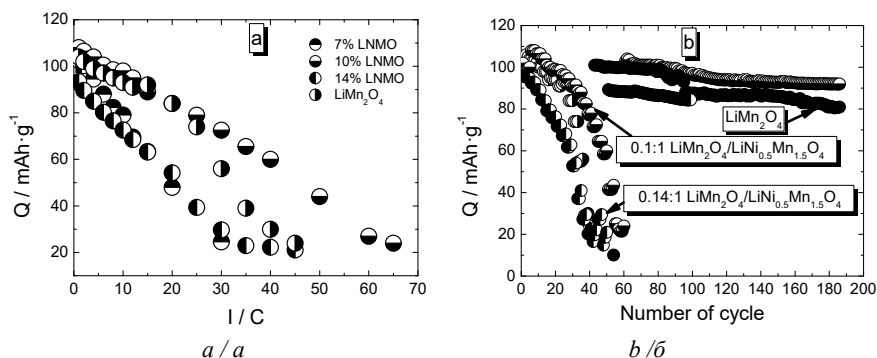


Fig. 2. Discharge characteristics (a) and dependences of discharge capacity on cycle number for unmodified LiMn_2O_4 and surface coated $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ materials (b).

Рис. 2. Розрядні характеристики (а) та залежність розрядної ємності від номеру циклу для LiMn_2O_4 та вкритих шпінелей $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (б).

These extraordinary high-rate characteristics and better cycling behavior of the core-shell $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ compared to unmodified compositions show good perspective of surface modification techniques in increasing high-rate properties of spinel materials.

1. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn_2O_4 in a $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ core/shell composite // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 258, Is. 1. – P. 9–16.

Ганна Потапенко^{1,2}, Святослав Кириллов²

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛІТІЙ-МАНГАНОВОЇ ШПІНЕЛІ ЗІ СТРУКТУРОЮ ЯДРО/ОБОЛОНКА ЗА НАВАНТАЖЕНЬ ВЕЛИКИМ СТРУМОМ

¹ *Факультет електроніки та інженерії,*

Університет електронної науки та технології Китаю, Ченду 611731, КНР

² *Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,*

бульв. Вернадського, 38А, Київ 03142, Україна, e-mail: kir@i.kyiv.ua

LiMn_2O_4 та модифіковані зразки $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ зі співвідношенням оболонка/ядро 0.07:1; 0.1:1 і 0.14:1 були синтезовані за допомогою цитратного методу. Розрядні ємності $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ електродного матеріалу із співвідношенням оболонка/ядро 0.1:1 та вихідної LiMn_2O_4 при струмовому навантаженні $I = 0.5 \text{ C}$ складають 107 і 110 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ відповідно. Саме зразок $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ електродного матеріалу із співвідношенням оболонка/ядро 0.1:1 демонструє значно вищу потужність порівняно зі зразками із співвідношенням ядро/оболонка 0.07:1 і 0.14:1 та здатен віддавати ємність 25 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ при струмовому навантаженні 9620 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ (65С), що у 1.6 рази більше, ніж для немодифікованої LiMn_2O_4 . Отримані високі енергетичні показники $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ порівняно із немодифікованим зразком літій-манганової шпінелі є перспективними для використання у літій-йонних джерелах струму високої потужності.

Ключові слова: градієнтні матеріали, електрохімія, джерела струму.

УДК 621.35

***Mykola SAKHNENKO, Maryna VED', Hanna KARAKURKCHI, Olexandr GALAK,
Maxym VOLOBUEV, Svitlana RUDNEVA***

MIXED TITANIA WITH Co(Mn) NANO-COMPOSITE COATINGS

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Physical Chemistry, 2 Kyrpychova Str., 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Titania is the most common oxide in heterogeneous and photo-catalysis for the purification gas and liquid media from toxicant [1]. It was found that catalyst materials based on mixed two or three component oxide systems exhibit high activity and selectivity in red-ox reactions. Synthesis of nano-composite catalytic systems based on titania is carried out by various methods, including plasma electrolytic oxidizing (PEO). Titania layers containing manganese oxides obtained by PEO was noted to be catalytic active, but the increase in the catalytic activity materials was achieved by annealing. In [2] catalytic materials on titanium and aluminum doped with transition metal oxides (Mn, Fe, Co, Ni) were obtained in one stage by the PEO method, and also in two stages combining the PEO treatment, followed by impregnation in solutions. The need for additional technological operations was due to the low content of dopants and the uneven distribution of catalytic components in the surface layers. Our positive experience [3] related to the development of electrolytes and single step PEO regimes for nano-composite manganese-containing oxide coatings formed at valve metals from diphosphate bath. This approach was extended to the synthesis of cobalt-containing layers. Nevertheless the study of cobalt and manganese effect on morphology, and, consequently, the catalytic activity and corrosion resistance of mixed oxide systems is topical and new.

Titanium alloy VT1-0 were subjected to the plasma electrolytic oxidizing. The samples' pre-treatment procedure was standard. The PEO treatment of the samples was carried out in the diphosphate solution, with or without the addition of Co and Mn sulfates. Anodic polarization of samples was carried out from a stabilized current source by a direct current of different densities until the sparking regime was achieved. The treatment lasted 30 minutes after attaining the sparking mode to obtain a uniform oxide layer with dopants, the thickness of the coatings was at least 15–20 μm .

The susceptibility to corrosion was checked in the free aerated 2M NaOH and Ringer ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$: NaCl – 0.15, KCl – 0.004, CaCl_2 – 0.004) solutions by comparing open circuit potentials (E_{oc}). The potentials presented in the paper are given relative to the standard hydrogen electrode (SHE).

The stages of the titanium alloy oxidizing at direct current in different electrolytes one can see at chronograms of working voltage (Fig. 1). Section I corresponds to a linear change in the voltage U up to 60 V at first 2 min of oxidizing. This section known as pre-spark stage is almost the same for chronograms in all electrolytes and is attributed with formation of phase titania. Voltage oscillations are observed in section II of the chronograms, when local sparking begins at the anode.

This is due to competitive processes of titania formation / dissolution, and thermo-chemical reactions with electrolyte components. At this stage, the dopants (Co, Mn, P, K) are incorporated into the matrix of titania. The dependence of the spark voltage U_s on the

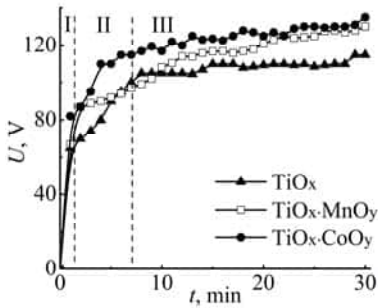


Fig. 1. Chronograms of working voltage at applied anodic current density $i=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ for Ti alloy in diphosphate electrolyte with or without addition of cobalt or manganese sulfates

Рис. 1. Хронограми робочої напруги за прикладеної густини анодного струму $i=2 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ для титанового сплаву у дифосфатному електроліті з додаванням або без додавання сульфатів кобальту або марганцю

nature of the dopants is explained by differences in the electrical resistivity of oxides (Table 1). It's quite natural that U_s increases in the series $\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2\cdot\text{MnO}_x < \text{TiO}_2\cdot\text{CoO}_x$. Section III corresponds to the micro-arc mode of PEO, and the voltage stabilization is due to the increase in the thickness of the mixed oxide coatings. The operating voltage U_o also depends on the composition of the electrolyte and, consequently, the formed oxides, especially their thermal resistance.

Table 1. Effect of the current density on the PEO voltage and composition of oxide coatings on Titanium

Таблиця 1. Вплив густини струму на напругу плазмово-електролітичного окисдування та склад оксидних покриттів на титані

Electrolyte	Current density, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$	Voltage, V		Specific electrical resistance of oxide, $\Omega\cdot\text{cm}$	Content of dopants in surface layer, at%			
		U_s	U_o		Co	Mn	P	K
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2.0	70	105	$\text{TiO}_2 - 10^{13}$	–	–	22	13.2
	2.5		110		–	–	27	12.0
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{CoSO}_4$	2.0	83	120	$\text{CoO} - 10^6 - 10^{10}$ $\text{Co}_3\text{O}_4 - 10^3 - 10^5$	5.7	–	35	10.2
	2.5		130		6.3	–	36	7.5
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{MnSO}_4$	2.0	83	125	$\text{MnO} - 10^9 - 10^{12}$ $\text{Mn}_2\text{O}_3 - 10^5$ $\text{Mn}_3\text{O}_4 - 10^4 - 10^5$ $\text{MnO}_2 - 10^{-1} - 10^{-3}$	–	4.6	37	9.1
	2.5		130		–	5.0	38	7.6

Surface layers morphology depends on the applied current density and, consequently, on the oxide coatings composition. The size of the rounded [4] grains observed for titanium in diphosphate electrolyte increases for Co or Mn containing mixed coatings obtained at the same current density $i = 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, but it decreases at increasing i up to $2.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

The catalytic properties of the oxide systems were studied in the model reaction oxidation of carbon (II) oxide to CO_2 [4]. The research findings have determined that coatings formed in the PEO mode with reducing grain size and micro-globular structure have intense catalytic activity in carbon (II) oxide oxidation.

The results of measurement the open circuit potential of samples immersed in 2M NaOH and Ringer solutions (Table 2) show that PEO substantially increases the corrosion resistance, as follows from the shift of the E_{oc} into the positive direction. The lo-

west corrosion resistance in both solutions reveals Ti-TiO_x system (sample 1) although it is significantly higher than un-oxidized titanium (sample 0).

Table 2. Open circuit potential of oxide systems in different media

Таблиця 2. Потенціал розімкнутого кола для оксидних систем у різних середовищах

Sample		E_{oc} , mV	
Code	Composition	2M NaOH	Ringer solutions
0	Ti	-600	-480
1	Ti-TiO _x	370	100
2	TiO _x -CoO	580	900
4	TiO _x -MnO _y	450	580

Passivity of oxide systems in an alkaline medium is explained by the nature of dopants. It should be noted that manganese oxides are less resistant in chloride-containing media compared to cobalt ones. Some conclusions may be drawn from the comparison of corrosion behavior data with the surface layers topography.

Thus the high corrosion resistance of mixed oxide systems in alkaline and in Ringer solutions and high catalytic activity in the carbon (II) oxide conversion reaction are a prospect for using such coating in the industrial systems of catalytic purification of exhaust gases of industrial plants and power system facilities.

1. *Anpo M., Kamat P. V.* Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials. – Springer Science, 2010. – 643 p.
2. *Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Chernykh I.V.* Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation // Appl Surf Sci. – 2014. – Vol. 315. – P. 481–489.
3. *Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Майба М.В.* Композиционные и конверсионные покрытия на сплавах титана. – Харків: НТУ "ХПИ", 2015. – 176 с.
4. *Sakhnenko N., Ved M., Karakurkchi A., Galak A.* A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0 // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, Is. 5. – P. 37–43.

***Микола Сахненко, Марина Ведь, Ганна Каракуркчі, Олександр Галак,
Максим Волобуєв, Світлана Рудисва***

НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИВИ ОКСИДУ ТИТАНУ З КОБАЛЬТОМ (МАНГАНОМ)

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра фізичної хімії,
вул. Курпичова, 2, 61002 Харків, Україна, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

Досліджено процеси формування покривів на сплавах титану в дифосфатних розчинах у режимі плазмово-електролітичного оксидування. За напруг 100–130 В у дифосфатних розчинах формуються нанокompatитні покриви змішаними оксидами, до складу інкорпорується сполуки мангану і кобальту. Проаналізовано вплив легувальних елементів на електричні параметри оксидної системи. Визначено хімічний опір покривів та їх каталітичну активність в реакції окиснення карбон моно оксиду.

Ключові слова: нанокompatитні покриви, плазмово-електролітичне оксидування, хімічний опір, каталітична активність

УДК 544.653+66.074.52

Андрій СЛЮЗАР, Ярослав КАЛИМОН, Іванна МЕРЦАЛО, Роксоляна БУКЛІВ

ЦИКЛІЧНА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ ХІНГІДРОННОГО ОКИСНИКА-КАТАЛІЗАТОРА НА РІЗНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛАХ

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімії і технології неорганічних речовин, пл. Св. Юра, 9, 79012 Львів, Україна, e-mail: savasl2000@yahoo.com

Хінгідронний, як і інші циклічні рідинно-окисні методи очищення газів від сірководню забезпечують не тільки високоефективне очищення газу, але і одержання сірки за рахунок окиснення хемосорбованого сірководню окисником–катализатором, який міститься у лужному поглинальному розчині. Катализатор під час цього переходить у відновну форму. Для відновлення його роботи, тобто переведення катализатора з відновної форми до окисної, використовують хімічну (з допомогою кисню повітря) або електрохімічну регенерацію [1, 2].

Для останнього процесу важливим є правильний підбір електродних матеріалів, які крім хімічної стійкості в карбонатному середовищі, повинні володіти високою активністю і селективністю щодо основного електрохімічного процесу та мати не високу вартість. Аналіз літератури [2–4] показує, що хімічну і електрохімічну стійкість у хінгідронному поглинальному розчині, що містить натрію тіосульфат і хемосорбований сірководень, проявляє практично тільки платина. За відсутності сульфуровмісних іонів у розчині для анодного окиснення катализатора, крім платини, можна використати, наприклад, золото чи нікель.

Хінгідронний окисник-катализатор одержують шляхом олігомеризації хінгідрону у карбонатному розчині за доступу повітря [1]. Під час взаємодії хінгідрону з лугами відбувається утворення аніон-радикалу семіхінону [1,2]. У часі експозиції (вистоювання) лужного розчину хінгідрону спостерігається ріст полімерного ланцюга і перехід мономерних семіхінонних радикалів у стабільні полісеміхінонні. Для приготування поглинального розчину використовують розчин хінгідронного окисника, який вистоювався не менше 5 діб. Очевидно, що із зміною складу і структури продуктів олігомеризації хінгідрону під час вистоювання розчину їх електрохімічні властивості змінюються.

Метою роботи було дослідження електрохімічної поведінки розчинів хінгідронного катализатора в часі його вистоювання на запропонованих для електрохімічної регенерації електродних матеріалах.

Дослідження здійснювали методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) [5] на потенціостаті ПИ-50-1.1 з програматором, що керується комп'ютерною програмою PI-50. Робочими електродами були гладкі пластинки Pt, Au і Ni, допоміжним – пластинка Pt, а порівняння – хлоридсрібний. Площі анодів, см²: Pt-0,84, Au-0,36, Ni-0,50. Потенціали перераховували на н.в.е. Умови досліджень: температура 20⁰С, швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с, напрям розгортки – в анодну сторону.

Для досліджень готували розчин хінгідронного катализатора з вмістом (г/дм³) – хінгідрону – 5 і натрію карбонату – 4,9. Використовували реактиви класифікації «х.ч.». Приготовлений розчин залишали на вистоювання за доступу повітря.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження показали, що в часі вистоювання спостерігається зростання стаціонарного окисно-відновного потенціалу (ОВП), однак по різному для досліджуваних матеріалів. Так ОВП свіжо приготовленого розчину для Pt, Au і Ni електроду рівна -414 , -330 і -398 мВ, а на 5 добу вистоювання -254 , -324 і -285 мВ, відповідно. Така зміна ОВП, очевидно, зумовлена зміною складу продуктів під час олігомеризації і взаємопов'язана із зміною рН розчину від 9,1 (на 1-у) до 8,2 (на 5-у) і 8,9 (на 12-у добу вистоювання).

Результати досліджень електрохімічної поведінки розчину хінгідронного катализатора в часі його вистоювання на Pt, Ni і Au електродах (див. рис.) показали наявність анодних піків I і II густин струмів окиснення та катодний пік IV густин струмів відновлення. Катодні піки на всіх кривих ЦВА зміщені відносно анодних, що може вказувати на утворення нестабільних семіхінонних радикалів [1, 6]. За використання Au електрода за зворотної поляризації на ЦВА з'являється ще один пік (III) густини катодного струму. Це може свідчити про різну електроактивність продуктів електрохімічної реакції окиснення відновної форми хінгідронного катализатора або зміну механізму сорбції продуктів на золоті [6–9].

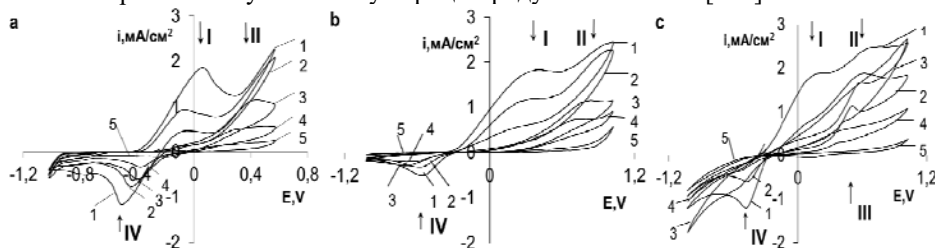


Рис. ЦВА розчину на Pt (a), Ni (b) і Au (c) електродах за часу вистоювання розчину, діб: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 9; 5 – 15

Fig. CV of the solution for Pt (a), Ni (b) і Au (c) electrodes at exposure time, days: 1 – 0 (just prepared); 2 – 1; 3 – 5; 4 – 9; 5 – 15

Збільшення часу вистоювання (олігомеризації) зменшує швидкість електрохімічного окиснення і відновлення хінгідронного катализатора. Густина максимумів струмів окиснення розчину свіжоприготовленого хінгідронного катализатора практично однакові – $1,84 \dots 1,88 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. На 5 добу в розчині хінгідронного катализатора струми окиснення, що відповідають піку I, затухають, але ще спостерігаються струми окиснення піку II. На 15 добу вистоювання розчину для Pt та 12 добу для Au і Ni електродів на ЦВА анодних і катодних піків вже не спостерігається. Очевидно, що в часі вистоювання на повітрі відновні форми катализатора поступово окиснюються.

Окиснення відновної форми хінгідронного катализатора за використання платинового електрода відбувається за потенціалів $E = -0,14 \dots 0,45$, $E = 0,39 \dots 0,84$ для Ni і $E = 0,26 \dots 0,76$ В для Au. При тому найменша перенапряга окиснення є на Pt, і найбільша – на Ni електроді.

Збільшення часу вистоювання розчину змінює потенціали не тільки окиснення, але й відновлення хінгідронного катализатора. Так, за використання Pt він зростає ($-0,51 \dots -0,20$ В), Ni – зменшується ($-0,56 \dots -0,66$ В), а Au – спочатку дещо змен-

шується ($-0,49 \dots -0,56$ В), а далі (12 доба) потенціал переходить у додатні значення ($0,149$ В), що, очевидно, також пов'язано із різницею механізмів сорбції хінгідронних продуктів на золоті.

Висновки. Всі три матеріали можна використовувати як електроди для анодного окиснення відновної форми хінгідронного каталізатора. Процеси окиснення і відповідного відновлення хінонних сполук під час олігомеризації хінгідрону тривають до 12...15 діб. Золото проявляє дещо відмінні від платини і нікелю електрохімічні властивості, що проявляється у більшій (порівняно із Pt) перенапрузі та додатковій електроактивності вторинних продуктів електрохімічної реакції окиснення відновної форми каталізатора.

1. *Яворський В.*: Технологія сірки і сульфатної кислоти. – Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2010. – 404 с.
2. *Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А. та ін.*. Електроліз відпрацьованого поглинального розчину хінгідронного методу очищення газів від сірководню // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №6. – С.99–101.
3. *Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П.* Промышленный мембранный электролиз. – Москва: Химия, 1989. – 240 с.
4. *Томилов А.П.* Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений. – Москва: Наука, 1990. – 245с.
5. *Данилов Ф.Й., Проценко В.С.* Лінійна та циклічна вольтамперометрія: Монографія: у 2-х книгах. Кн.1. – Дніпро: ЛІРА, 2016. – 192 с.
6. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.* Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review // Int. J. Electrochem. – 2011. – P. 1–22.
7. *Rafiee M., Nematollahi D.* Voltammetry of Electroinactive Species Using Quinone/Hydroquinone Redox: A Known Redox System Viewed in a New Perspective // Electroanalysis. – 2007. – Vol. 19, Is. 13. – P. 1382–1386
8. *de Astudillo L.R., Rivera L., Brito-Gómez R., Tremont R.J.* Electrochemical study of 1,4-benzoquinone on gold surface modified // J. Electroanal. Chem. – 2010. – P. 56–60.
9. *Chaudhari V.R., Bhat M.A., Ingole P.P., Haram S.K.* Self electro-catalysis of hydroquinone on gold electrode in aqueous un-buffered media // Electrochem. Comm. – 2009. – Vol. 11, Is. 5. – P. 994–996

Andriy Slyuzar, Yaroslav Kalymon, Ivanna Mertsalo, Roksoliana Bukliv

CYCLIC VOLTAMMETRY OF THE QUINHYDRONE OXIDANT-CATALYST ON DIFFERENT ELECTRODE MATERIALS

*Lviv Polytechnic National University, Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances,
S. Bandery Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine*

The electrochemical behaviour of the quinhydrone oxidizing catalyst solution during the air exposure at various electrode materials was investigated by cyclic voltammetry method. It is shown that for the scan of the potential in the anode side on the platinum and nickel electrodes, two peaks of oxidation and one peak of the reduction of the quinone compounds are observed. The difference in the mechanism of sorption of quinone products on the Au electrodes is noted, which is manifested in the appearance of an additional recovery peak. It was established that the processes of quinhydrone oligomerization in a soda solution halted only 12 to 15 days of solution exposure, and the anodic and corresponding cathode processes in the solution are stopped. The conclusion is made of the possibility of using the three materials for the electrochemical regeneration of a quinhydrone oxidizing catalyst.

Key words: cyclic voltammetry, quinhydrone oxidant, exposure time, platinum, gold, nickel.

УДК 543.3

Наталія СМИК, Ольга ЗАПОРОЖЕЦЬ, Богдана КОПАНИЦЯ**ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СПІВВІДНОШЕННЯ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$
ДЛЯ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ВОДИ В МОРСЬКИХ АКВАРІУМАХ***Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра аналітичної хімії,
вул. Володимирська 64/13, 01601 Київ, Україна, e-mail: nataliiasmyk@knu.ua*

В акваріумних водах амоніак, який утворюється в результаті життєдіяльності гідробіонтів, в процесі нітрифікації перетворюється на нітрит- та нітрат. Нітрати не несуть глобальної загрози, навпаки, NO_3^- потрібний для росту водоростей. Більшість водних організмів здатна виживати навіть за досить високих показників вмісту нітратів, але концентрації вищі за 0,2 мг/л викликають захворювання риб та евтрофікацію й цвітіння акваріумів. Водночас нітрити та амоніак, навіть в невеликих концентраціях, є отруйними для населення акваріумів. З огляду на це, існує необхідність регулярного контролю вмісту цих сполук в акваріумній воді. Важливим індикатором якості акваріумної води може бути співвідношення концентрацій $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.

При виборі методу аналізу слід враховувати низькі допустимі концентрації NO_3^- та NO_2^- у такій воді, зміну співвідношення $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ при тривалому зберіганні проб, необхідність швидкого реагування на загрози збільшення вмісту нітриту у воді, можливість застосування методу поза межами стаціонарної лабораторії без залучення висококваліфікованого персоналу. Отже, вирішення цієї задачі передбачає застосування високочутливих, експресних і водночас відносно недорогих методів аналізу.

Найбільш чутливими методами одночасного визначення вмісту NO_2^- та NO_3^- є іонна хроматографія та капілярний зонний електрофорез. Втім вони є складними в реалізації, дорогавартісними, потребують високої фахової підготовки персоналу та/або складної пробопідготовки, тому є не придатними для застосування безпосередньо на місці відбору проб. Більш простими та широко вживаними методами є фотометричний та люмінесцентний. Втім вони дають можливість з достатньою чутливістю визначати лише вміст NO_2^- після переведення його в азобарвник за реакцією азосполучення з ароматичним аміном. Нітрат визначають аналогічно після його відновлення до нітриту, що передбачає застосування довготривалої пробопідготовки, що також обмежує їх застосування поза межами стаціонарної лабораторії. Комерційні тест-системи, зокрема візуальні, за чутливістю та вибірковістю не завжди задовольняють вимогам, що висуваються до методів аналізу морських акваріумних вод. Пряма потенціометрія із застосуванням вибіркового до NO_3^- та NO_2^- іон-селективних електродів (ІСЕ) вбачається перспективним методом для розв'язання поставленої задачі.

В представленій роботі для визначення NO_3^- застосовано два підходи: із застосуванням NO_3^- -чутливого ІСЕ та із застосуванням NO_2^- -чутливого ІСЕ. В ході досліджень було оптимізовано спосіб відділення іонів Cl^- , які заважають роботі ІСЕ при реалізації першого підходу та спосіб максимально швидкого та повного попереднього відновлення NO_3^- при реалізації другого підходу.

Для зменшення впливу фоновому сигналу при аналізі зразків із складною матрицею потенціометричним методом зазвичай застосовують розбавлення чистим розчинником, застосування стандартів із такою самою матрицею та метод стандартних добавок. Було показано, що перші два способи не дають задовільних результатів, або внаслідок недостатньої чутливості, або внаслідок забрудненості NO_3^- -іонами препаратів солей, які використовують для створення фоновому розчину. Тому в подальшій роботі було застосовано саме метод добавок.

Розроблені методики було апробовано при аналізі розчинів, що за складом імітують морську воду, розчинів природної морської солі та реальних проб води з морського акваріуму. Отримані результати свідчать про задовільну чутливість, правильність та відтворюваність запропонованої методики.

Nataliia Smyk, Olga Zhaporozhets, Bogdana Kopanitsa

POTENTIOMETRIC METHOD OF $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ LEVEL DETERMINATION FOR AQUARIUM WATER QUALITY ANALYSIS

*Taras Shevchuko University of Kyiv, Department of Analytical Chemistry,
Lva Tolstogo Str., 12, 01033 Kyiv, Ukraine, e-mail: nataliiasmyk@knu.ua*

The concentration levels of nitrate and nitrite in water environments are important indicators of aquarium water quality and are associated with pollution of eutrophication and bloom. As the levels in seawater are generally low, the sampling and conservation are changed component ratio, the need for frequent testing, sensitive, quick and cheap method for in-site analysis is necessary for quantification. In our potentiometry with nitrite- and nitrate- ion selective electrodes was used for the solution to the problem. The standard addition method was used as the way of overcome a significant "salt effect". The present method was successfully applied to the fast and sensitive determination of NO_3^- and NO_2^- in artificial solution of sea water and real sea aquarium water samples.

Key words: potentiometry, sea water, nitrate, nitrite.

УДК 544.6 + 628.3

Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ, Алла ГАНЗЮК**ОСАДЖЕННЯ СУЛЬФІДІВ ЦИНКУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ З СІРКО-ГРАФІТОВИМ КАТОДОМ***Хмельницький національний університет, кафедра хімії та хімічної інженерії,
вул. Інститутська 11 29016, Хмельницький, Україна, e-mail: aistrem@ukr.net*

Промислові стічні води, до яких відносяться стічні води гальванічного виробництва, можуть містити значну кількість іонів важких металів. В умовах високих вимог до екологічності промислових процесів та зменшення гранично-допустимих концентрацій актуальним залишається створення та використання методів, які з меншими затратами очищують промислові стічні води від важких металів.

Запропоновано метод очистки, який ґрунтується на отриманні нерозчинних сполук з іонами металів за участі сульфідів та полісульфідів, що утворюються при катодній поляризації сірко-графітового електрода.

Метою досліджень було встановлення кількісного та якісного складу продуктів відновлення елементарної сірки при катодній поляризації сірко-графітового електрода в нейтральному та лужному середовищах, та їх участі в утворенні нерозчинних сполук цинку. Сірко-графітовий електрод використовувався у процесі електролізу для одержання продуктів відновлення елементарної сірки при катодній поляризації. Електрод виготовлено методом сплавлення порошкоподібної сірки та дисперсного графіту.

Кількісний та якісний склад продуктів відновлення сірки отримували титриметричним методом [1], електродні процеси досліджували методом поляризаційних кривих, а концентрації іонів цинку до і після електролізу в комірці ємністю 100 мл встановлювали методом інверсійної вольтамперометрії на пастовому графітовому обертовому електроді. Початкова концентрація $ZnSO_4$ в розчині на фоні аміачного буфера або у його відсутності – 0,001 моль/л.

Отримано підтвердження запропонованого у попередніх роботах механізму відновлення елементарної сірки при катодній поляризації [2,3], який полягає у хімічному розчиненні, яке стимулюється електрохімічними процесами, а саме: підлужненням приелектродного шару в результаті виділення водню, збільшенням концентрації сульфід-іонів при відновленні полісульфід-іонів на електроді з наступною їх взаємодією з іонами цинку (рис. 1).

Кількісний та якісний склад продуктів відновлення елементарної сірки при катодній поляризації встановлювали в умовах постійної кількості електрики, яка витрачалася на електроліз і складала 21,6 Кл (360 мА·хв).

При низьких струмах утворюється більше сполук, які містять кисень – тіосульфати та менша кількість сульфідів (рис. 2). Зменшення сумарної концентрації продуктів розчинення може бути пов'язано із збільшенням частки струму, яка йде на виділення водню і зменшення частки струму пов'язаного із перетворенням сірки. Крім того, катодний та анодний простір не розділяється в електролізері і було помічено часткове окиснення сульфідів та полісульфідів на аноді.

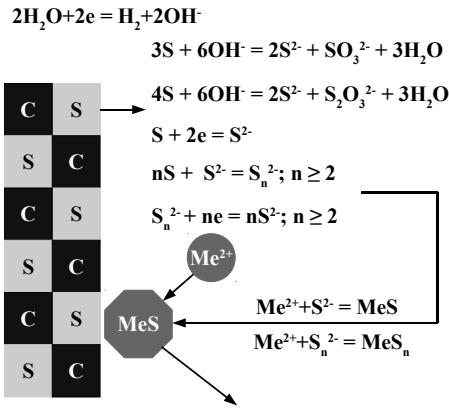


Рис. 1. Механізм катодних процесів
 Fig. 1. The mechanism of cathode processes

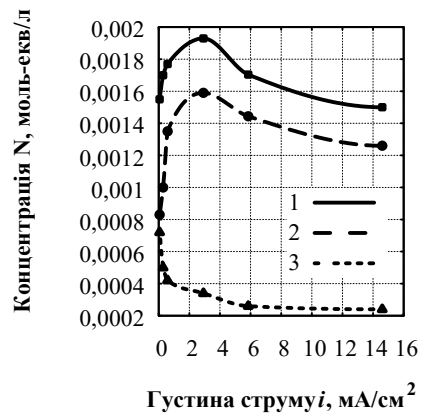


Рис. 2. Залежність концентрації продуктів відновлення сірки від густини струму електролізу: 1-сумарна концентрація, 2-сульфіди+полісульфіди, 3-тіосульфати+сульфіти

Fig. 2. Dependence of the concentration of sulfur reduction products on the electrolysis current density: 1-total concentration, 2-sulfides+polysulphides, 3-thiosulfates+sulfites

дозволяє за 80 хвилин досягти концентрації менше за $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

В результаті виконання досліджень показана залежність залишкової концентрації цинку після електролізу за участі сірко-графітового електрода від процесів утворення сульфідів та полісульфідів; виділення водню; інтенсивності відведення продуктів реакції від поверхні електрода.

Електроліз з метою осадження сульфідів цинку, з розчину проводили в умовах постійної кількості електрики 21,6 Кл (360 $\text{mA} \cdot \text{h}$), яка витрачалась на електроліз на фоні аміачного буфера та без нього.

На залежності значення залишкової концентрації по іонам цинку після електролізу від струму електролізу (рис. 3, а), наявність мінімуму говорить про найбільшу ефективність осадження іонів цинку при густині струму 0,29 mA/cm^2 .

Такий хід графіка обумовлений впливом на утворення сульфідів та полісульфідів цинку швидкості утворення самих сульфідів та полісульфідів; збільшення концентрації гідроксиліонів; інтенсивності перемішування приелектродного шару та можливість окиснення сульфідів та полісульфідів на аноді.

Залежність залишкової концентрації від струму, яка отримана у відсутності фону (рис. 3, б) показує збільшення концентрації після електролізу та зміщення ефективної густини струму до 0,58 mA/cm^2 . Вірогідно, в нейтральному середовищі, більший струм необхідний для підключення приелектродного шару при виділенні водню.

Практичний інтерес становить швидкість зменшення концентрації іонів металу в розчині. Інтенсивне зниження концентрації на фоні аміачного буфера відбувається за перші 80 хв електролізу. Потім швидкість сповільнюється і за 40 хвилин досягає значення $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Збільшення струму електролізу при відсутності буфера

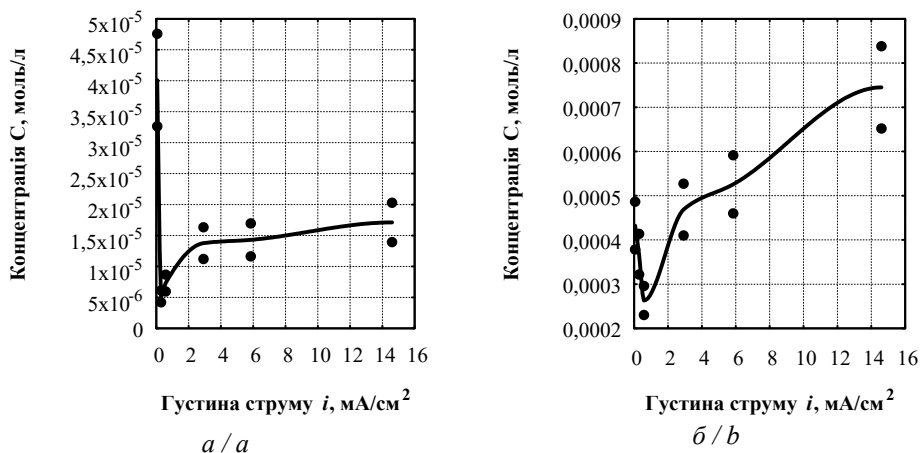


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації іонів цинку від густини струму електролізу, $Q=21,6$ Кл: а) аміачний буфер, б) без аміачного буфера

Fig. 3. Dependence of residual concentration of zinc ions on the electrolysis current density, $Q = 21,6$ C: a) ammonia buffer, b) without ammonia buffer

До загальних висновків можна додати, що запропонований метод очистки має перспективу практичного використання, оскільки надає переваги у регулюванні швидкості процесів величиною струму та зменшенні одиниць обладнання.

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – 1206 с.
2. Стремельский О. І. Синтез тонких напівпровідникових плівок сульфідів електрохімічним відновленням сульфуру // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. - Харків: НТУ "ХПІ", 2015. – С. 187–189.
3. Стремельский О. І. Електрохімічний синтез сульфідів відновленням елементної сірки // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – №4 (2). – С. 210–212.

Oleksandr Stremetskyi, Alla Ganzjuk

DEPOSITION OF ZINC SULFIDES BY ELECTROLYSIS WITH A SULFUR-GRAPHITE CATHODE

*Khmelnytskyi National University, Department of Chemistry and Chemical Engineering,
11 Instytutska Str., 29016 Khmelnytskyi, Ukraine, e-mail: aistrem@ukr.net*

The quantitative and qualitative composition of the products of reduction of elemental sulfur at cathode polarization of sulfur-graphite electrode is established. The mechanism of formation of sulfides at cathode polarization of a sulfur-graphite electrode in a solution of $ZnSO_4$ is proposed. The complex dependence of the residual concentration of zinc ions on the electrolysis current density with a sulfur-graphite cathode at constant total electric charge passed through the electrolyzer is explained.

Key words: sulfur, zinc sulfide, electrolysis, deposition.

УДК 621.35

Марина ВЕДЬ, Микола САХНЕНКО, Ірина ЄРМОЛЕНКО**ФАЗОВИЙ СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА І КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра загальної та неорганічної хімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: vmy@kpi.kharkov.ua*

Електроосадження металів тріади заліза із молібденом і вольфрамом залежить від термодинамічних, кристалохімічних характеристик сплавотвірних металів і кінетичних параметрів катодного процесу. До кола термодинамічних відносять потенціали металів, електронегативність і спорідненість до оксигену (табл. 1), схильність до гідролізу і комплексоутворення [1]; кристалохімічні відбивають будову і параметри ґратки, розміри катіонів або оксометалатів, які в значній мірі впливають на взаємне розташування і вбудовування атомів у кристалічну ґратку сплаву [2]. Співвідношення концентрацій сплавотвірних металів в електроліті, режими і параметри електролізу є інструментами, які забезпечують подолання енергетичної та геометричної відмінності спряжено відновлюваних металів [3, 4].

Близькі значення перших потенціалів іонізації заліза, кобальту і вольфраму створюють передумови для утворення ковалентних зв'язків між атомами, тому імовірно співосадження цих металів у сплав з утворенням інтерметалідів (табл.1). Однакові ОЦК кристалічні ґратки сплавотвірників сприятимуть спільній кристалізації у сплав Fe-Mo-W. Відмінність кристалічних ґраток компонентів покривів Fe-Co-W(Mo) викликає деформацію ґратки сплаву та гальмування лінійного росту кристалів, яке веде до утворення соматоїдних структур. Атомні радіуси Co, Mo і W більше радіусу Fe на 7, 11 і 20 % відповідно, що підвищує імовірність переходу “полікристалічне – аморфне” [5]. Додатковим фактором аморфізації покривів є паралельне виділення на катоді водню, яке ускладнює та гальмує процес побудови кристалічної ґратки [6].

Аналіз закономірностей відновлення металів у тернарні сплави [7] дозволив надати механізм катодного процесу узагальненою схемою (рис. 1), яка відбиває основні стадії: необоротний розряд гетероядерних комплексів з попередньою дисоціацією і вивільненням ліганду. Схема враховує іонні реакції гідролізу, утворення комплексів і поліаніонів в електроліті за участю феруму(III), цитрату, MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} (рис. 1, маршрути A1, A2, A3), суміщене відновлення заліза (B1), кобальту (B2), спряжене відновлення MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} із Fe і Co (B3), виділення водню (C), а також відновлення проміжних оксидів WO_x і MoO_x ад-атомами H.

Таблиця 1. Термодинамічні і кристалохімічні параметри сплавотвірних металів**Table 1.** Thermodynamic and crystal-chemic parameters of alloying metals

Параметри	Fe	Co	Mo	W
Енергія іонізації, eВ	7,87	7,86	7,10	7,98
Енергія зв'язку М–О, кДж/моль	218,0	238,0	274,0	223,0
Атомний радіус, нм	0,117	0,125	0,130	0,141
Структура ґратки	ОЦК	гексагональна	ОЦК	ОЦК
Параметри ґратки, Å	2,866	a=2,505, c=4,089	3,147	3,160

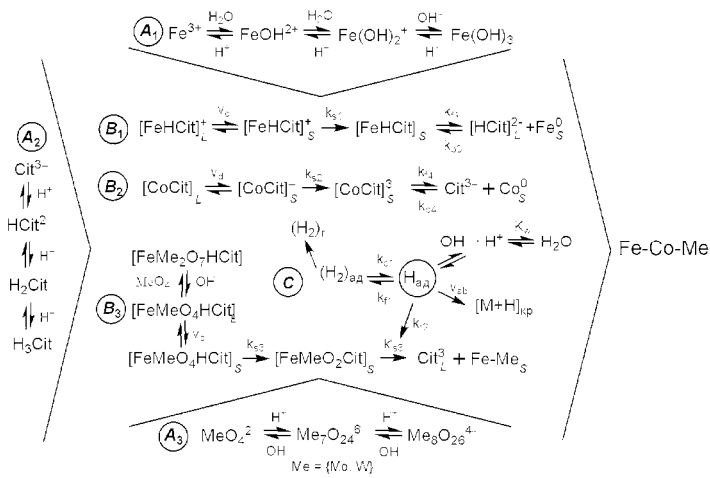


Рис. 1. Узагальнена схема електроосадження тернарних покриттів
Fig. 1. General scheme for ternary coatings electrodeposition

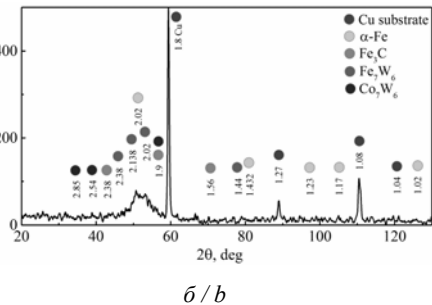
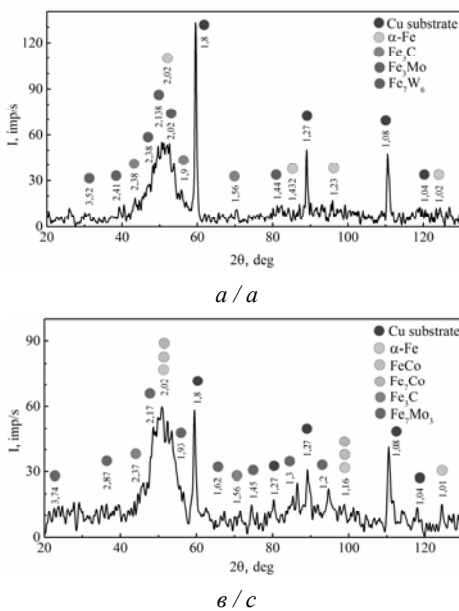


Рис. 2. Дифрактограми покриттів, ат. %: Fe₇₃Mo₂₁W₆ (а), Fe₅₄Co₃₆W₁₀ (б), Fe₃₁Co₃₁Mo₃₈ (в)

Fig. 2. X-ray patterns for coatings, at. %: Fe₇₃Mo₂₁W₆ (a), Fe₅₄Co₃₆W₁₀ (b), Fe₃₁Co₃₁Mo₃₈ (c)

Розроблені з урахуванням закономірностей і механізму процесів електроліти і режими електролізу [8] забезпечують формування тернарних покриттів варіюваного кількісного і фазового складу (рис. 2, а). На дифракційних спектрах Fe-Мо-W поряд із лініями мідної підкладки, α-Fe і Fe₃C наявні відгуки інтерметалідів Fe₃Mo і Fe₇W₆. Це підтверджує конкурентне відновлення Мо і W у сплав. Гало на кутах 2θ 40 – 60° відповідає аморфній структурі з розміром зони когерентного розсію-

вання $L = 6$ нм. Наявність на дифрактограмах Fe-Co-W ліній інтерметалідів Co_7W_6 і Fe_7W_6 (рис. 2, б) дає підстави стверджувати про конкуренцію між Fe і Co при осадженні сплаву, як витікає з аналізу термодинамічних характеристик. Гало шириною 10° на кутах 2θ $50\text{--}55^\circ$ і $L = 8$ нм відповідає аморфній структурі сплаву. Спектри Fe-Co-Mo відрізняються більш широким гало на кутах 2θ $45\text{--}58^\circ$, $L = 7$ нм (рис. 2, в), наявністю ліній інтерметалідів Fe_7Mo , Fe_7Co , FeCo , але відсутністю фази CoMo . Інтерметаліди Fe_7Mo , Fe_7Co свідчать про конкурентне відновлення кобальту і молібдену з гетероядерних комплексів і підтверджують запропонований у [7] механізм.

Проведені дослідження доводять конкурентне відновлення сплавотвірних металів у тернарні кристалічно-аморфні сплави, фазовий склад яких залежить від кристалохімічних параметрів компонентів.

1. *Ведь М. В., Сакненко М. Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей.– Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – 272 с.
2. *Грабчиков С. С.* Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы. – Минск: Изд. Центр БГУ. – 2006 – 186с.
3. *Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N. et al.* Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 383. – P. 346–352
4. *Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D.* Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2016. – Vol. 52, Is. 1. – P. 43–49.
5. *Тоцицкий А., Дмитриева Э.* О механизме формирования рентгеноаморфной структуры плёнок сплавов Ni-W // Металлофиз. новейшие технол. – 2013. – Т. 35. – № 12. – С. 1629–1636.
6. *Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н.* Влияние водорода на аморфизацию сплавов железо-вольфрама, получаемых при электрохимическом синтезе // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 792–795
7. *Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V. et al.* Electrochemical behavior of $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{Cit}^{3-}$ and $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{MoO}_4^{2-}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{Cit}^{3-}$ systems // Issues of Chem. and Chem. Techn. – 2017. – Vol. 2. – P. 4–14.
8. *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, Is. 6. – P. 552–532.

Maryna VED', Mykola SAKHNENKO, Iryna YERMOLENKO

PHASE COMPOSITION OF IRON AND COBALT ELECTROLYTIC ALLOYS WITH REFRACTORY METALS

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Department of General and Inorganic Chemistry, Kyrychova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

The mechanism of competitive reduction of metals in ternary cobalt and iron alloys with tungsten or molybdenum caused by differences in thermodynamic parameters has been confirmed. A scheme is proposed that reflects the mechanism of codeposition of metals in an alloy. The revealed differences in the phase composition of crystalline-amorphous coatings are due to the influence of crystal-chemical parameters of alloying metals. It was found that coatings contain intermetallides Fe_3Mo і Fe_7W_6 , Co_7W_6 і Fe_7W_6 , Fe_7Mo , Fe_7Co , FeCo , and the coherent scattering zone of the amorphous phase is 6 – 8 nm.

Key words: electrodeposition, phase composition, ternary alloys.

УДК 621.35

Тетяна БІЛОУС, Геннадій ТУЛЬСЬКИЙ**ВИБІР ПРОМОТОРІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ
ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
кафедра технічної електрохімії, вул. Киричова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: beloustany@ukr.net*

Вступ. Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Бактерицидна та спороцидна концентрація ПООК відповідає значенням 0,001...0,3 %, а наприклад, пероксиду водню – відповідно 1...3 %. Використовується як дезінфектант в харчовій промисловості (0,015...0,03 % по ПООК) та медицині ($\approx 0,1$ % по ПООК), для дезінфекції стічних вод (переваги ПООК: відсутні стійкі токсичні похідні, незначна залежність від рН, ефективність та короткий час контакту). Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПООК пов'язана з обмеженим виробництвом та нетривалим терміном зберігання. Як відомо, в промислових масштабах ПООК одержують хімічним методом. Використання електрохімічного синтезу дозволяє одержувати ПООК високої чистоти безпосередньо на місцях використання, тим самим виключаючи витрати пов'язані зі зберіганням та транспортуванням [1–3]. Кислота виробляється у кількості необхідній для споживання.

Актуальною проблемою в електрохімічному синтезі ПООК є пошук промоторів утворення пероксо-групи [1–3]. Аніони адсорбовані на поверхні електроду, впливають на селективність анодного процесу та швидкість виділення кисню. Механізм дії добавок складний, індивідуальний в залежності від природи та до кінця не з'ясований. Тому великий інтерес викликає дослідження впливу добавок роданід- [4] та галоген-іонів на кінетику анодних процесів в водних розчинах оцтової кислоти. Тим більш, що Cl^- та F^- являються промоторами при електрохімічному синтезі пероксисульфатної кислоти та її солей.

Мета роботи. Дослідити вплив роданід- та галоген-іонів на кінетику анодних процесів в водному розчині 3 моль/дм³ CH_3COOH + 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 .

Методика експерименту. Електроліти готували з концентрованої оцтової та сульфатної кислот марки «хч».

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостату ПІ-50-1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с. Поляризаційні виміри проводили в електрохімічній комірці при температурі 284...287 К. Як анод використовували платиновий диск з робочою поверхнею 1,13 см². Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлоридсрібний, підведений до поверхні аноду за допомогою скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховані відносно водневого електроду.

Електроліз проводили в електролізері з розділенням катодного і анодного простору діафрагмою з полівінілхлориду. Задану температуру електроліту підтримували пропусканням проточної води (278...281 К) через охолоджуючу камеру елек-

тролізеру. Джерело живлення постійного струму Б5-46. Анод – платина, з робочою поверхнею 17,5 см². Допоміжний електрод – 12X18Н10Т.

Концентрацію напрацьованої ПООК визначали методом йодометричного титрування.

Результати експерименту та їх обговорення. Поляризаційні залежності отримані для 3 моль/дм³ CH₃COOH + 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ з добавками іонів: CNS⁻, Γ, СΓ, Вг⁻. Добавка іонів здійснювалась шляхом введення в електроліт відповідних солей лужних металів. Добавка іонів CNS⁻, Γ, СΓ, Вг⁻ в кількості 0,001 моль/дм³ гальмує процес виділення кисню в усьому інтервалі досліджуваних густин струму. При цьому нахил Тафелівських ділянок, що відповідають процесу електрохімічного утворення ПООК [1, 2], зменшився порівняно з аналогічною залежністю для вихідного складу електроліту. Гальмування виділення кисню на платині при низьких концентраціях добавок відповідних іонів можна пояснити специфічною адсорбцією CNS⁻, Γ, СΓ, Вг⁻ на поверхні робочого електроду.

Збільшення концентрації іонів CNS⁻, Γ, СΓ, Вг⁻ до 0,01 моль/дм³ та вище призводить до переважної адсорбції відповідних іонів на поверхні робочого електроду та зниженню поляризації аноду при потенціалах, що відповідають процесу виділення кисню.

В таблиці 1 приведені результати електрохімічного синтезу ПООК на платиновому електроді.

Таблиця 1. Результати електрохімічного синтезу ПООК на платиновому електроді
Table 1. Results of electrochemical synthesis of PAA on a platinum electrode

Склад електроліту, моль/дм ³	Густина струму, мА/см ²	Q, А·год	Вихід за струмом ПООК, %	С _{ПООК} , %
Вихідний розчин (ВР): CH ₃ COOH – 3; H ₂ SO ₄ – 0,5	100	2,6	0,12	0,01
ВР + 0,001 NH ₄ CNS	160	2,6	0,12	0,01
ВР + 0,001 KI	100	2,6	1,24	0,09
ВР + 0,001 KCl	100	2,6	1,46	0,10
ВР + 0,001 KBr	100	2,6	1,19	0,08

Приведені результати електрохімічного синтезу ПООК в таблиці 1 свідчать про вплив добавок іонів CNS⁻, Γ, СΓ, Вг⁻ на вихід за струмом цільового продукту на платині. Найбільш ефективною являється добавка СΓ, так як її введення до складу електроліту сприяє досягненню максимального виходу за струмом ПООК.

Добавка CNS⁻ не ефективна, бо її введення до складу електроліту призводить до збільшення значень густин струму при яких досягається потенціали електрохімічного синтезу ПООК, при цьому вихід за струмом та концентрація цільового продукту залишаються незмінними порівняно з вихідним складом електроліту (табл. 1).

Висновки. Введення до складу електроліту добавок іонів CNS⁻, Γ, СΓ, Вг⁻ призводить до гальмування суміщеного анодного процесу – виділення кисню.

Збільшення анодного потенціалу відбувається за рахунок адсорбції на поверхні платинового аноду введених аніонів та зменшення числа активних центрів виділення кисню.

Доцільно використовувати добавки іонів Γ , Cl^- , Br^- до електроліту для електрохімічного синтезу ПООК, бо вони сприяють досягненню максимального виходу за струмом кінцевого продукту (1,2...1,5 %). Концентрація добавок іонів Γ , Cl^- , Br^- в електроліті не має перевищувати 0,001 моль/дм³. Електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні густин струму 500...1500 А/м², при якому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту.

1. *Bilous T. A., Tulska A. G., Matrunchuk O. L.* Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. – Kyiv: KNUTD, 2017. – P. 230–234.
2. *Білоус Т. А., Тульський Г. Г., Корогодська А. М., Подустов М. О.* Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти // Вісник НТУ «ХП». – 2017. – № 48. – С. 24–28.
3. *Bilous T. A., Tylsky G. G.* Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph. – Kyiv: KNUTD, 2016. – P. 244–248.
4. *Хидиров Ш. Ш., Хибиев Х. С.* Реакция электросинтеза Кольбе в условиях модифицирования поверхности платинового анода CNS-ионами // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 1319–1322.

Tetiana Bilous, Gennadiy Tulska

THE CHOICE OF PROMOTERS FOR THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PEROXYACETIC ACID

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technical Electrochemistry, Kyrpychova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: beloustany@ukr.net

A high-purity peroxyacetic acid may be produced by electrochemical method. The necessity of using peroxy group promoters is justified. The effect of the additions of CNS^- , Γ , Cl^- , Br^- ions on the kinetics of anodic processes in an aqueous 3 mol/dm³ acetic acid solution with sulfuric acid addition have been investigated by the voltammetry method on a platinum electrode. The addition of CNS^- , Γ , Cl^- , Br^- ions to the electrolyte composition leads to inhibition of the combined anodic oxygen evolution process. Additions of Γ , Cl^- , Br^- ions to the electrolyte for electrochemical synthesis of peroxyacetic acid are expedient to use, they contribute to achieving the maximum current efficiency of the final product (1,2...1,5 %). The concentration of additions of ions Γ , Cl^- , Br^- should not exceed 0,001 mol/dm³. Electrochemical synthesis of peroxyacetic acid is advisable to conduct in the range of current densities of 500...1500 А/м², at which the maximum current efficiency of the target product is observed.

Key words: acetic acid, peroxyacetic acid, sulfuric acid, electrochemical synthesis, promoters of peroxy group formation, platinum anode.

УДК 631.357

Lina BOBROVA, Dmytro HOLUBTSOV**ELECTRODEPOSITION OF CHROMIUM–CARBON COATINGS USING ELECTROLYTE ON THE BASIS OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS***Ukrainian State University of Chemical Technology,
Gagarin Ave., 8, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: linabob1301@gmail.com*

Chromium coatings are widely applied in many branches of modern industry to provide the surface of different products with high microhardness, wear and corrosion resistance, attractive surface appearance, etc. Cr coatings are commonly fabricated using electroplating baths based on the compounds of hexavalent chromium, which are extremely hazardous to the environment and operating staff. EU adopted the Regulation which forbade or severely limited the use of Cr(VI) compounds. Thus, the development of effective alternatives to hexavalent chromium electroplating is now considered as a very important problem in applied electrochemistry [1].

Trivalent chromium electrodeposition seems to be a promising option to resolve this problem. Although a number attempts have been made to replace Cr(VI) electroplating processes by trivalent chromium baths, very intricate solution chemistry of Cr(III) complexes in aqueous solutions hinders progress in this field. In the light of this task, the electrodeposition of chromium from deep eutectic solvents appears to be a promising alternative to "common" procedures in which aqueous systems are used.

This work summarizes the main results of our study on the electrodeposition of Cr coatings prepared from a deep eutectic solvent with the addition of extra water [2, 3].

The ionic liquid containing $\text{CrCl}_3 + 2.5\text{ChCl} + 15\text{H}_2\text{O}$ was used in this work, where numbers denotes the molar proportions between the components [3]. Extra water was introduced into the ionic fluids containing CrCl_3 and ChCl to increase their conductivity and decrease viscosity.

A typical SEM images (Fig. 1) characterizing the surface morphology of coatings deposited from the plating bath based on DES shows the presence of some defects (micropores and microcracks). In addition, cavities appear on the surface.

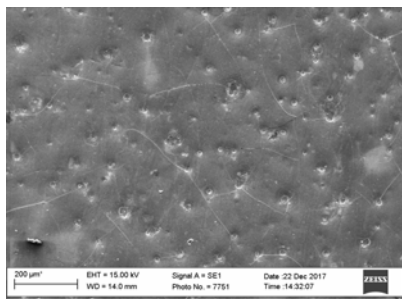


Fig. 1. SEM images of the surface of the coating deposited from the electrolyte based on DES

Рис. 1. СЕМ зображення поверхні покриття, осадженого з електроліту на основі DES

The X-ray diffraction analysis revealed the formation of amorphous structure of the coatings. According to the data of EDX analysis, the coatings contain Cr, O, C, and Cl. The presence of carbon in coatings is associated with the interaction of a part of active

chromium ad-atoms with adsorbed organic bath constituents. The introduction of carbon into the electrodeposits impedes surface diffusion of chromium ad-atoms and ensures the formation of amorphous type of microstructure.

The current efficiency of chromium electrodeposition reaction was stated to increase with increasing the current density and decreasing the bath temperature (Table 1). The electrolyte temperature has no appreciable effect on the surface appearance of the coatings, and semi-bright and uniform layers with a good adhesion to the substrate are obtained in the temperature range of 30 to 60 °C. The current density has more pronounced effect on the surface appearance of coatings: the surface is relatively rough and not bright enough when the current density exceeds the value of about 10 A dm⁻².

Table 1. The effect of temperature and current density on the current efficiency of chromium electrodeposition reaction in the electrolyte containing CrCl₃ + 2.5ChCl + 15H₂O

Таблиця 1. Вплив температури та густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження хрому в електроліті, що містить CrCl₃ + 2.5ChCl + 15H₂O

Temperature, °C	Current density, A dm ⁻²	Current efficiency, %
30	3	24.6
40		12.7
50		6.7
60		2.5
50	5	11.7
	7	15.6
	10	24.1

The coatings with the microhardness of about 550–600 HV can be deposited using the deep eutectic solvent containing the addition of extra water. It should be noted that the microhardness of as-deposited coatings prepared in this work is close to that typical of industrial hard chromium plating (i.e. obtained from Cr(VI) electrolyte).

The corrosion-electrochemical behavior of the deposits was evaluated by potentiodynamic polarization technique (Fig. 2). The polarization curve characterizing the electrochemical behavior of "pure" chromium (fabricated from a "common" hexavalent chromium plating bath) is shown for the sake of comparison (Fig. 1, curve 1). This curve exhibits all specific features of metallic chromium in an acidic medium: the region of hydrogen evolution reaction (HER), the active dissolution peak and the regions of passive and transpassive states. However, the coatings prepared from the DES based bath have a quite different electrochemical behavior: the active dissolution region disappears from the polarization curve, and the open circuit potential increases (Fig. 1, curve 2). The transpassive region shifts towards more negative potentials. It is important that the cathodic branch of the polarization curve corresponding to the HER shifts towards more positive potentials indicating the electrocatalytic properties of the coatings.

Particular electrochemical behavior of Cr-deposits can be associated with the presence of some carbon in the coatings. Carbon and compounds containing carbon (for instance, chromium carbides) can be peculiar "cathodic agents" that shift the open circuit potential to the passivity region.

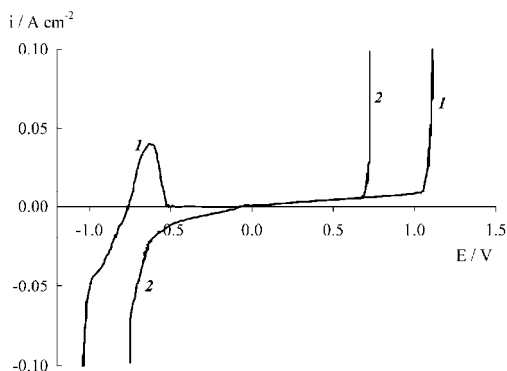


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves recorded on chromium deposits in 0.5 M H₂SO₄ at 25°C. The coatings were electrodeposited from the bath containing 250 g dm⁻³ CrO₃ and 0.025 g dm⁻³ H₂SO₄ at 40 A dm⁻² and 45°C (1) and from the bath containing CrCl₃ + 2.5ChCl + 15H₂O at 5 A dm⁻² and 40°C (2). The scan rate was 50 mV s⁻¹

Рис. 2. Потенціодинамічні поляризаційні криві хромових осадів отримані у 0,5 М Н₂SO₄ при 25 °С. Покриття були осаджені з електроліту, що містив 250 г дм⁻³ CrO₃ і 0,025 г дм⁻³ Н₂SO₄ при 40 А дм⁻² і 45°С (1), і з електроліту, що містив CrCl₃ + 2.5ChCl + 15Н₂О при 5 А дм⁻² і 40°С (2). Швидкість сканування потенціалу 50 мВ с⁻¹

We thank Prof. F.I. Danilov and Prof. V.S. Protsenko for their assistance in statement of the problem and discussion of the obtained results. We also thank Dr. S.A. Korniy for his assistance in the SEM and EDX investigations.

1. *Protsenko V.S., Danilov F.I.* Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages // *Clean Technol. Environ. Policy.* – 2014. – Vol. 16. – P. 1201–1206.
2. *Bobrova L.S., Danilov F.I., Protsenko V.S.* Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing CrCl₃·xH₂O and choline chloride // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 223. – P. 48–53.
3. *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.* – 2017. – Vol. 23. – P. 637–643.

Ліна Боброва, Дмитро Голубцов

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМ-КАРБОНОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", просп. Газарина, 8, 49005, Дніпро, Україна, e-mail: linabob1301@gmail.com

У даній роботі досліджено закономірності електроосадження покриттів сплавом хром-карбон з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника з добавкою води. Охарактеризовано вплив температури та густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження хрому. Вивчено корозійно-електрохімічну поведінку отриманих осадів у кислому розчині та показана електрокаталітична активність покриттів хром-карбон у реакції електровідділення водню.

Ключові слова: електроосадження, хром, покриття, низькотемпературний евтектичний розчинник.

УДК 544.653.2

Марія БОФАНОВА¹, Олександр ПОСПЕЛОВ¹, Анна ГЕРУС², Геннадій КАМАРЧУК², Микола САХНЕНКО¹, Марина ВЕДЬ¹, Олександр ПЛЕТНЬОВ²

МОДЕЛЮВАННЯ ТОЧКОВО-КОНТАКТНОЇ ДИНАМІЧНОЇ СИСТЕМИ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра фізичної хімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: maryaoisora@gmail.com

²Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України,
відділ спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів,
проспект Науки 47, 61103 Харків, Україна

Циклічний ефект електрохімічної точково-контактної комутації [1] можна використовувати для створення наноструктурних сенсорних елементів нового покоління, так званих квантових сенсорів. В основі ефекту, який спостерігається, лежить робота електрохімічної системи у вигляді протяжного елемента (ПЕ) [2]. Коректне прогнозування поведінки цієї системи передбачає синтез адекватної моделі, що обумовлює доцільність розгляду ПЕ як динамічної системи, тобто системи, параметри якої змінюються у часі з певною закономірністю.

ПЕ являє собою занурене у електроліт тверде тіло, яке проводить струм. Тіло знаходиться у електричному полі і розташоване так, що проекція вектора напруженості електричного поля на головну вісь цього тіла має деяке кінцеве значення. Саме у момент включення постійного струму виникає ПЕ. При цьому на межі розділу фаз формується розподілений уздовж головної вісі електрохімічний потенціал. Особливість цього розподілення полягає у тому, що кінці провідника поляризовані протилежно, і ця поляризація монотонно зменшується в міру наближення до деякої ділянки в центрі, де поляризація відсутня. Цю ділянку можна назвати межею інверсії поляризації (МІП). Оригінальні властивості та робота ПЕ яскраво проявляються у випадку точкового контакту Янсона [1, 3], який занурений у електроліт. У цьому разі, якщо при накладанні потенціалу матеріал провідника здатний формувати покриття шляхом відновлення однорідних іонів (катодного осадження) і переходити в розчин у вигляді іонів (анодне розчинення), можна спостерігати наноструктурний ефект електрохімічної точково-контактної комутації. У процесі реалізації цього ефекту два періоди стану системи багаторазово змінюють один одне. Перший період – розчинення дендритного точкового контакту і переривання прямої електронної провідності між полюсами джерела струму. Другий період – електролітичне зростання дендрита і електрична комутація полюсів джерела. Саме в першій фазі реалізується ПЕ.

Розглянемо роботу ПЕ на прикладі мідного дендрита, який був сформований у електроліті, що містить іони міді ($0,01 \text{ моль/дм}^3$ водний розчин CuSO_4). У цьому періоді система являє собою металевий точковий контакт Янсона [3] в моделі довгого каналу. Динаміка трансформації цієї структури була описана напівкількісно раніше [2]. У вихідному положенні, до включення струму вздовж головної вісі ПЕ, точковий контакт можна розглядати як мідний канал провідності діаметром d і довжиною l_{el} (*elongated*), що з'єднує контактуючі електроди. Канал провідності утворюється в момент дотику вершини дендрита і протиелектрода в процесі росту

дендрита в електричному полі. Падіння напруги на каналі провідності контакту здебільшого визначається струмом і опором контакту в моделі каналу. Цей опір можна оцінити за формулою Шарвіна [4]

$$R_0 = \frac{16}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2}, \quad (1)$$

де ρ – питомий опір матеріалу каналу (міді), l – середня довжина вільного пробігу електронів в міді, d – діаметр каналу провідності, при цьому $d \ll l$.

Зважаючи на високу впорядкованість структури кристалічної ґратки дендрита, можна вважати, що при кімнатній температурі $l \approx 300\text{\AA}$, і при виконанні розмірних співвідношень з великою ймовірністю спостерігається балістичний режим прольоту електрона через канал провідності [1]. Звичайно, падіння напруги дорівнює різниці потенціалів на кінцях провідника (каналу провідності), і максимальну поляризацію, яка спостерігається в цих точках, можна знайти як половину цієї різниці. Як описано в [2], під впливом струму вздовж головної вісі поверхня позитивно поляризованої ділянки каналу (з боку клеми «+» джерела струму) розчиняється, а на поверхні негативно поляризованої ділянки (з боку клеми «-») відбувається осадження металу. Швидкість електрохімічних процесів монотонно знижується від максимального значення на кінцях каналу, де поляризація найбільша, до нуля – на границі інверсії поляризації. Перебіг цих процесів пов'язаний з ростом опору системи. Прогресуюча неоднорідність діаметра провідника обумовлює дрейф межі медіани напруги (ММН), а значить і МПП, в напрямку зони каналу, комутованої з позитивною клемою джерела струму.

Таким чином, можна стверджувати, що канал провідності точкового контакту, занурений у електроліт, в електричному полі є динамічною системою. На підставі наведеного опису синтезована математична модель динамічної системи. При цьому форма каналу провідності в процесі розчинення була апроксимована усіченим конусом. Отримано оцінку залежностей приведеної координати МПП (α) і діаметра каналу від товщини розчиненого шару металу при максимальній поляризації, тобто на кінці каналу, комутованого з клемою «+».

Зона поверхні, що прилягає до МПП, за визначенням, слабо поляризована. Це дозволяє знехтувати трансформуючим впливом електрохімічних реакцій на поверхню, що переходить при дрейфі ГПП з позитивно поляризованої зони, в зону, яка поляризована катодно. Таким чином, з'являється можливість візуалізації профілю каналу під час розчинення. Наближення до моменту повного розчинення каналу провідності супроводжується монотонним зростанням опору системи (рис. 1). Розрахунки, проведені при різних вихідних опорах каналу провідності, показали, що залежність часу розчинення від початкового опору має характер, близький до гіперболічного (рис. 2).

Обробка масивів даних, отриманих в процесі хронорезистометричних вимірювань, показує, що залежність часу розчинення наноструктури від її опору також має гіперболічний характер, аналогічний до модельного (Рис 3). Розкид може бути обумовлений як стохастичним варіюванням стану поверхні, яка розчиняється електрохімічним шляхом, так і порушеннями монотонності перебігу фарадеївських процесів, що обумовлюються квантовими ефектами, які спостерігаються при анодному розчиненні металевих наноструктур [1].

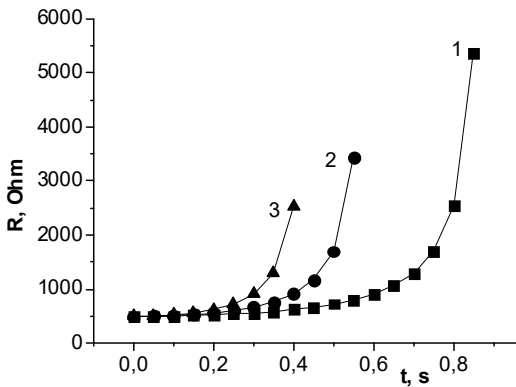


Рис. 1. Залежність опору дендритного контакту від часу протікання струму вздовж головної вісі каналу, мкА: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20. Вихідний опір точкового контакту $R_0 = 500$ Ом.

Fig. 2. Dependence of the dendrite point contact resistance on time of current flowing along the main axis of the channel, μA : 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20. The original point contact resistance is $R_0 = 500$ Ohm.

Таким чином, детальний аналіз роботи протяжного елемента в електричному полі дозволив створити математичну модель періоду розчинення дендритного точкового контакту у електроліті. Отриманий результат може забезпечити передумови подальшої оптимізації наноструктурних сенсорних пристроїв нового покоління.

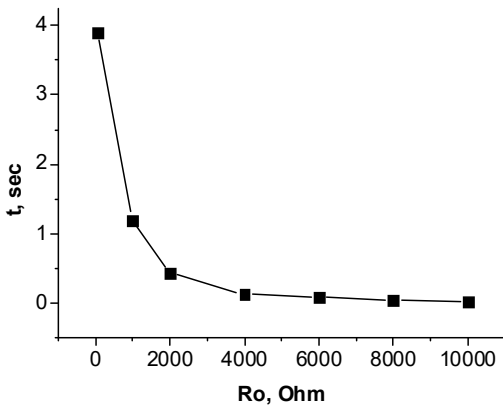


Рис. 2. Залежність часу розчинення каналу провідності (t , sec) від вихідного опору точкового контакту (R_0). Струм вздовж головної вісі каналу 20 мкА.

Fig. 2. Dependence of the dissolution time of the conductivity channel (t , sec) on the original point contact resistance (R_0). The current along the main axis of the channel is 20 μA .

1. Pospelov A.P., Pilipenko A.I., Kamarchuk G.V. et al. A New Method for Controlling the Quantized Growth of Dendritic Nanoscale Point Contacts via Switchover and Shell Effects // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 632–639.
2. Pospelov, A.P., Kamarchuk, G.V., Savytskyi, A.V. et al. Macroscopic simulation of atom-sized structures of functional materials: phenomenology of the elongated electrode system // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24, Is. 3. – P. 463–468.
3. Naidyuk Yu.G., Yanson I.K. Point-contact spectroscopy. – New York: Springer, 2005.
4. Kulik I.O., Omelyanchuk A.N., Shekhter R.I. Electrical Conductivity of Point Microcontacts and the Spectroscopy of Phonons and Impurities in Normal Metals // Sov. J. Low Temp. Phys. – 1977. Vol. 3, Is. 12. – P. 1543–1558.

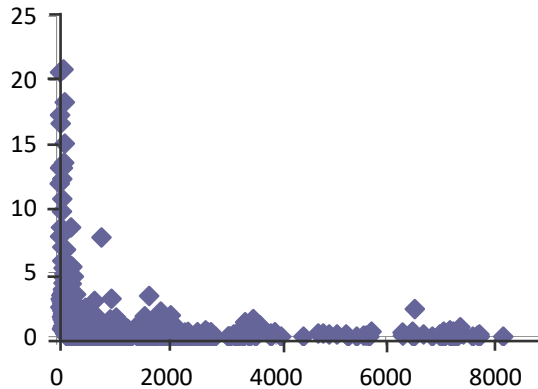


Рис. 3. Залежність часу розчинення каналу провідності (t , sec) від вихідного опору точкового контакту (R_0) відповідно до експериментальної хронорезистограми ефекту циклічної точково-контактної комутації. Струм вздовж головної вісі 20 мкА

Fig. 3. Dependence of the dissolution time of the conductivity channel (t , sec) on the original point contact resistance (R_0) according to the experimental chrono-resistorgram of the cyclic switchover effect. The current along the main axis of the channel is 20 μ A

*Maria BOFANOVA, Alexander POSPELOV, Anna HERUS, Gennadii KAMARCHUK,
Mykola SAKHNENKO, Marina VED, Alexander PLETNEV*

MODELING OF POINT CONTACT DYNAMIC SYSTEM

¹ *National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2 Kyrpychov Str., Kharkiv, 61002, Ukraine, e-mail: maryaoisora@gmail.com*

² *B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Spectroscopy of Molecular Systems and Nanostructured Materials, 47 Nauky Ave., Kharkiv, 61103, Ukraine*

The electrochemical system based on the dendrite point contact grown in an electric field and immersed into electrolyte has been considered. Under certain conditions, such a system demonstrates the cyclic switchover effect which is a basis for development of nanostructured sensors of a new generation. The effect is realized due to operation of an electrochemical elongated element with a monotonic distribution of the electrochemical polarization along its main axis. A mathematical model has been obtained that adequately describes the dynamics of changes in the resistometric characteristics of the system and can be used to optimize the parameters of sensory devices.

Key words: electrochemical cyclic switchover effect, Yanson point contact, electrochemical polarization, mathematical model

УДК 621.35

**Сергій ВОДОЛАЖЧЕНКО¹, Лариса ЛЯШОК, Валерій ГОМОЗОВ,
Леонід СКАТКОВ²**

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПОРИСТОГО КРИСТАЛІЧНОГО ОКСИДУ ТАНТАЛУ

¹*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова 2, Харків 61002, Україна
e-mail: sergiko113@gmail.com*

²*Технічний відділ, Друковані плати "Арго", Ltd.,
вул. Шаул га-Мелех, 4/23, 84797 Беєр Шева, Ізраїль*

У теперішній час все більшу увагу вчені приділяють створенню і вивченню властивостей матеріалів, що мають нанометрову структуру. Існують дві основні причини, що визначають доцільність синтезу нових наноматеріалів. Перша пов'язана з очікуванням того, що їх отримання призведе до істотного поліпшення наявних або до появи нових унікальних властивостей матеріалів. Друга причина обумовлена необхідністю мініатюризації пристроїв, застосовуваних у побуті і техніці, шляхом зменшення їх енергоємності і енергоспоживання, та збільшення ефективності використання. Серед відомих способів отримання наноструктурованих матеріалів, окремої уваги заслуговує електрохімічний метод синтезу, який полягає в анодному окисненні вентиляльних металів, зокрема танталу, в електролітах, де оксид слабо розчинний. Цей спосіб є дуже простим у реалізації і дозволяє отримувати пористі наноструктуровані оксидні шари із заданими характеристиками.

Як електрод використовували танталову фольгу товщиною 0,1 мм, чистотою 99,99%. Зразки хімічно полірували протягом 5–10 с при кімнатній температурі (20–25°C) в розчині наступного складу: H₂SO₄ : HNO₃ : HF = 5 : 2 : 2. АОП формували в розчинах 1 М H₂SO₄ з додаванням HF 0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М); 0,25 М NH₄F; 0,25 М NaF. Всі електроліти були приготовлені з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді.

Анодування здійснювали з використанням джерела постійного струму Б5-50 при кімнатній температурі в вольтстатичному режимі, варіюючи напругу в інтервалі від 20 до 80 В. Матеріал протиелектроду (катод) – Pb. Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті ПИ 50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу 1·10⁻² В/с в потенціодинамічному режимі. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний. Величини потенціалів наведені щодо нормального водневого електрода. Імпедансні вимірювання виконували на автоматичному мосту змінного струму P5083 у діапазоні частот 0,021 - 100 кГц. Обробку результатів вимірювань проводили за допомогою програми EIS Spectrum Analyzer.

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 окиснення від нижчої +2 до вищої +5. Утворення іонів металу вищої валентності відбувається за рахунок доокиснення нижчих оксидів.

Процес електрохімічного окиснення танталового електрода можна навести наступним ланцюжком перетворень: $Ta > TaO > TaO_2 > Ta_2O_5$. У нижчих оксидах на відміну від вищих, зв'язок М – О переважно іонний і вони існують в перехідному шарі у вигляді кристалічної фази. Можна припускати, що саме ці оксиди і є зародками майбутніх кристалів.

На отриманих кривих спостерігається зростання струму в діапазоні потенціалів від +0,05 до +0,45 В, що відповідає формуванню бар'єрної плівки на танталі, причому в електролітах 1 і 2 наступний підйом струму відповідає зростанню пористого оксиду і він значно вищий, ніж в розчинах 3 і 4. Таку поведінку системи можна пояснити тим, що швидкість розчинення активних центрів поверхні в цих електролітах переважає над швидкістю утворення АОП.

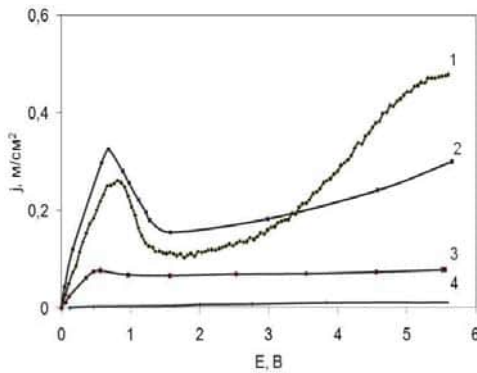


Рис. 1. Потенціодинамічні анодні поляризаційні залежності танталового електрода, які отримані в розчинах: 1 – 1М H_2SO_4 + 0,5М NaF; 2 – 1М H_2SO_4 + 0,5М NH_4F ; 3 – 1М H_2SO_4 + 0,5М HF; 4 – 1М H_2SO_4

Fig. 1. Potentiodynamic anodic polarization dependences of tantalum electrode, obtained in solutions: 1 – 1 M H_2SO_4 + 0.5 M NaF; 2 – 1 M H_2SO_4 + 0.5 M NH_4F ; 3 – 1 M H_2SO_4 + 0.5 M HF; 4 – 1 M H_2SO_4

При потенціалах більше 1В, який відповідає полішаровому зростанню ПОТ, в залежності від умов електролізу, можливо отримувати АОП аморфної і кристалічної структури.

Час від початку анодування до зростання струму, що протікає через систему $Ta - Ta_2O_5$ – електроліт, відповідає розриву АОП і розвитку кристалів. Такий період росту кристалів називають інкубаційним. При збільшенні напруги анодування час інкубаційного періоду скорочується, що вказує на більшу швидкість розвитку кристалічної фази.

За допомогою діаграм Бодє отримані імпедансні спектри кристалічних АОП на танталі. Залежності опору і ємності кристалічного оксиду танталу від напруги свідчать про те, що на поверхні танталу синтезований електропровідний оксид. Під дією сильного електричного поля зародки кристалічної фази розривають аморфний шар і поступово вся поверхня зразка покривається оксидом з кристалічною структурою.

Таким чином, проведені дослідження показали вплив природи електроліту на формування пористого кристалічного оксиду танталу. Використання активатора (фториду) дозволяє на початковій стадії анодування забезпечувати умови для формування оксиду з різною морфологією поверхні. Варіюючи режимом анодування на танталі можна синтезувати пористі АОП аморфної або кристалічної структури.

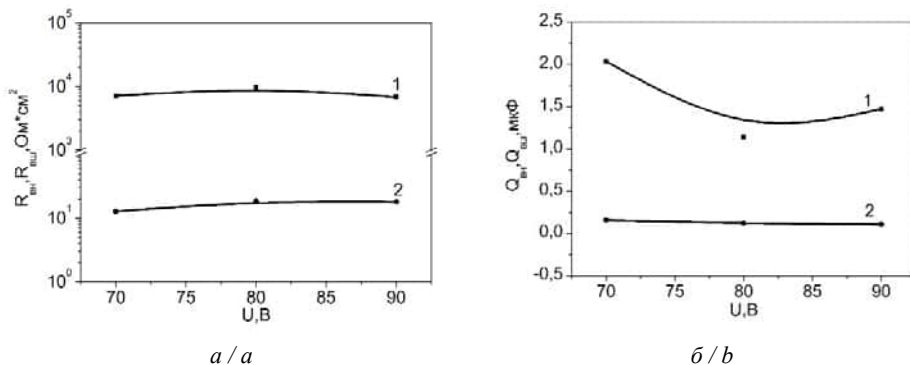


Рис. 2. Залежність опору та ємності пористого кристалічного оксиду танталу від напруги формування в розчині 1M H₂SO₄ + 0,5M NH₄F. *a* – внутрішній шар оксиду; *b* – зовнішній шар оксиду.

Fig. 2. The dependence of the resistance and capacity of the porous crystalline tantalum oxide on the formation stress in a solution of 1M H₂SO₄ + 0.5M NH₄F. *a* – inner layer of oxide; *b* – outer layer of oxide.

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200с.
2. Vermilyea D.A. Anodic oxide films // Advances in electrochemistry. Vol. 3. – N.Y.: Wiley Intersci., 1964. – P. 211–261.

Sergei Vodolazhchenko¹, Larisa Lyashok, Valery Homozov, Leonid Skatkov²

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POROUS CRYSTALLINE OXIDE OF TANTALUM

¹National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technical Electrochemistry, Kirpichova Str., 2, Kharkiv 61002, Ukraine, e-mail: sergiko113@gmail.com

²Technical Department, PCB "Argo", Ltd., 4/23 Shaul ha-Melekh Str., 84797 Beer Sheva, Israel

In this study, the mechanism defined electrochemical synthesis AOP crystal structure, shown that the formation of AOS on tantalum flows through the solid phase polysurface mechanism of the formation of the lower valence oxides, which are the nuclei of a crystalline phase. The choice of electrolyte components for electrochemical synthesis of crystalline porous tantalum on AOP. The method of electrochemical impedance spectroscopy to determine the equivalent circuit elements, which characterize the basic properties of the synthesized AOP.

Key words: tantalum, porous, oxide, morphology, anodizing, impedance, decoration.

УДК 544

Денис ГАНИЧ, Олександр БУКЕТ**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ДІОД: ПЕРЕВАГИ І ПРОБЛЕМИ**

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кафедра технології електрохімічних виробництв, просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: ganichdenis@gmail.com

На сьогоднішній день існує багато видів діодів, одними з таких є електрохімічні діоди, які можна розділити на два типи: концентраційні діоди й електролітичні випрямлячі. Концентраційний діод складається з двох платинових електродів, площа яких відрізняється на декілька порядків. Малий електрод виконано у вигляді тонкої дротинки, запресованої в діелектрик таким чином, щоб утворювалася невелика щілина для електроліту. Великий електрод має форму циліндричної пластинки або сітки. Обидва електроди занурені в розчин електроліту з оборотною редокс-системою, окисненої форми якої значно менша за концентрацію відновленої, наприклад: “йодид калію/йод” та “жовта/кров’яна сіль”. Йод і йодид калію розчинені в 60 % водному розчині спирту, де йод перебуває у вигляді іону I_3^- . При катодній поляризації малого електроду іон I_3^- відновлюється, а на протилежному електроді йодид окиснюється до I_3^- . Концентрація I_3^- біля поверхні електроду зменшується, а дифузія іонів з об’єму розчину ускладнена малими розміром щілини. Це спричиняє різке падіння струму внаслідок нестачі носіїв заряду. Зміна полярності малого електроду викликає окиснення йодиду, дифузія якого завдяки високій концентрації перебігає легше. До великого електроду дифузія будь-якого з компонентів розчину є достатньо швидкою як при анодній, так і при катодній поляризації.

Перевагою концентраційних діодів є малі нижні значення напруги, за яких відбувається їх відкриття. “Йод-йодидний” діод адекватно функціонує при напрузі більше 0,05 – 0,005 В, тоді як кращі напівпровідникових діоди вимагають мінімум 0,1 В. Робочу напругу діодів можна регулювати лише до виготовлення їх напівпровідникової основи. Для електрохімічного діода простим зниженням концентрації іонів I_3^- в 25 раз можна знизити робочу напругу з 0,10 В до 0,01 В [1].

Недоліком концентраційних діодів є обмеження максимальної робочої напруги, яка визначається шириною електрохімічного вікна застосованого розчинника й для водних розчинів не має перевищувати 0,9 В. Також робоча частота електрохімічного діода концентраційного типу є порядки нижчою, ніж у напівпровідникового близької потужності, внаслідок більшої інерційності носіїв заряду у розчині електроліту. Частота коректної роботи електрохімічного діода концентраційного типу не повинна перевищувати 1 Гц. Окрім цього, вхідний опір концентраційних діодів вище за напівпровідникові аналоги внаслідок більших розмірів й нижчої електропровідності. Також електрохімічні діоди дуже чутливі до впливу температури, зміна якої на 1 °С викликає симбатну зміну струму на 2–3 % внаслідок відносно високої енергії активації дифузії у водному розчині [1].

Таким чином, завдяки комплексу своїх переваг і недоліків концентраційні діоди використовують переважно для випрямлення слабких сигналів низьких та інфранизьких частот.

Електролітичні випрямлячі можуть бути також засновані на використанні електродів із металів, що здатні вкриватися оксидними плівками з напівпровідниковими властивостями. Такими металами є алюміній, тантал, вісмут, магній і титан. Діоди такого типу засновані на здатності названих металів пасивуватися, завдяки чому електроди на їх основі гірше пропускають анодний струм, ніж катодний. Технічного застосування набули лише алюміній і тантал. При цьому більш дослідженим є саме алюміній. У таких діодах як електроліти використовують амонійні або лужні солі деяких слабких кислот, а саме борати, тартрати, фосфати, оксалати, цитрати і карбонати. Недоліком даних електролітів є низька електропровідність. При цьому, навіть невелика кількість деяких сильних кислот і важких металів прискорює корозію і вихід з ладу алюмінієвих електродів. Танталові електроди відрізняються високою корозійною стійкістю, проте, вірогідно, мають свої недоліки, які не сприяли їх широкому вжитку. Як протиелектрод у пристроях даного типу можна застосовувати свинець, залізо або графіт [2].

Існує кілька теорій, які намагаються пояснити вентиляльний ефект в діодах пасиваційного типу. За першою теорією, це явище пов'язують з утворенням на поверхні алюмінію оксидної плівки з високим омичним опором при анодній поляризації електрода, опір якої знижується при катодній поляризації. За іншою теорією шар оксиду розглядають як діелектрик між алюмінієвою й рідкою (розчин електроліту) обкладинками плаского конденсатора, який заряджається й розряджається при інверсії напрямку протікання струму. Найбільш перспективною можна розглядати третю теорію, за якої алюмінієвий електрод у системі з розчином електроліту розглядається як ряд паралельно з'єднаних переривачів Венельта [3]. На користь цієї теорії свідчать наступні факти: 1) вид поверхні алюмінієвого електрода з тонким ізоляційним шаром оксиду алюмінію, яка вкрита точковим й подовжніми заглибинами, де алюміній кородує й паралельно спостерігається світіння, подібне до високовольтних плазмових розрядів; 2) відсутність суттєвих корозійних та ерозійних пошкоджень поверхні алюмінієвого електрода за межами названих заглибин вказує на локалізацію переносу зарядів саме у місцях пошкоджень, причому, цей перенос відбувається виключно при надзвичайно високих густинах струму; 3) як і в переривачі Венельта, який може використовуватися як випрямляч, пасиваційний діод може мати малу площу алюмінієвого електрода, оскільки чим менша площа струмопровідних локацій на поверхні, тим ефективніше він функціонує [3].

Особливістю алюмінієвих електролітичних випрямлячів є потреба в спеціальному електрохімічному формуванні електрода перед використанням. Після припинення роботи, наступному використанню електрода має передувати повторна підготовка. Перевагою таких діодів є простота конструкції та здатність випрямляти струм напругою 220 В частотою в сотні герц. Недоліком є висока мінімальна напруга відкривання більше 1,5 В. Тому використання даного типу діодів виправ-

дане лише здешевленням зарядних пристроїв акумуляторів завдяки відсутності дорогих напівпровідникових діодів високої потужності [2].

Стосовно танталу відомо лише про його здатність забезпечувати більшу потужність діода при тривалішому терміні експлуатації, порівняно з алюмінієм [4]. Тому доцільним виглядає дослідження інших вентильних металів (наприклад, титану, для якого подібних відомостей не знайдено) як основи діодів пасиваційного типу. Зважаючи на складність діаграми Пурбе для титану, порівняно з алюмінієм і танталом, можна сподіватися, що складні фазові перетворення у пасивних плівках титану, для якого існує кілька стабільних оксидів, метатитанова кислота і досить стійкий гідрид, сприятимуть одержанню цікавих і несподіваних результатів. Тим більше, що практичного застосування набув саме алюміній, діаграма Пурбе якого складніше за таку для танталу.

1. *Стрижевский И. В., Дмитриев В. И., Финкельштейн Э. Б.* Хемотроника. – Москва: Наука, 1974 – С. 54–59.
2. *Holler H. D., Schrodt J. P.* Theory and performance of rectifiers / Technologic Papers of the Bureau of Standards. – Washington: Government printing office, 1924. – No 265, Vol. 18. – P. 466–468.
3. *Электродитический выпрямитель // Энциклопедический словарь / Ф. А. Брокгауз, И. А. "фрон.* – Санкт-Петербург, 1904. – Т. 40. – С. 500–502.
4. Патент Республики Казахстан 22949 H02M 7/28 C25D 11/32. *Электрохимический выпрямитель тока / Н. С. Иванов; заявл. 02.06.2009; опубл. 15.09.2010, бюл. № 9.*

Denis Hanich, Oleksandr Buket

ELECTROCHEMICAL DIOD: ADVANTAGES AND PROBLEMS

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Department of Electrochemical Plants Technology, Peremohy Avenue, 37, 03056, Kyiv, Ukraine, e-mail: ganichdenis@gmail.com

Literary information on electrochemical diodes is considered. There were no significant scientific achievements since the twenties of the 20th century. Concentration diodes for straightening weak currents at low and infralow frequencies are exist. Known diodes are based on working electrode passivation processes. There is no sufficient explanation of the working principle of the latter. Such diodes with aluminum electrodes were used in rectifiers under the conditions of excessive cost and low cost of electricity. The literature contains information on the possibility of using tantalum in electrolytic rectifiers, the practical use of which is unknown. The use of titanium as an electrode of the electrolytic rectifier is unknown. From Pourbaix diagrams is concluded that the complexity of transformations in passive titanium films potentially provides the suitability of titanium as an electrode for an electrolytic diode and makes appropriate research relevant.

Keywords: electrochemistry, diod, passivation, titanium

УДК 541.135

Наталія ГЛОБА, Віталій СІРОШ, Святослав КИРИЛЛОВ**ЗАРЯД-РОЗРЯДНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ FeS_2 В СІЛЬ-СОЛЬВАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ***Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 38а, 03680 Київ, Україна, e-mail: gnl-n@ukr.net*

Дисульфід заліза (FeS_2) є одним з найбільш енергоємних катодних матеріалів для літєвих джерел струму. Питома ємність FeS_2 складає $894 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$ при розрядній напрузі близькій до 1,5 В. Але при циклуванні характеристики FeS_2 змінюються, що пов'язано з утворенням нових сполук у вигляді сульфідів літію загальної формули Li_2S_x з різною довжиною ланцюга (де x змінюється від 8 до 2) та сульфїду заліза FeS . В залежності від довжини ланцюга Li_2S_x їх здатність розчинятися в апротонних розчинниках змінюється. Це призводить до вимивання сірки із складу катодного матеріалу у разі утворення сполук з $x > 4$ і, відповідно, до зменшення питомої ємності. Другим фактором зменшення питомої ємності є утворення малорозчинного Li_2S , який спричиняє підвищення опору комірки. Вплив цих небажаних факторів може бути зменшено за рахунок вибору електролітних систем зі специфічними властивостями, що дозволяють з одного боку зменшити розчинність Li_2S_x , а з іншого – зменшити вплив небажаного збільшення опору за рахунок утворення Li_2S .

В роботі [1] наведено результати циклування піриту за кімнатних температур в електролітах тетраглім – сіль літію та показано, що питома ємність FeS_2 зростає в ряду: $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 < \text{LiCF}_3\text{SO}_3 < \text{LiBF}_4 < \text{LiPF}_6$, що пояснюються відповідним збільшенням опору твердоелектролітної плівки (ТЕП) на поверхні розділу електрод/електроліт. Але дані, за якими можна було б визначити залежність ємності FeS_2 від складу сіль-сольватних електролітів, наразі обмежені. В роботі проаналізовано вплив складу сіль-сольватних електролітів на циклування піриту в інтервалі температури (25–60) °С.

Для виготовлення розчинів електролітів використовували попередньо висушені при 120 °С у вакуумі такі солі літію, як: *bic*(трифторметан)сульфонїд літію $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, тетрафтороборат літію (LiBF_4), трифторметансульфонат літію (LiCF_3SO_3) (Aldrich) з чистотою 98–99% та перхлорат літію (LiClO_4) (Сінбіас) з чистотою 96%. Як апротонні розчинники були використані лінійні ефіри: диметилловий ефір діетиленгліколю (диглім, ДГ), диметилловий ефір тетраетиленгліколю (тетраглім, ТГ), диметилловий ефір поліетиленгліколю молекулярної маси 200 (ПЕГ) (Aldrich). Всі роботи, пов'язані з солями, розчинниками, виготовленням електролітів та комірок проводили в сухих боксах.

Гальваностатичні дослідження проведено на модулях УЗР-0,03-10 (Росія). Діапазон потенціалів електрохімічної стабільності визначено за вольтамперограмами в триелектродних комітках з платиновим робочим електродом та літєвими допоміжним і електродом порівняння. Питому електропровідність електролітів визначали за даними електродного імпедансу за частоти змінного струму $1 \div 200 \text{ кГц}$ в комітках з платиновими електродами.

Таблиця 1. Питома електропровідність розчинів складу лінійний ефір – сіль літію
Table 1. Specific conductivity of solutions based on linear ether – lithium salt

№ п/п	Склад електроліту (концентрація солі у мольних частках, м.ч.)	Питома електропровідність, мСм/см	
		25 °С	60 °С
1	ТГ – LiCF ₃ SO ₃ (0,4)	0,53	1,84
2	ТГ – LiClO ₄ (0,4)	0,77	3,35
3	ТГ – LiBF ₄ (0,4)	1,02	3,3
4	ТГ – LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (0,5)	1,22	4,8
5	ТГ – LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (0,18)	2,99	6,85
6	ДГ – LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (0,2)	7,52	14,83
7	ДГ – LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (0,44)	0,43	2,42
8	ПЕГ – LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (0,44)	0,42	2,25

Політерми питомої електропровідності та в'язкості розчинів солей літію у глімових розчинниках відповідають рівнянню Фогеля-Фульхера-Таммана. Величини питомої електропровідності досліджуваних розчинів в залежності від температури наведено в таблиці 1.

Термогравиметричні та потенціодинамічні дослідження показали, що сіль-сольватні електроліти мають більш високу термічну та електрохімічну стабільність порівняно з традиційними електролітами з відносно невисокою концентрацією солі.

Згідно з результатами, отриманими при гальваностатичному циклуванні природного піриту, було встановлено, що величина розрядної питомої ємності першого циклу визначається природою аніона солі літію та змінюється в ряду:



тобто в основному залежить від ступеня дисоціації солі, яка змінюється в такому ж порядку, і в меншій мірі від питомої електропровідності електроліту. При циклуванні стабільність питомої ємності є найбільшою в розчинах з LiN(CF₃SO₂)₂.

Було показано, що при 25°C питома ємність FeS₂ в низькоконцентрованих електролітах (№5 та №6) є значно вищою, ніж в аналогічних сіль-сольватних електролітах (№7 та №8), відповідно. Але в цих електролітах зменшення питомої ємності катодів при циклуванні є досить суттєвим. За температури 60°C питома ємність FeS₂ в сіль-сольватних електролітах значно підвищується та залишається відносно стабільною при циклуванні на відміну від низькоконцентрованих розчинів (рис. 1, а та 1,б).

Це підтверджує зроблене нами припущення про ефективність використання сіль-сольватних електролітів для підвищення циклувальних характеристик піриту.

1. Choi J.-W., Cheruvally G., Shin Y.-J. et al. Effect of various lithium salts in TEGDME based electrolyte for Li/pyrite battery // Solid State Phenomena. – 2007. – Vols. 124–126. – P. 971–974.

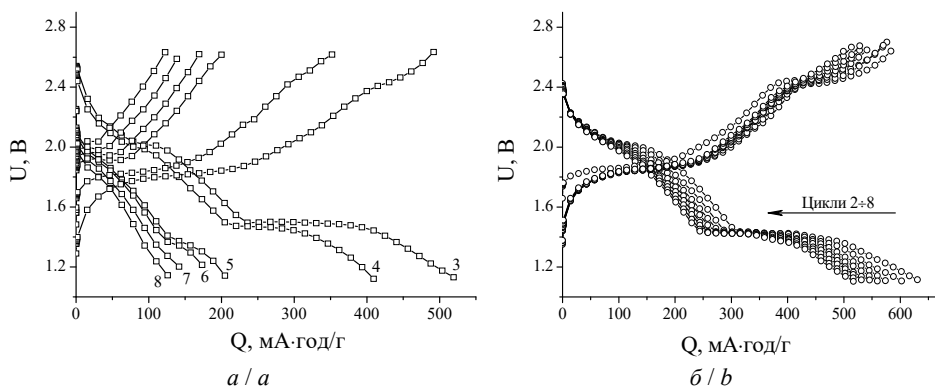


Рис. 1. Заряд-розрядні характеристики Li-FeS₂ комірок, отримані при циклуванні в електролітах: (а) №6 та (б) №7. Температура 60 °С, густина струму 0,2 мА/см², маса FeS₂ 2 мг/см²

Fig. 1. Charge-discharge characteristics of the Li-FeS₂ cells obtained during cycling in electrolytes: (a) №6, and (b) №7. Temperature 60 °С, current density 0.2 mA/cm², mass of FeS₂ 2 mg/cm²

Natalia Globa, Vitalii Sirosh, Sviatoslav Kirillov

CHARGE-DISCHARGE CHARACTERISTICS OF FeS₂ IN SALT-SOLVATE ELECTROLYTES

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine,
Academician Vernadsky Blvd., 38a, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: gnl-n@ukr.net*

Salt-solvate electrolytes are characterized by high thermal and electrochemical stability. It is found that the magnitude of the specific conductivity of salt-solvate solutions in linear ethers depends on the temperature and the nature of the anion of a lithium salt. During cycling FeS₂ in salt-solvate solutions, the specific capacity and its stability are determined by the composition of the electrolyte.

Key words: specific conductivity, FeS₂, anion, capacity, salt-solvate.

УДК 621.899(047.31)

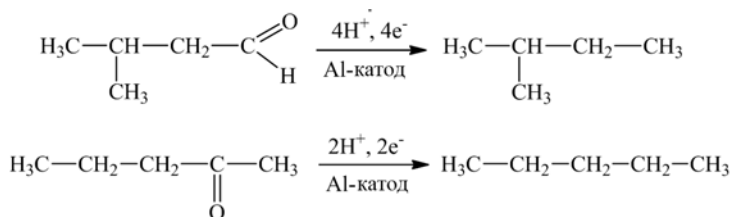
Олександр ДАВИДЕНКО¹, Володимир ЛЕДОВСЬКИХ²**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ СПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ***Національний авіаційний університет, кафедра хімії і хімічної технології,
просп. Комарова, 1, 03058 Київ, Україна, e-mail: dom237@ukr.net¹, uchneftexim@bigmir.net²*

Світове виробництво олив різного призначення сягає більше 42 млн. т щороку. В процесі застосування вони втрачають свої властивості і потребують заміни. Тому розробка методів регенерації спрацьованих олив належить до важливих задач промисловості.

Відома низка способів регенерації спрацьованих олив, основними з яких є вакуумна відгонка оливних фракцій, очищення адсорбентами різної природи та сульфатною кислотою. Однак більшість із цих методів супроводжуються утворенням нових токсичних та важко утилізованих відходів [1].

До найбільш шкідливих і корозійно-агресивних речовин деградації олив є оксигенвмісні продукти їх окиснення. Нами показано, що ці речовини, до яких належать карбонільні (альдегіди і кетони) і карбоксильні (органічні карбонові кислоти) сполуки можуть бути вилученими зі спрацьованих олив методом селективної екстракції лужним водним і водно-спиртовими розчинами.

Для запобігання утворення відходів і підвищення ступеня регенерації спрацьованих олив в роботі були вирішені задачі по електрохімічному перетворенню екстрагованих з них оксигеновмісних сполук назад у корисні вуглеводні базових олив. Зазвичай реакції катодного відновлення карбонільних сполук виконують на металах з високою перенапругою водню (Hg, Cd, Pb) [2]. Однак такі електродні матеріали належать до токсичних, а основними продуктами є суміші спиртів та гідродимерів. Полярizaційними дослідженнями нами показано можливість застосування для відновлення альдегідів і кетонів безпечних Al-катодів, які також характеризуються достатньо високою перенапругою водню. Крім того, нами було показано, що основним продуктом електролізу є суміш вуглеводнів [3]:



Найагресивнішими сполуками деградації олив є карбонові кислоти. Типовим електродним матеріалом для їх анодного декарбоксилювання кислот є платина, а основним продуктом – вуглеводень димерної структури (реакція Кольбе) [4]. Разом з цим застосування платини у промислових процесах є економічно не виправданим. Нами показано, що електродний процес перетворення карбонових кислот може бути задовільно виконаний на графітовому або шунгітовому аноді за робочих потенціалів 2,2–2,4 В (рис. 1). Продуктами електролізу водно-спиртових роз-

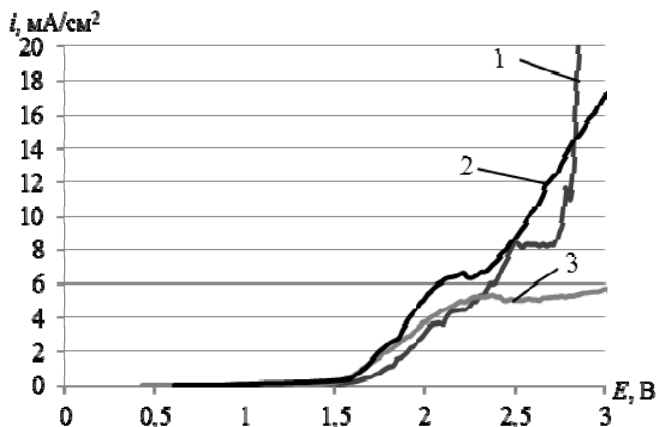
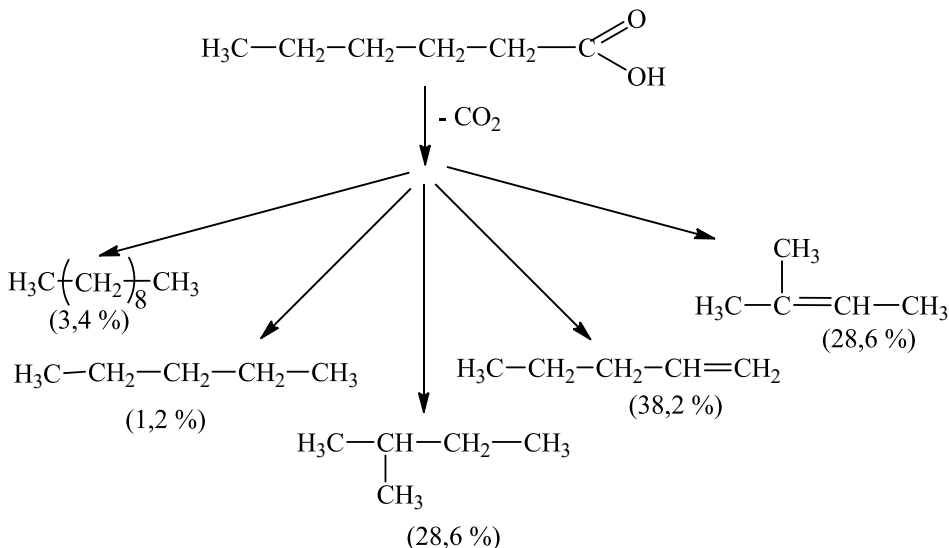


Рис. 1 Потенціостатичні поляризаційні криві різних анодів в нейтралізованому розчині гексанової кислоти 0,5 моль/дм³: 1 – платина; 2 – шунгіт; 3 – графіт.

Fig. 1 Potentiostatic polarization curves of various anodes in 0.5 mol/l hexanoic acid solution: 1 – platinum; 2 – shungite; 3 – graphite.

чинів є суміш вуглеводнів різної будови, що було визначено хроматографічним аналізом.

Нами запропонований механізм анодного окиснення карбонових кислот у водно-спиртовому розчині [5], який включає утворення вуглеводневого радикалу та його подальші перетворення у наступні продукти (в дужках наведений процентний склад суміші):



Таким чином, нами показано, що електроліз водно-спиртових екстрактів спрацьованих олиव з використанням графітових (шунгітових) анодів і Al-катодів дозволяє одночасно регенерувати суміші карбонільних і карбоксильних сполук деградації олив до відповідних вуглеводнів.

1. Yu M., Ma H., Wang Q. Research and Recycling Advancement of used Oil in China and All Over the World // *Procedia Environmental Sciences*. 2012. Vol. 16. P. 239–243. doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.033
2. Томилов А. П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. – Л.: Химия, 1968. – 592 с.
3. Ledovskykh V., Davydenko O., Rogova E. Cathode reduction of aliphatic aldehydes on cadmium electrode for regeneration of used motor oils // *Proceedings of the National Aviation University*. – 2014. – Vol. 60, Is. 3. – P. 93–97. doi: 10.18372/2306-1472.60.7574.
4. *Organic Electrochemistry* / H. Lund, O. Hammerich (Eds.). 4th ed.– New York: Marcel Dekker, 2001. – 1406 p.
5. Davydenko O. M., Ledovskykh V. M. Carboxylic acids electrooxidation on shungite electrode // *Proceedings of the National Aviation University*. – 2017. – Vol. 70, Issue 1. – P. 120–130. doi: 10.18372/2306-1472.70.11432

Oleksandr Davydenko¹, Volodymyr Ledovskykh²

ELECTROCHEMICAL REGENERATION OF USED OILS

*National Aviation University, Department of Chemistry and Chemical Technology,
Kosmonavta Komarova Aven., 1, 03058 Kyiv, Ukraine, e-mail: dom237@ukr.net*

Electrochemical method of regeneration of oxygen-containing products of degradation of wasted oils was researched. It reduces the quantity of waste products in technology of their regeneration, and allow to increase the issuance of valuable hydrocarbons in base oil. This method is based on water-alcohol extraction, cathodic regeneration of aldehydes and ketones on Al-electrode and anodic oxidation of carboxylic acids on graphite (shungit) electrode. It is shown - the mix of hydrocarbons are the products of electro conversion of carboxylic compounds, and they are formed by formation and transformation of hydrocarbon radical.

Key words: carboxylic acid electro-oxidation, electroreduction of aldehydes and ketones, regeneration, used oil.

УДК 621.35

Євгенія ЗАВЕРАЧ, Олег ЦЕХ**ЕЛЕКТРООСАДЖЕНІ НІКЕЛЬ-МІДНІ СПЛАВИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ
ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

*Хмельницький національний університет, кафедра хімії та хімічної інженерії,
бул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: evgzaverach@ukr.net*

В останні роки спостерігається значна хвиля інтересу до відновлювальних джерел енергії, і зокрема паливних елементів. Спирти, в особливості метанол і етанол, розглядаються як потенціальна заміна поширеному анодному паливу, водню, насамперед в зв'язку з простим продукуванням, накопиченням, зберіганням, доставкою до користувачів, до того ж прямі спиртові паливні елементи придатні для застосувань при обмеженнях по масі та об'єму, вони більш прості в експлуатації [1]. Основна проблема при розробці метанольних паливних елементів полягає у кінетичних утрудненнях процесу електроокиснення метанолу. У сфері органічного електросинтезу нікель є найбільш відомим анодним матеріалом альтернативним платиноїдам. Основною мотивацією для дослідження електроосаджених сплавів на основі нікелю є можливість прояву синергетичного ефекту при комбінуванні властивостей компонентів сплавів [2].

Нікель-мідні сплави на сталевій підкладці були отримані у цитратному електроліті наступного складу (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 160, 185; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 5–6; $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 70–80, рН 4–5. Умови осадження: густина струму j_k 1; 2 А/дм², температура електроліту 35–40°C. Елементний склад, структура та морфологія електроосаджених Ni-Cu сплавів були охарактеризовані за допомогою рентгенофлуоресцентного і рентгеноструктурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії (SEM). Окиснення метанолу у лужному середовищі (1 М NaOH) досліджувалось циклічною вольтамперометрією при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с.

Рентгенофлуоресцентний аналіз показав, що масова частка міді у осаджених сплавах не перевищувала 10,16%. На елементний склад Ni-Cu покриттів найбільший вплив мав рН електроліту, незначний – концентрація солі нікелю, а при варіюванні j_k за інших однакових умов склад покриттів зовсім не змінювався. Помітний вплив складу електроліту на елементний склад покриттів, а також і на вихід за струмом сплаву обумовлений зміною швидкості паралельних процесів осадження Ni та Cu у сплав і виділення H_2 [3].

Рентгенограми всіх отриманих Ni-Cu сплавів характеризувались однаковим розташуванням рефлексів та їх незначною інтенсивністю, що вказує на утворення твердих розчинів міді в нікелі. Оскільки при утворенні твердих розчинів виділяється енергія сплавоутворення, тому й чітко проявляються ефекти деполяризації [3]. Можливо припустити, що нікель виділяється у сплав з деполяризацією, а мідь – з надполяризацією.

Результати скануючої електронної мікроскопії свідчать про те, що морфологія Ni-Cu покриттів визначається в більшій мірі густиною струму і незначно концентрацією солі нікелю. Найбільш рівномірна поверхня з дрібними сферичними утвореннями та майже повною відсутністю пор спостерігалась для Ni-Cu сплавів,

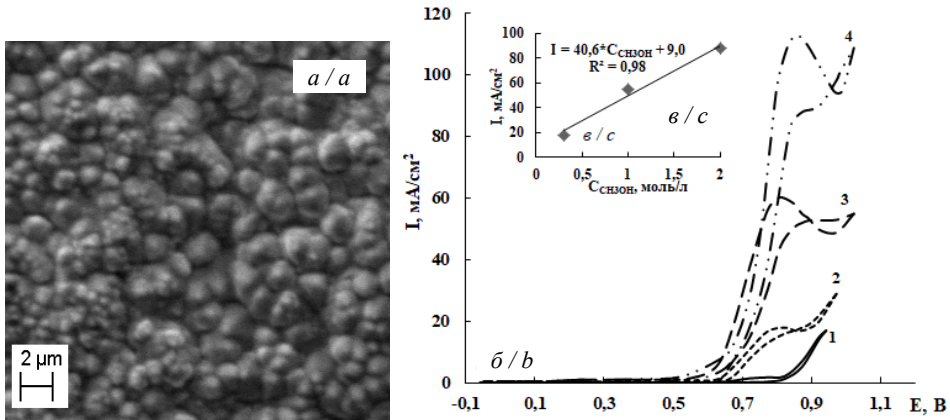


Рис. 1. SEM мікрофотографія поверхні Ni-Cu покриття (а), циклічні вольтамперограми (б) Ni-Cu сплавів у 1 М NaOH: 1 – без CH₃OH та з 2 – 0,3 М; 3 – 1 М; 4 – 2 М CH₃OH, залежність піку анодного струму від концентрації CH₃OH в розчині (в)

Fig. 1. SEM micrograph of the Ni-Cu coatings (a), cyclic voltammograms (b) of the Ni-Cu alloys in 1 M NaOH: 1 – in the absence CH₃OH and the presence 2 – 0,3 M; 3 – 1 M; 4 – 2 M CH₃OH, dependency of anodic peak current on the concentration of CH₃OH in solution (c)

осаджених при $j_k = 1 \text{ A/дм}^2$, $C_{\text{NiSO}_4} = 185 \text{ г/л}$, pH 4–4,2 (рис. 1, а). Ці ж сплави показали найвищі значення струму окиснення метанолу (рис. 1, б).

При анодній поляризації у 1М NaOH на поверхні Ni-Cu сплавів спочатку утворюються NiO та Ni(OH)₂ ($E = 0,052\text{--}0,122 \text{ В}$), що призводить до збагачення поверхні електродів міддю. При потенціалах 0,6–0,7 В Ni(OH)₂ окиснюється до гідроксосополуки вищої валентності NiOOH, а мідь – до Cu₂O, CuO, а надалі повністю до Cu(OH)₂ [4]. Внаслідок цього поверхня електродів представляє собою суміш NiOOH та Cu(OH)₂.

На Ni і Ni-Cu покриттях генерувались достатньо високі струми при наявності у розчині метанолу (рис. 1, б). На Ni-Cu сплавах спостерігались вищі струми анодного окиснення CH₃OH, ніж на чистих Ni покриттях. Так, при $C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ моль/л}$ величина піку анодного струму на чистому нікелі становила 18 mA/cm², а для Ni-Cu сплавів знаходилась у межах від 32 до 55 mA/cm². Це може бути обумовлено більш високою концентрацією каталітично активної β-фази NiOOH на поверхні Ni-Cu сплавів [4].

Як бачимо з кривих на рис. 1, б, анодний пік окиснення CH₃OH знаходився поблизу потенціалів 0,82–0,89 В, які є більш позитивними, ніж потенціали окиснення Ni(OH)₂ до NiOOH, 0,6–0,7 В. Це вказує на те, що можливо окиснення метанолу відбувається як з участю каталізатора-переносника сполук нікелю (III), так і безпосередньо при перебігу електрохімічної реакції на поверхні оксидів, що утворились на електродах при анодній поляризації.

Як бачимо з характеру вольтамперограм, а саме наявності значного піку при потенціалах поблизу 0,8 В, окиснення метанолу триває на початковій стадії катодного напівциклу. За анодний напівцикл не весь метанол піддається окисненню із-

за зменшення кількості місць для його адсорбції на поверхні сплавів внаслідок її заповнення продуктами анодних реакцій. Найбільш ймовірними продуктами окиснення CH_3OH у лужному середовищі є HCOO^- та CO_2 [5], хоча не можна повністю виключати і утворення CO , який здатний до значного блокування електродної поверхні. При зворотній розгортці потенціалу поява максимуму струму пов'язана саме з регенерацією активних місць для адсорбції CH_3OH внаслідок видалення адсорбованих продуктів анодних реакцій.

Струми піку окиснення CH_3OH на Ni і Ni-Cu покриттях були прямопропорційні його концентрації в розчині (рис. 1 в/с). Подібні залежності характерні для електрокаталітичних процесів, що відбуваються з дифузійним контролем [4].

Таким чином Ni-Cu сплави, електроосажені з цитратного електроліту, проявляють каталітичну активність у реакції окиснення CH_3OH у лужному середовищі, при цьому струми анодного окиснення, які спостерігались на цих сплавах вищі, ніж на Ni покриттях.

1. *M. Shao (ed.)*. *Electrocatalysis in Fuel Cells. A Non- and Low-Platinum Approach*. – Springer-Verlag London 2013. – 744 p.
2. *Ведь М.В., Сахненко М.Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей // Харків: НТУ «ХП», 2010. – 272 с.
3. *Гриликес С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия // Л.: Химия, 1990. – 288 с.
4. *Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F. et al.* Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33, Is. 16. – P. 4367–4376.
5. *Aal A. A., Hassan H.B.* Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 477, Is. 1–2. – P. 652 – 656.

Yevgeniia Zaverach, Oleg Tsech

ELECTRODEPOSITED NICKEL-COPPER ALLOYS AS CATALYSTS FOR METHANOL OXIDATION IN ALKALINE MEDIA

Khmelnytskyi National University, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Instytutska str, 11, 29016 Khmelnytskyi, Ukraine, e-mail: evgzaverach@ukr.net

One of barrier to wide-spread usage of the direct methanol fuel cells is the slow kinetics of methanol oxidation on the fuel cell's anode. Nickel and nickel alloys are the most investigated Pt-alternative anode catalysts for methanol oxidation due its surface oxidation properties. The nickel-copper alloys were electrodeposited from a citrate electrolyte. The chemical composition, structure and surface morphologies of Ni-Cu coatings were characterized by X-Ray Fluorescence Analysis (XRF), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM).

The electro-oxidation of methanol on pure Ni and Ni-Cu alloys starts at about 0,65–0,7 V when the electrode surface is covered with formed NiOOH species and then the current density reaches its maximum values at about 0,82–0,89 V in anodic direction. The anodic current of methanol oxidation was proportional bulk concentration of methanol. The nickel-copper alloys show higher catalytic activity than pure Ni coatings towards the electrochemical oxidation of methanol.

Key words: fuel cell, nickel-copper alloys, electrodeposition, citrate electrolyte, catalyst, methanol oxidation.

УДК 621.35

***Ганна КАРАКУРКЧІ, Микола САХНЕНКО, Марина ВЕДЬ,
Андрій ГОРОХІВСЬКИЙ***

ОСОБЛИВОСТІ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ОБРОБКИ СИЛУМІНІВ У ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
кафедра фізичної хімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: anyutikukr@gmail.com*

Силуміни, як конструкційні матеріали, одночасно з такими позитивними показниками, як низькі щільність і коефіцієнт тертя, високі міцність, теплопровідність, зносо- та корозійна стійкість, через вміст значної кількості легувальних компонентів та інтерметалічних сполук, евтектик і первинних виділень кремнію є гетерогенними сплавами. Для підвищення експлуатаційних властивостей силумінів доцільно проводити їх поверхневу модифікацію шляхом нанесення функціональних покриттів різного призначення.

Один із найефективніших шляхів полягає у формуванні керамікоподібних покриттів методом плазово-електролітичного оксидування (ПЕО). У високоенергетичних режимах ПЕО за рахунок реалізації електрохімічних та термохімічних реакцій відбувається формування високорозвиненої матриці оксиду алюмінію, до складу якої можуть бути інкорпоровані катіони або переплави компонентів електроліту. Перевагами даного способу поверхневої модифікації є простота технологічного обладнання, нетоксичність робочих розчинів, відсутність складної попередньої підготовки поверхні, можливість ефективної обробки складно-профільованих та великогабаритних виробів.

В той же час оксидування силумінів має певні особливості порівняно з оксидуванням інших сплавів алюмінію. ПЕО силумінів доцільно проводити в комплексних електролітах, оскільки наявність легувальних елементів вимагає гомогенізації поверхні в процесі обробки для формування суцільного оксидного покриття та забезпечення його високої адгезії із основним металом. Електроліти цього типу вирізняються високою стабільністю та зручністю коригування в процесі експлуатації і водночас дозволяють формувати керамікоподібні покриття, доповані різними компонентами. До складу поверхневих оксидних шарів можуть бути введені сполуки перехідних, благородних, рідкісних і розсіяних елементів, деякі неметали, природа яких впливає на фізико-механічні властивості сформованих оксидних шарів [1], тому введення до складу оксидних покриттів каталітично активних компонентів дозволить використовувати одержані матеріали в ролі каталізаторів у системах очищення рідких і газоподібних середовищ.

Для досліджень використовували зразки силуміну АК12М2МгН. Плазово-електролітичні покриття формували на лабораторному стенді, що включав джерело струму, електролітичну комірку із охолодженням та перемішуванням електроліту, електроди та прилади контролю робочих параметрів процесу. Склад електролітів та режими ПЕО формування покриттів наведено у табл. 1, час оксидування складав 30 хв. Підготовка поверхні зразків включала етапи механічної обробки, знежир-

рення та промивання водою. Морфологію поверхні сформованих оксидних покриттів досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Топографію поверхні вивчали на атомно-силовому мікроскопі HT-206. Хімічний склад поверхневих оксидних шарів визначали з використанням енерго-дисперсійного спектрометра Oxford INCA Energy 350 з інтегрованим програмним середовищем SmartSEM.

Встановлено, що під час ПЕО-обробки силумінів хронограми напруги процесу оксидування мають класичний вигляд із розділенням на доіскрову, іскрову, мікродугову та дугову області. В той же час, основні технологічні параметри ПЕО залежать від складу використаного електроліту. Оксидуванням у лужних електролітах №1 та №2 сплаву АК12М2МгН одержано рівномірні покритви оксидами складу $Al_2O_3 \cdot CoO_x$ та $Al_2O_3 \cdot MnO_y$. Послідовним оксидуванням в електролітах №1 та №2 можна одержати змішаний покритв $Al_2O_3 \cdot CoO_x, MnO_y$. При інкорпорації металів-допантів до матриці Al_2O_3 морфологія поверхні змішаних оксидних покриттів суттєво змінюється (рис. 1).

Таблиця 1. Склад електролітів та режими ПЕО-обробки
Table 1. Composition of electrolytes and PEO-treatment modes

№ електроліту	Допуючий компонент	Склад електроліту	Концентрація компонентів, моль/дм ³	Температура електроліту, °С	Густина струму, А/дм ²	Напруга, В
№1	Co	CoSO ₄	0.1	20...25	3...5	160..180
		K ₄ P ₂ O ₇	0.4			
№2	Mn	KMnO ₄	0.005		15..25	220..240
		KOH	0.05			

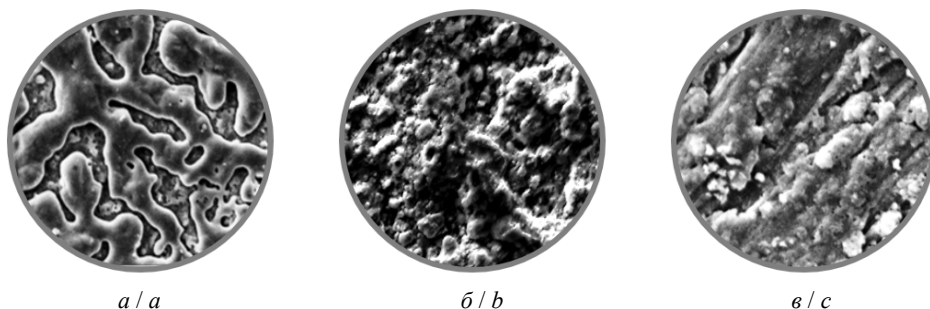


Рис. 1. Морфологія поверхні ПЕО-покриттів на АК12М2МгН: $Al_2O_3 \cdot CoO_x$ (а), $Al_2O_3 \cdot MnO_y$ (б) та $Al_2O_3 \cdot CoO_x, MnO_y$ (в)

Fig. 1. Morphology of PEO-coatings on АК12М2МгН: $Al_2O_3 \cdot CoO_x$ (a), $Al_2O_3 \cdot MnO_y$ (b) and $Al_2O_3 \cdot CoO_x, MnO_y$ (c)

Включення оксидів кобальту до складу покритву зумовлює формування сферичних острівкових структур синьо-фіолетового кольору. В процесі ПЕО-обробки такі мозаїчні структури рівномірно вкривають всю поверхню зразка (рис. 1, а). ПЕО силуміну у манганвмісному лужному електроліті забезпечує формування мікроглобулярного оксидного шару зі значною кількістю конгломератів, утворених

дрібними сфероїдами (рис. 1, б). Двохстадійне окисдування з формуванням змішаного шару оксидів кобальту та мангану дозволяє одержати дрібнодисперсний поруватий покрив. Керамікоподібні оксидні шари є рівномірними та мають розвинену поверхню. Вміст допантив (кобальту та мангану) становить до 23...36 ат. %, а вміст силіцію не перевищує 3.0 ат. %.

Синтезовані оксидні покриття за результатами тестування у модельних реакціях окиснення СО і бензолу характеризуються високою каталітичною активністю і не поступаються матеріалам із вмістом коштовних металів [2].

Апробацію можливості використання розробленої технології для плазмово-електролітичної обробки поршнів ДВЗ здійснювали шляхом ПЕО поршня двигуна КамАЗ-740 з формуванням оксидних покриттів на кришці. Використання керамікоподібних покриттів поршня ДВЗ приводить до зниження температури запалювання паливної суміші, зокрема за рахунок вищих теплоізоляційних властивостей оксидного шару порівняно з поршнем стандартної комплектації з необробленою поверхнею. Завдяки особливостям процесів каталітичного горіння палива у пристінкових зонах камери згорання ДВЗ скорочується фаза некерованого горіння палива і час його згорання. Встановлено, що найвищі показники паливної економічності притаманні системі $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$, тоді як емісія токсичних газових викидів зменшується при використанні поршня із покривом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$. Запропоновані системи можуть знайти застосування в технологіях внутрішньоциліндрового каталізу з метою зниження токсичності газових викидів ДВЗ та підвищення їх паливної економічності [3].

1. *Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi, A.V.* Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. In *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*. – Springer International Publishing AG, 2017. – P. 159–184.
2. *Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V. et al.* Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety // *Func. Mater.* – 2017. – Vol. 24, No. 2. – P. 303–310.
3. *Parsadanov I.V., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. et al.* Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines // *Vopr. Khimii i Khim. Tekhnol.* – 2017. – No. 6. – P. 75–81.

Ann Karakurkchi, Mykola Sakhnenko, Maryna Ved', Andrii Horokhivskyi

PECULIARITIES OF PLASMA-ELECTROLYTIC TREATMENT OF SILUMINS IN ALKALINE ELECTROLYTES

*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»,
Department of Physical Chemistry,*

Kyrypchova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: anyutikukr@gmail.com

The features of silumin AK12M2MgN plasma-electrolytic treatment in alkaline electrolytes were studied. Using PEO allows homogenize the surface layer, reduce the content of alloying components and create conditions for the formation of uniform oxide coatings and incorporation of dopants. It is shown that PEO silumin in alkaline solutions of electrolytes with additives of salts cobalt and / or manganese allows to obtain ceramic-like coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$. It is defined the technological parameters of PEO-treatment of silumin to form oxide coatings with a high content of dopants. The morphology and composition of oxide coatings depend of the electrolyte type. The proposed systems can find application in the technologies of intra-cylinder catalysis to reduce the toxicity of gas emissions of engines and increase their fuel efficiency.

Key words: plasma-electrolytic oxidizing, silumin, AK12M2MgN, oxide coating, surface morphology, catalytic activity

УДК 54.057:544.653:621.13:661.13

Vadym KOVALENKO, Valerii KOTOK, Aleksei SYKCHIN, Boris ANANCHENKO, Andrei BURKOV, Stefano DEABATE, Mehdi AHMAD, Francois HENN, Jean-Louis BANTIGNIES, Nikolai NIKOLENKO

STUDY OF PARAMETERS WHICH DEFINITE THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NICKEL HYDROXIDES FOR A HYBRID SUPERCAPACITORS

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Analytical Chemistry and Chemical Technology of Food Additives and Cosmetics, 8, Gagarin Ave, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: vadimchem@gmail.com*

²*Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Processes, Apparatus and General Chemical Technology, 8, Gagarin Ave, 49005 Dnipro, Ukraine*

³*Vyatka State University, Department of Technologies of Inorganic Substances and Electrochemical Manufacturing, 36, Moskovskaya str., 610000 Kirov, Russian Federation*

⁴*Université de Montpellier, Université de Montpellier, Equipe Nanomatériaux et Spectroscopie, Laboratoire Charles Coulomb, UMR CNRS 5221, 163 rue Auguste Broussonnet - 34090 Montpellier, France*

⁵*Université de Montpellier, Institut Européen des Membranes, UMR CNRS-ENSCM-UM 5635, , Place Eugène Bataillon - 34095 Montpellier, France*

Supercapacitors are modern electrochemical power sources and are widely used as power sources for electrical motors, starter batteries for internal combustion engines, uninterrupted power supply units for computers and other devices. Hybrid supercapacitors are perspective. As a result of high charge-discharge rate, the electrochemical process occurs on a surface and thin surface layer of the Faradaic active electrode material. This leads to special requirements for Faradic electrode active materials [1]. Nickel hydroxide are used as active substance of the hybrid supercapacitors. However, the complex requirements for Ni(OH)₂ for use in supercapacitors have not been studied.

The aim of this work was to define the parameters of nickel hydroxide, at which it demonstrates high specific capacity in supercapacitor regime. Objectives: a) to synthesize the nickel hydroxide by various methods, to prepare samples with different characteristics; b) to study structural, surface and electrochemical properties of prepared samples; c) to carry out a comparative analysis of samples' properties and determine parameters of highly active nickel hydroxide for supercapacitor applications. For investigation Ni(OH)₂ samples were prepared by various methods: decomposition [2] – slow decomposition of tetraamminnickel (**Decomp**), homogeneous precipitation – with thermal hydrolysis of urea (**0C**), electrochemical synthesis using slit diaphragm electrolyzer [3] under various current densities (**S-0,2-8** and **S-0,2-15,7**), with diaphragm or membrane (**S-0,2-12M**), carbonate activation (**S-0,2-12CO3**), immediate ultrasound post-treatment (**S-0,2-12US**), high temperature two step synthesis with hot and cold hydrolysis [4] (**High Temperature 2 Step Hot Hydrolysis and High Temperature 2 Step Cold Hydrolysis**), and an industrial sample, prepared by chemical route (**Bohe-**

mia). Structural properties of the samples were studied by X-ray phase analysis, specific surface area – BET method by nitrogen adsorption, electrochemical characteristics – galvanostatic charge-discharge cycling in the supercapacitor mode. Specific capacities of sample are shown in Fig. 1.

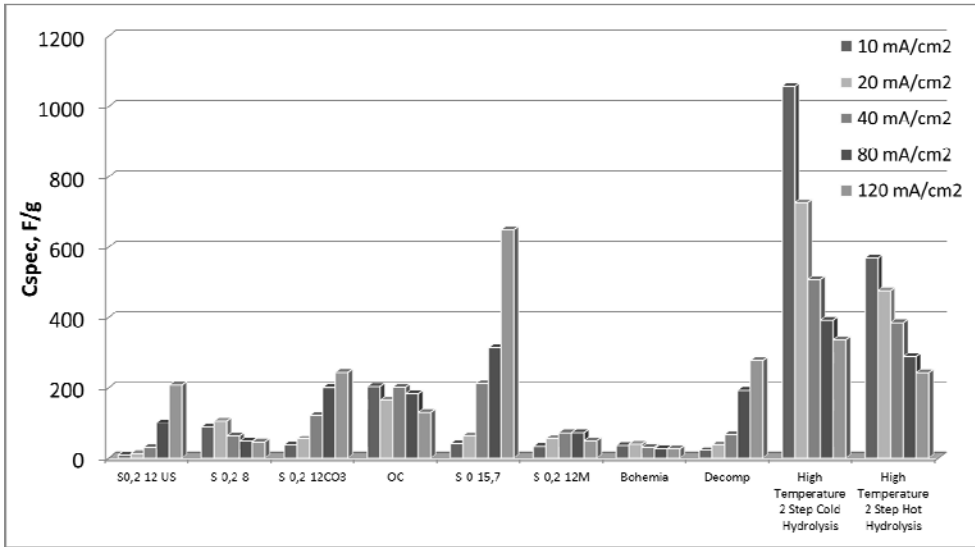


Fig. 1. Specific capacity of nickel hydroxide samples, synthesized by different methods, F/g

Рис. 1. Питома ємність зразків гідроксиду нікелю, синтезованих різними методами, Ф/г

It has been demonstrated that high specific capacity is the most affected by α (or layered $\alpha+\beta$) structure, optimal (average or low) crystallinity, introduction of activating additive and the ability of particle agglomerates to undergo breakdown into smaller particles during charge-discharge. Specific surface area has little influence on specific capacity. The sample prepared in slit diaphragm electrolyzer at 15.7 A/dm² has a layered type of crystal structure, and the ability of particle agglomerates to undergo breakdown into smaller particles during charge-discharge, and showed the high specific capacity of 650 F/g. Samples, obtained by high temperature two step synthesis, have been shown principal difference behavior. During this synthesis nano-sized particles have been obtained. Under hot hydrolysis pseudosingle hexagonal particles with fractal geometry and high crystallinity have been formed. With cold hydrolysis sample crystallinity is lower. In accordance with the previously revealed pattern, specific capacity of cold hydrolysis sample is higher than hot hydrolysis sample one. But for both samples decreasing of specific capacity under current density increasing is characterized. This is explained by the impossibility of particle destruction. It should be noted that the sample obtained by high temperature two step synthesis with cold hydrolysis showed the highest specific capacity of 1070 F/g. Also, a high capacitance showed a sample obtained by high temperature two step synthesis during hot hydrolysis, despite the extra high crystallinity. At the same time, on a CV curve this highly crystalline β -Ni(OH)₂ showed the behavior

of α -hydroxide. Therefore, the nanodimension of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles is also a factor determining high electrochemical activity.

1. *Simon P., Gogotsi Y.* Materials for electrochemical capacitors. – Nature Materials. – 2008. Vol. 7, Is. 11. – P. 845–854.
2. *Kovalenko V.L., Kotok V.A., Bolotin A.V.* Method Development for Synthesis of Nickel Hydroxide with High Crystallinity. Providing the Study of the Characteristics of the Obtained Substance for Using with Accumulators and Supercapacitors // Collection of research papers of National mining university. – 2015. – Vol. 48. – P. 202–208.
3. *Kovalenko V.L., Kotok V.A., Malishev V.V.* Electrochemical obtaining of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ from sulphate solution by flowing slit diafragma electrolyzer // RSE-SEE, 1st regional symposium on electrochemistry of South-East Europe. Book of abstracts. – 2008. – P. 201–203.
4. *Kovalenko V. L., Kotok V. A. et. al.* Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications // J. Solid State Electrochem. – 2017. – Vol. 21, Is. 3. – P. 683–691.

Вадим Коваленко, Валерій Коток, Олексій Сикчін, Борис Ананченко, Андрій Бурков, Стефано Деабате, Мехді Ахмад, Франсуа Хенн, Жан-Луї Бентіньє, Микола Ніколенко

ВИВЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ, ЯКІ ВИЗНАЧАЮТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОКСИДІВ НІКЕЛЮ ДЛЯ ГІБРИДНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

¹*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів, просп. Гагаріна 8, 49005 Дніпро, Україна; e-mail: vadimchem@gmail.com*

²*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Кафедра процесів, апаратів та загальної хімічної технології, просп. Гагаріна 8, 49005 Дніпро, Україна*

³*Вятський державний університет, кафедра технологій неорганічних речовин та електрохімічних виробництв, вул. Московська, 36, 610000 Кіров, РФ*

⁴*Université de Montpellier, Université de Montpellier, Equipe Nanomatériaux et Spectroscopie, Laboratoire Charles Coulomb, UMR CNRS 5221, 163 rue Auguste Broussonnet - 34090 Montpellier, France*

⁵*Université de Montpellier, Institut Européen des Membranes, UMR CNRS-ENSCM-UM 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France*

Вивчено структурні, поверхневі та електрохімічні властивості зразків гідроксиду нікелю, отриманих методами декомпозиції, гомогенного осадження, електрохімічного синтезу в щільному діафрагмовому електролізері при різних умовах, високотемпературного двохступенового синтезу та промислового зразка. Показано, що найбільший вплив на питому ємність в суперконденсаторному режимі мають тип кристалічної решітки, кристалічність та здатність до розпаду агрегатів під час заряду-розряду; питома поверхня впливає слабо. Показано сильний позитивний вплив нанорозмірності частинок гідроксиду нікелю на електрохімічні властивості. Максимально отримана ємність складає 1057 Ф/г

Ключові слова: гідроксид нікелю, питома ємність, суперконденсатор, кристалічність, розпад агрегатів частинок, нанорозмірність.

УДК 544.52:621.352

**Геннадій КОЛБАСОВ¹, Ігор РУСЕЦЬКИЙ¹, Іван СЛОБОДЯНЮК¹,
Лариса ЩЕРБАКОВА², Михайло ДАНИЛОВ¹, Віталій СМІЛИК¹,
Юрій СОЛОНІН²**

МОДИФІКОВАНІ ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ ГРАФЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ «СОНЯЧНОГО» ВОДНЮ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
03142 Київ, пр. Палладіна 32/34, Україна, e-mail: rusetskii@ionc.kyiv.ua

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142
м. Київ, вул. Кржижановського 3, Україна, e-mail: larisa_c@ukr.net

Досліджена ефективність фотоелектрохімічної (ФЕХ) комірки для отримання та акумулювання «сонячного» водню [1], у якій як фотоанод використовували модифіковані графеновими матеріалами (оксид графена (ОГ) або відновленим оксидом графена (ВОГ)) сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ (CdSe та інш.) з невеликою шириною забороненої зони, які добре поглинають видиме світло, а у якості катоду – водень сорбуючі сплави або композитні сполуки на основі графенових матеріалів.

Водну дисперсію відновленого оксиду графена одержували електрохімічним методом з окисненого графена, отриманого електрохімічним окисненням багатошарових вуглецевих нанотрубок (БШВНТ) або модифікованим методом Хаммерса з подальшим відновленням хімічним методом [2]. ОГ і ВОГ були ідентифіковані методами електронної мікроскопії (рис. 1), комбінаційного розсіювання світла (рис. 2), ІК спектроскопії, РФС та рентгенофазового аналізу.

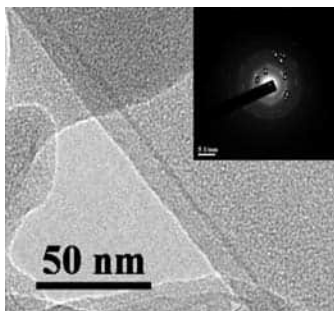


Рис. 1. Електронна мікрофотографія зразка ВОГ, отриманого електрохімічним методом. Зверху – дифракційне зображення для цього зразка.

Fig. 1. Electron micrograph of samples of RGO obtained by an electrochemical method. At the top – diffraction pattern of this sample.

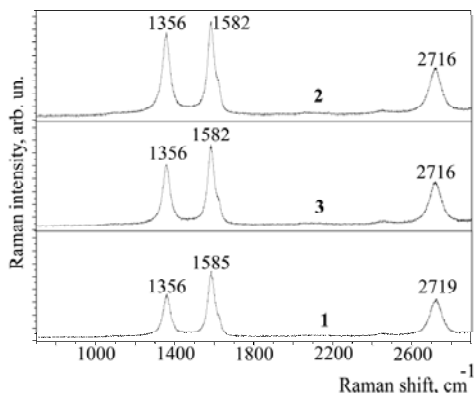


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання при довжині хвилі збудження 488 нм та потужності лазера 1 мВт для початкових БШВНТ (1), ОГ (2) та ВОГ (3).

Fig. 2. Raman spectra at excitation wavelength of 488 nm and a laser power of 1 mW for the initial MWCNT (1), GO (2) and RGO (3).

Воденьсорбуючий сплав отримували методом газового розпилю розплаву в інертній атмосфері. Використовували фракцію порошоків 150-300 мкм, яку піддавали подальшому помелу до 50 мкм. Катод (К) мав склад - суміш сплавів (0.08 г) $(\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5} + \text{LaNi}_{3.5}\text{Al}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}) + \text{Cu}_{\text{пор}}$ (співвідношення 1:3). Розрядна ємність електроду $175 \div 258$ мА·год/г.

Напівпровідникові гетероструктури TiO_2 -CdSe були отримані шляхом багатошарового механічного нанесення на Ti -підкладку площею ~ 3 см² із спеціально сформованим шаром нанотрубок TiO_2 водної суспензії здрібнених порошоків CdSe та CdCl_2 з додаванням поліетиленгліколю (A1-A3) та відновленого оксиду графену (A4). Для підвищення ефективності фотоперетворення поверхня напівпровідників піддавалася травленню в розчині 0.5 М CrO_3 . Товщина плівки становила $0,3 \div 3$ мкм. Отримані напівпровідникові сполуки стійкі в окисно-відновній системі $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$, що використовується у якості робочого електроліту.

Встановлено, що отримані гетероструктури на основі напівпровідникових плівок CdSe мають покращені навантажувальні характеристики та більший фото потенціал у точці максимальної віддачі потужності у фотоелектрохімічній комірниці. Однією з причин покращення характеристик композитної структури NT- TiO_2 / CdSe / ОГ є поліпшення поділу електронно-діркових пар в області просторового заряду (ОПЗ) модифікованого CdSe, яка має контакт з електролітом, оскільки графенові структури можуть бути акцепторами електронів [3] і сприяють збільшенню негативного заряду поверхні напівпровідника в контакті CdSe / ОГ і, як наслідок, збільшенню електричного поля в ОПЗ. В результаті зменшуються втрати фотогенерованих носіїв заряду на рекомбінацію в ОПЗ [4], крім того, частинки ОГ можуть нейтралізувати активні поверхневі центри рекомбінації, аналогічно дії квантових точок металів і напівпровідників на поверхні GaAs і InP електродів [5].

Отримані композитні фотоанооди NT- TiO_2 / CdSe / ОГ забезпечували виділення водню на платині, а також на катодних матеріалах, перспективних для вивчення в фотоелектрохімічних комірках (відновленому оксиді графена, модифікованому наночастинками Pt, і багатошарових вуглецевих нанотрубках). Встановлено, що отримані фотоанооди забезпечують електрохімічне акумулювання водню на катоді. Результати дослідження роботи ФЕХ комірки з різними парами анод-катод наведені в таблиці 1.

Встановлено, що введення в структуру напівпровідникової плівки CdSe оксиду графену сприяє поглинанню світла і призводить до поліпшення їх характеристик на 25–30%. Показана сумісність катода на основі композитних водень сорбуючих інтерметалідних сплавів $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5} + \text{LaNi}_{3.5}\text{Al}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}$ з струмопровідними добавками, в парі з CdSe фотоанодом. Встановлено, що завдяки високим кінетичним характеристикам матеріалів катодів, їх заряд при струмах ≤ 5 мА / см² відбувається при потенціалах на 25–30 мВ негативніше, ніж рівноважний потенціал утворення сплаву гідриду. Знайдено, що 95–98% струму, що генерується під дією сонячного світла на анодах, витрачається на утворення та акумулювання водню катодами.

1. Русецкий И.А., Слободянюк И.А., Колбасов Г.Я. и др. Фотоэлектрохимическая система для получения и аккумуляции водорода под действием солнечного света // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 155–157.

Таблиця 1. Характеристики ФЕХ комірки

Table 1. Characteristics of the PEC cell

Електроди		Характеристики ФЕХ комірки						Потужність світла**, мВт/см ²
		Відношення S _{ан} /S _к	Фотострум*, мА	Густина струму, мА/см ²		Потенціал, В		
анод	катод			анод	катод	анод	катод	
A1	К	2.7	4.20	1.40	4.2	-1.06	-1.03	79.2
A2			3.70	1.23	3.7	-1.07	-1.04	76.0
A3			3.00	1.00	3.0	-1.08	-1.05	77.2
A4			5.00	1.67	5.0	-1.11	-1.07	75.8

* – максимальне значення струму.

** – інтенсивність сонячного потоку, яка відповідає максимальному значенню фототока.

2. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., et al. Production of cathode material for oxygen electrodes by anodic oxidization of multiwall carbon nanotubes. // Eur. Chem. Bull. –2016. – Vol. 5, No 11. – P. 477–482.
3. Williams G., Seger B., Kamat P.V. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide // ACS Nano. – 2008. –Vol. 2, No 7. – P. 1487–1491.
4. Pleskov Yu.V., Gurevich Yu.Ya. Semiconductor Photoelectrochemistry. – New York and London: Consultants Bureau, 1986.
5. Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. Photoelectrochemical processes on nanostructured gallium arsenide in contact with electrolyte // Photoelectronics. Inter-universities scientific articles / Odessa I.I. Mechnikov National University Ministry of education and science of Ukraine; Ed. Smyntyna V.A., Kutalova M.I., Mak V.T. et al. – Odessa: "Astroprint", 2008. – No 17. –P. 132–135.

Gennadiy Kolbasov¹, Igor Rusetskiy¹, Ivan Slobodyanyuk¹, Larisa Shcherbakova²,
Michail Danilov¹, Vitaliy Smilyk¹, Yuriy Solonin²

MODIFIED ELECTRODES BASED ON GRAPHENE MATERIALS FOR "SOLAR" HYDROGEN

¹Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS,
Palladina Ave., 32–34, 03680 Kyiv, Ukraine

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the Ukrainian NAS,
Krzhizhanovsky Str., 3, 03680 Kyiv, Ukraine

Have been formed photoanodes based on the films CdSe and NT-TiO₂ / CdSe by the electrochemical and painting methods. It is shown that the introduction of graphene oxide into the structure of the semiconductor CdSe film leads to an improvement in their characteristics by 25-30%. It is shown compatibility of the cathode based on composite of hydrogen-sorbing intermetallic alloys LaNi_{4.5}Mn_{0.5} + LaNi_{3.5}Al_{0.7}Mn_{0.8}, with current-conducting additives, in pair with the CdSe photoanode. It was found that 95 - 98% of the current generated under the influence of sunlight at the anodes is expended on the formation and accumulation of hydrogen by cathodes.

Key words: CdSe films, photoanodes, graphene oxide and reduced graphene oxide.

УДК 542.87:543.552.054

***Геннадій КОЛБАСОВ¹, Віра ВОРОБЕЦЬ¹, Світлана ОБЛОВАТНА¹,
Сергій КАРПЕНКО², Наталія СМІРНОВА², Оксана ЛІННІК²***

**ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО
МУЛЬТИСЕНСОРА СЕЛЕНУ ТА КИСНЮ**

*¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

*² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ-164, Україна*

Забруднення навколишнього середовища, що супроводжується зміною складу біосфери та генофонду живих організмів, призводить до необхідності удосконалення еколого-аналітичного моніторингу токсичних речовин у довкіллі, продуктах харчування, продовольчій сировині. До таких токсикантів належать селен і його сполуки, які, потрапляючи в організм, викликають легкі або серйозні отруєння (в залежності від концентрації). Разом з тим, селен є одним з життєво важливих мікроелементів, що виконує роль могутнього антиоксиданту. Дефіцитом селену обумовлено близько 20 патологій і 50 захворювань [1,2]. Головна особливість селену полягає в існуванні вузького діапазону між корисним і токсичним його вмістом, що призводить до необхідності розробки сенсорних пристроїв для швидкого визначення його концентрації з використанням методик з підвищеною чутливістю і точністю. Цим вимогам відповідає метод інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ), оскільки має незаперечні переваги порівняно з іншими методами: високу чутливість, селективність, швидкість відгуку на зміну складу речовини, що аналізується, зручність в автоматизації. Електроди для методу ІВАМ, зазвичай, виготовляють із твердих інертних (золота, платини) чи рідких (ртуть) металів або вуглецю (піролітичний графіт та ін.). Однак висока вірогідність протікання на цих електродах побічних реакцій, що створюють перешкоди для аналітичних сигналів елементів, що визначаються, та токсичність парів ртуті, вимагають пошуку нових матеріалів для методу ІВАМ.

Крім визначення концентрації селену, в багатьох випадках є необхідність одночасного визначення концентрації кисню в рідинах (зокрема, в біологічних рідинах), який відіграє важливу роль в окиснювально-відновних процесах і може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів. Тому розробка мультисенсорів для експресного аналізу селену і кисню є актуальною.

У даній роботі представлено результати вивчення можливості використання модифікованих наночастинками золота TiO_2/ZnO електродів для спільного визначення кисню і Se (IV) в біологічних рідинах. Для цього було використано інверсійний електрохімічний метод, сутність якого полягала в попередній електроконцентрації селеніт-іонів на поверхні електроду в катодній області потенціалів з одночасним виміром у цій області концентрації розчиненого кисню (ці процеси розділені за потенціалом), і подальшому електророзчиненні селену з поверхні електроду в анодній області. Як індикаторний електрод були використані електродні

матеріали на основі пористих плівок діоксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота, одержані, як описано у роботі [3].

Встановлено, що одержані плівки проявляли високу каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню і можуть бути використані для визначення його концентрації у рідинах. Залежність струму електровідновлення кисню від концентрації кисню була лінійною. Максимальна чутливість цих електродів до розчиненого кисню мала значення $(6-9) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Точність вимірювання концентрації O_2 – 5–8%, швидкодія – 5–7 с.

Досліджено електрохімічні властивості $TiO_2-ZnO-Au$ електродів при визначенні селену методом анодної інверсійної вольтамперометрії (АІВ). Показано, що використання як фонового електроліту хлорної кислоти, а також додаткове введення до фонового електроліту незначної кількості хлоридів (на рівні 1 мМ), покращує відтворюваність аналітичного сигналу $Se(IV)$, підвищуючи чутливість та стабільність електродів при визначенні селену методом АІВ. Визначено оптимальні умови для вимірювання вмісту селену на $TiO_2-ZnO-Au$ електродах (склад фонового електроліту, умови електроконцентрування). Встановлено, що максимальний струм електроокиснення селену на $TiO_2-ZnO-Au$ електродах спостерігався у фоновому розчині 0,001М H_2SO_4 після попереднього електроконцентрування Se^0 при потенціалі електролізу $E_c = -1,4$ В, час електроконцентрування $t_c = 120$ с. Залежність струму електроокиснення селену від концентрації селену була лінійною (рис. 1).

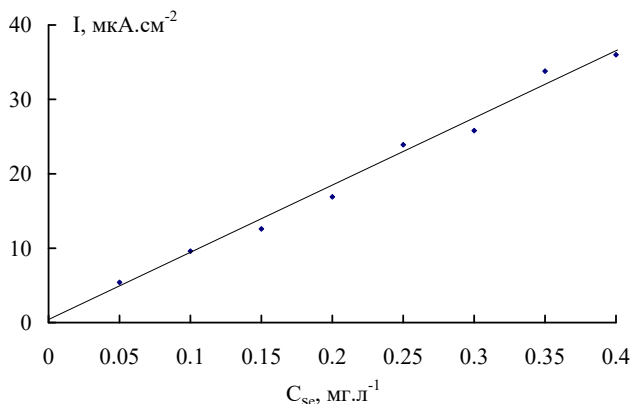


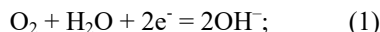
Рис. 1. Градувальна характеристика для визначення концентрації селену в рідинах. Виміри проводили у розчині 0,001М H_2SO_4 : 0,001 М KCl

Fig.1. Calibration characteristic for determination of selenium concentration in liquids. The measurements were carried out in solution of 0.001 M H_2SO_4 : 0.001 M KCl

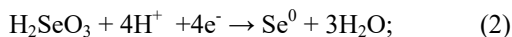
При цьому процеси, що протікають на $TiO_2-ZnO-Au$ електродах описуються рівняннями (1–3):

• в катодній області:

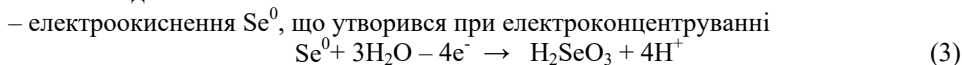
– електровідновлення кисню



– відновлення селеніт-іонів при електроконцентруванні



• в анодній області:



Визначені експлуатаційні характеристики електродів при спільному визначенні кисню та селену в рідких середовищах (pH=3÷4): потенціал напівхвилі відновлення O_2 $E_{1/2} = -0,25$ В, динамічний діапазон визначення кисню («ширина електрохімічного вікна») $\Delta E = 400$ мВ, потенціал електроокиснення селену (Se^0) $E_{\text{Se}^0} = +0,8$ В; чутливість до кисню $(6-9) \cdot 10^{-8}$ М, чутливість до селену на рівні $7 \cdot 10^{-6}$ М.

Таким чином, електродні матеріали на основі $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$ перспективні для використання як індикаторного електроду електрохімічного мультисенсора для спільного визначення концентрації селену та кисню у рідких середовищах.

1. Назаренко І.І., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. – М.: Наука, 1971. – 252 с.
2. Тутельян В.А., Кныжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. – М.: Изд-во РАМН, 2002. – 224 с.
3. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver and gold nanoparticles // Surf. Interface Anal. – 2010. – P. 1205–1208.

*Gennadii Kolbasov¹, Vera Vorobets¹, Svetlana Oblovatna¹, Sergii Karpenko²,
Natalia Smirnova², Oksana Linnik²*

ELECTRODE MATERIALS FOR THE ELECTROCHEMICAL MULTISENSOR OF SELENIUM AND OXYGEN

¹*V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Ave., 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

²*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

The possibility of using TiO_2/ZnO -electrodes modified by gold nanoparticles to determine Se (IV) and oxygen by anodic stripping voltammetry method was investigated. Optimum conditions for determination of selenium (IV) are: background solution 0,001M H_2SO_4 , electroconcentrating potential $-(1,3\div 1,5)$ V; time of electrolysis 120 s, scanning speed of potential $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The operational characteristics of electrodes for the joint determination of oxygen and selenium in liquids (pH = 3÷4) are determined: the potential of O_2 half-wave reduction $E_{1/2} = - (0,42-0,48)$ V; the dynamic range of oxygen determination ("width of the electrochemical window") $E = 100-160$ mV; the potential of selenium electrooxidation (Se^0) $E_{\text{Se}^0} = + (0,60\div 0,68)$ V; sensitivity to oxygen $(6-9) \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, sensitivity to selenium $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Key words: selenium, oxygen, anodic stripping voltammetry, TiO_2/ZnO -electrodes, gold nanoparticles.

УДК 544.62

Alexandr KRAVCHENKO, Radyslav PANTELEJMONOV, Katherine PERSHINA**EFFECT OF ELECTROLYTE REDOX ACTIVITY ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE Fe-Fe₃O₄-C ELECTROCHEMICAL SYSTEM***Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS Ukraine
Vernadsky Ave., 38-A, 03689 Kyiv-142, Ukraine, e-mail: kathrinepersh@gmail.com*

Low-temperature conversion of waste heat into electricity is a modern trend, helping to reduce gas emissions into the atmosphere and increasing energy efficiency of various industrial activities. The basis of such converters are thermoelectric cells. The work of such cells is based on the balance of ionic conductivity and electrode redox reactions during temperature changes [1]. There are some ways to increase the efficiency of such devices. One of them is to compress the diffusion zone using complex electrolytes with high redox activity and ability to form complex compounds with elements of an electrode composition. On the other hand, electrodes based on FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ mixtures could be used as an anode and a cathode in thermoelectric generators [2]. In this case the electrolyte composition can take a main role in the changing of thermo and electrochemical properties of whole system [4].

The aim of current work was the indication of the dependence of thermoelectric activity of the Fe-Fe₃O₄-C electrode composition on redox properties of electrolyte.

The following electrolytes were used for the determination of the electrolyte composition effect on the thermoelectric power (Table 1).

The tests were carried out in disk samples with 2016 geometry. Samples contented two symmetrical electrodes based on Fe-Fe₃O₄-C composition. The cathodic mass and the separator were pre-soaked with the electrolyte before packaging.

The temperature was measured using a TROTEC Tp7 pyrometer with a measuring range: -50°C to +1000°C. The open circuit voltage (OPC) of the elements was determined by a high-volt voltmeter. The electrochemical impedance spectra (EIS) were taken in a sealed two-electrode cell with 1 cm² Fe-Fe₃O₄-C electrodes spaced by 0,16 cm using an Autolab_30 electrochemical modular block (PGSTAT302N Metrohm Autolab) equipped with FRA assembly unit within the range from 10⁻² to 10⁶ Hz. The modular block was controlled by Autolab 4.9 software according to the standard procedure with postprocessing in Zview 2.0. The electromechanical temperature thermostat was used to ensure the temperature measurement conditions with an accuracy of ± 1°C.

Table 1. An electrolyte composition of samples**Таблиця 1.** Електролітний склад зразків

№	Electrolyte	Concentration, M	Volume content of NaOH, %	Volume content of salt, %
1	NaOH + H ₂ O	5	100	-
2	K ₃ [Fe (CN) ₆] + H ₂ O	0,25	-	100
3	K ₄ [Fe (CN) ₆] + H ₂ O	0,25	-	100
4	NaOH + K ₃ [Fe (CN) ₆]	5:0,25	50	50
5	NaOH + K ₄ [Fe (CN) ₆]	5:0,25	50	50

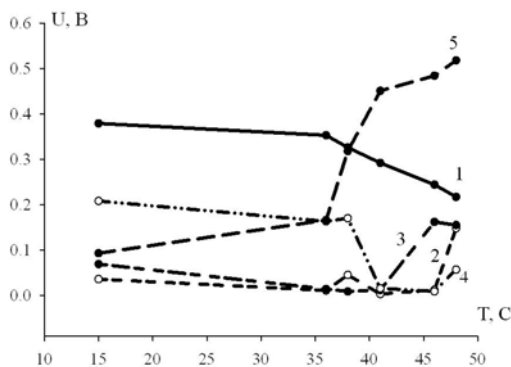


Fig. 1. Changing of samples OCP during heating

Рис. 1. Зміна потенціалу розімкненого кола зразків під час нагрівання

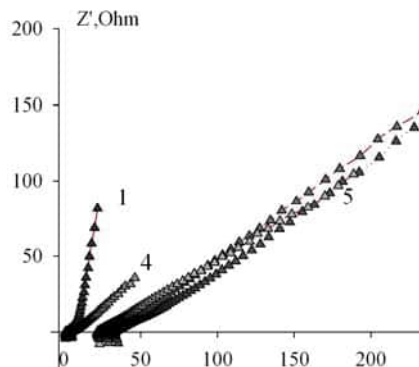


Fig. 2. EIS of samples

Рис. 2. Спектри електрохімічного імпедансу зразків

The measurements of OPC has valued charging ability of samples during thermal impact. Obtained results established that monotonous increasing of OPC was observed in samples № 4 and № 5 (Table 1, Fig. 1). But OCP increasing started with temperature more than 45 °C in sample № 4, when sample № 5 started its charging since 20°C. In this case electrolyte compositions besides NaOH, contained complex salts $K_3[Fe(CN)_6]$ and $K_4[Fe(CN)_6]$. Such difference of electrochemical behavior may be connected with redox properties of complex salts. It is well known that $K_3[Fe(CN)_6]$ is very strong oxidizer in alkaline media and iron oxides have disposition to formation of hydroxides and hydroxo phases in presence of alkali. So, probability of $Fe(OH)_2$ and $Fe(OH)_3$ participation in chemical reaction is high. Taking to account realization of hydroxo phases hydrolysis, we can propose such outline of the reactions in samples (Table 2).

In the reaction (3) Fe^{2+} ion oxidized to Fe^{3+} with formation insoluble complex salt. More over, $Fe(OH)_2$ has a weak amphoteric properties and can react with concentrated alkali in inert atmosphere under heating (eq. 4). $Na_2[Fe(OH)_4]$ is well dissolved in water. Another salt $K_4[Fe(CN)_6]$ is reductant (eq. 5). So iron(II) complexes are combined into a mixture of reducing agents and $Fe(OH)_2$ can reducing to Fe^0 and $Fe(OH)_3$ reducing to $Fe(OH)_2$ (eq. 6, 7). Thermal coefficient of reaction (6) is $(dE^0/dT)_{therm} = -0,189$ mV/K (exothermic reaction). Also it can implement the redox reaction with $Fe(OH)_3$ (eq.7). Thermal coefficient of this reaction is $-0,089$ mV/K. Also In this system may be realize endothermic reaction (eq. 8) with $(dE^0/dT)_{therm} = +0,052$ mV/K. The sum of all thermal coefficients $\Sigma = -0,226$ mV/K. Thus, in temperature range 30°C it is possible increasing OCP only to 6,78 mV.

During experiment OCP raised much more (to 500 mV). The EIS study of samples (Fig. 2) have established differences in their electrochemical behavior [4]. The presence of alkali leads to the polarization of the electrodes. The absence of alkali increases the diffusion. The presence of oxidizer decreases the polarization of the electrodes. And only presence of reducing agent in alkali media increases differential capacity and OCP. In

Table 2. Discretional reactions of studied systems
Таблиця 2. Дискретні реакції досліджуваних систем

№	Reaction equations	№	Reaction equations
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	5	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{e}$
2	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	6	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^0 + 2\text{OH}^-$
3	$4\text{Fe}^{2+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	7	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
4	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$	8	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^0$

this case the change of the mass transfer process due to onset of the thermal-convection current may occur. Such effect is result of forming boundary layers with various viscosity of insoluble, small soluble and soluble components of electrolytes. This layers lay in base of the formation of wide thermal boundary layers, which generate an additional thermo-driving force.

1. *Rowe D.M.* CRC Handbook of Thermoelectrics Surface / Boca Raton: FL CRC Press, 1995. – P. 19–25
2. *Snyder G. J., Toberer E. S.* Complex thermoelectric materials // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 105–114.
3. *Mua Y., Quickenden T. I.* Power Conversion Efficiency, Electrode Separation, and Overpotential in the Ferricyanide/Ferrocyanide Thermogalvanic Cell // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, Is. 8. – P. 2558–2564.
4. *Garcia-Canadas J., Min G.* Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials// J. Appl. Phys. – 2014. – Is. 116. – P. 174510-1–174510-7.

Олександр Кравченко, Радислав Пантелеймонов, Катерина Першина

ВПЛИВ РЕДОКС АКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ СИСТЕМИ Fe-Fe₃O₄-C

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
 бульв. Акад. Вернадського, 38-А, 03689 Київ-142, Україна, e-mail: kathrinepersh@gmail.com*

Експериментально встановлено вплив редокс активності електроліту на термоелектричні властивості електродної композиції, що складається із суміші заліза, його оксидів та графіту. Показано, що наявність лугів призводить до поляризації електродів. Відсутність лугу збільшує дифузію. Наявність окиснювача зменшує поляризацію електродів. І лише наявність відновлюючого агента в лужному середовищі підвищує диференціальну ємність та напругу розімкненого ланцюга. У цьому випадку можлива зміна процесів масоперенесення через появу теплового конвективного струму. Такий ефект є результатом утворення граничних шарів з різною в'язкістю нерозчинних, слабо розчинних і розчинних компонентів електродів. Ці шари формують широкі термограничні шари, які генерують додаткову терморушійну силу.

Ключові слова: хімічні джерела струму, термогальванічні елементи, електроліти

УДК 544.643:076.2

Сергій КУКСЕНКО, Юрій ТАРАСЕНКО**АЛЮМІНІЄВА ФОЛЬГА ЯК БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ
ДЛЯ ВИСОКОЕНЕРГОЄМНИХ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ
ІЗ НИЗЬКОЮ СОБІВАРТІСТЮ ВИГОТОВЛЕННЯ***Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України,
лабораторія електрохімії наноматеріалів,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна, e-mail: sergii.kuksenko@nas.gov.ua*

З метою суттєвого здешевлення літій-іонних акумуляторів (ЛІА) та збільшення їхньої питомої енергії пропонується спростити конструкцію ЛІА шляхом заміни аноду на основі графіту дешевою та високоенергоємною алюмінієвою фольгою (рис. 1). Стратегія, що базується на ідеї виготовлення негативного електроду з Al-фольги, виключає використання мідного струмовідводу, а також зв'язуючих та електропровідних домішок [1, 2]; це суттєво збільшує його питому ємність (рис. 2).

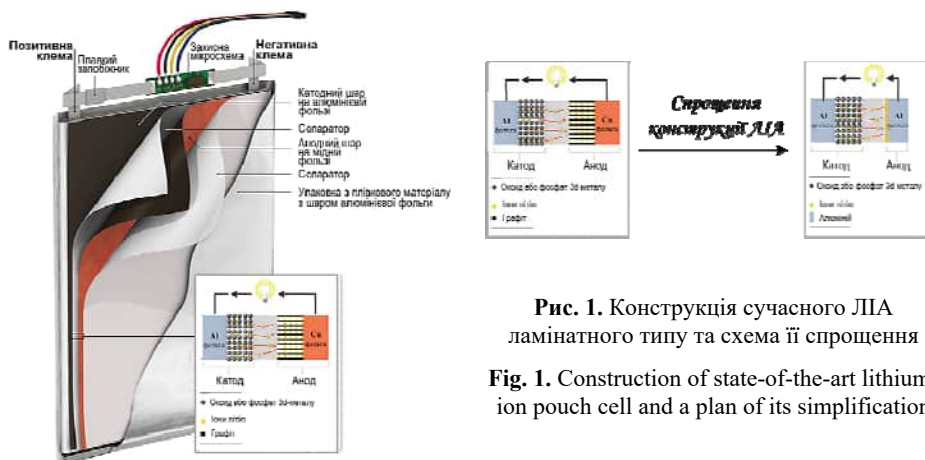


Рис. 1. Конструкція сучасного ЛІА ламінованого типу та схема її спрощення

Fig. 1. Construction of state-of-the-art lithium-ion pouch cell and a plan of its simplification

Для того, аби кінетика літіювання–делітіювання електродів ЛІА була швидкою, рідкий органічний електроліт (РОЕ) повинен мати високу питому електропровідність. Ще більш важливою є спроможність компонентів РОЕ до формування стабільного пасивуючого шару (ізолюючого поліфункціонального шару – ІПШ) на межі поділу негативного електроду з електролітом. Оскільки для електроду з алюмінію характерні суттєві зміни об'єму при циклюванні, необхідна безперервна пасивація його поверхні з більш високими вимогами до електроліту, ніж при використанні графіту. Вибір складу функціонального електроліта [1, 3] є ефективним для досягнення високих електрохімічних параметрів Al-електроду (рис. 3).

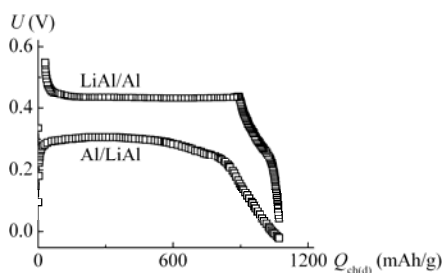


Рис. 2. Типові заряд-розрядні криві Al-електроду

Fig. 2. Typical charge-discharge curves of an Al electrode

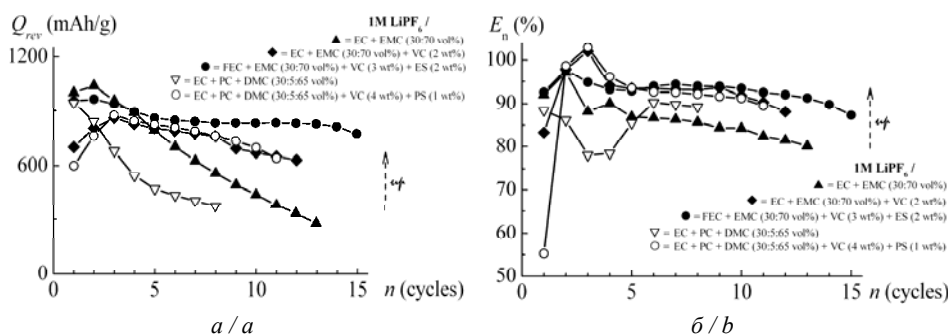


Рис. 3. Залежності питомих оборотних ємностей (*a*) та кулонівських ефективностей (*b*) Al-електроду (з навантаженою ємністю 5,6 мА·год/см²) від номера циклу

Fig. 3. Dependences of specific reversible capacities (*a*) and Coulombic efficiencies (*b*) of an Al electrode (its loading capacity equals 5.6 mA·h/cm²) on cycle number

Додавання до стандартного електроліту невеликої кількості вініленкарбонату (VC) сприяє кращому утриманню оборотної ємності Al-електроду, а додаткове введення етилен- або пропіленсульфіту (ES, PS) ще більше підвищує його електрохімічні характеристики [1]. Синергетичний ефект комбінації VC та ES був помічений також іншими дослідниками [4]. При повному заміщенні етиленкарбонату (EC) фторетиленкарбонатом (FEC) та використанні цих домішок, ІПШ на поверхні сплавоутворюючого електроду складається з тонких, щільних та еластичних шарів переважно неорганічного й органічного складу, причому кожний з них формується на різних стадіях заряду [1, 5].

Додаткове покращення електрохімічних параметрів Al-електроду досягається легуванням його поверхні.

Використання Al-фольги одночасно як негативного електроду, струмовідводу позитивного електроду та конструкційного матеріалу дозволяє суттєво здешевити та спростити виготовлення ЛІА, а також збільшити їхню питому енергію до ~275 Вт год/кг, навіть при високій питомій потужності (рис. 4). Слід підкреслити, що такі акумулятори особливо ефективні при їх використанні у авіаційних дронах.

1. *Kuksenko S. P.* Aluminum Foil as Anode Material of Lithium-Ion Batteries: Effect of Electrolyte Compositions on Cycling Parameters // *Russ. J. Electrochem.* – 2013. – Vol. 49, No. 1. – P. 67–75.

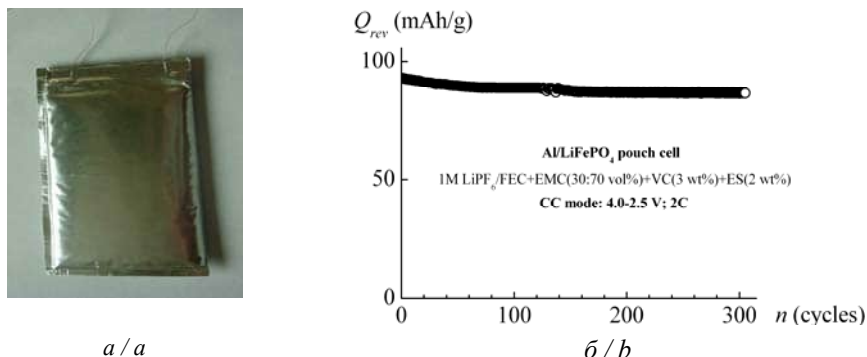


Рис. 4. Фотографія зразка ЛІА ламінатного типу системи Al/LiFePO₄ (а) та залежності його питомих оборотних ємностей від номера циклу (б)

Fig. 4. A photograph of Al/LiFePO₄ pouch cell (a) and dependences of its specific reversible capacities on cycle number (b)

2. *Ji B., Zhang F., Sheng M., et al.* A Novel and Generalized Lithium-Ion-Battery Configuration utilizing Al Foil as Both Anode and Current Collector for Enhanced Energy Density // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29, Is. 7. – P. 1604219 (1–7).
3. *Wang M., Zhang F., Lee C.-S., Tang Y.* Low-Cost Metallic Anode Materials for High Performance Rechargeable Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2017, – Vol. 7, Is. 23. – P. 1700536 (1–20).
4. *Xia J., Aiken C. P., Ma L., et al.* Combinations of Ethylene Sulfite (ES) and Vinylene Carbonate (VC) as Electrolyte Additives in Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂/Graphite Pouch Cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – Vol. 161, No 6. – P. A1149–A1157.
5. *Kuksenko S. P.* Silicon-Containing Anodes with High Capacity Loading for Lithium-Ion Batteries // *Russ. J. Electrochem.* – 2014. – Vol. 50, No 6. – P. 537–547.

Sergii Kuksenko, Yuriy Tarasenko

ALUMINUM FOIL AS MULTIFUNCTIONAL MATERIAL FOR HIGH ENERGY LITHIUM-ION BATTERIES WITH LOW COST OF MANUFACTURING

Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, Laboratory for Electrochemistry of Nanomaterials, Generala Naumova Str., 17, 03164 Kyiv, Ukraine, e-mail: sergii.kuksenko@nas.gov.ua

It is proposed to produce lithium-ion batteries with an Al foil anode instead of graphite layer on the Cu foil. Al/LiFePO₄ pouch cell with FEC based electrolyte and combination of VC and ES additives has reached 275 Wh/kg in the CC mode: 2C; 4.0–2.5 V.

Key words: electrochemistry, lithium-ion batteries, aluminum anode, liquid organic electrolytes.

УДК 541.138

Ярослав КУРИСЬ, Денис МАЗУР, Олена ПАРІЙСЬКА**БІФУНКЦІОНАЛЬНІ Co-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ, ЩО ОДЕРЖАНІ
З ВИКОРИСТАННЯМ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ, ДЛЯ ПРОЦЕСІВ
ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ ТА ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ***Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна, e-mail: kurys@inphyschem-nas.kyiv.ua*

Реакція відновлення кисню (РВК) та реакція виділення водню (РВВ) є важливими електрохімічними процесами, перший з яких реалізується, зокрема, у паливних комітках та метал-повітряних джерелах струму, а другий – дозволяє одержувати водень високої чистоти з відновлювальної сировини в екологічно сумісних умовах. Загальним недоліком даних процесів є необхідність використання в них, зазвичай, платинових електрокаталізаторів. Це суттєвим чином стримує електролітичне виробництво водню та масове застосування низькотемпературних паливних комірок. Саме тому пошук нових ефективних неплатинових електрокаталізаторів РВК та РВВ є актуальною проблемою, вирішення якої безсумнівно призведе до значного прориву у водневій енергетиці.

Використання одержаних високотемпературною обробкою Me-N-C (Me = Co та/або Fe) електрокаталізаторів у РВК є загальновідомим [1] і такі системи вважаються перспективною альтернативою традиційним електрокаталізаторам РВК на основі Pt. В останні роки Co-N-C наноструктури почали розглядатися і як багатообіцяючі електрокаталізатори РВВ, які дозволяють суттєво знизити перенапругу виділення водню в кислих і лужних електролітах [2, 3]. Хоча вважається, що у РВВ на таких електрокаталізаторах задіяні одні й ті ж самі активні C/CoN_x центри, що й у РВК [3], на наш погляд не є очевидним, щолюбий Co-N-C наноккомпозит може проявляти високу активність у двох зазначених процесах одночасно.

В даній роботі нами розглянуто вплив на електрокаталітичну активність Co-N-C композитів у РВК та РВВ типу азотвмісного спряженого полімеру (N-СП) та нанорозмірного вуглецевого матеріалу, використаних як джерела азоту та вуглецю, відповідно, при формуванні зазначених каталізаторів.

Co-N-C композити одержували карбонізацією (800°C, Ar) N-СП (полі-5-аміноіндолу – ПАІн, полі-м-фенілендіаміну – ПМФДА, полііндолу – ПІн, полі-2,6-діамінопіридину – ПДАП та ін.) разом з Co(NO₃)₂ та нанорозмірними вуглецевими матеріалами (ацетиленовою сажею, багатошаровими вуглецевими нанотрубками, оксидом графену – ОГ та багатошаровим графеном – БШГ [4]). Склад та будова одержаних наноккомпозитів була встановлена за допомогою комплексу фізико-хімічних методів дослідження.

В результаті проведених досліджень із застосуванням методів циклічної вольтамперометрії та лінійної вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу нами виявлено здатність до прояву активності як у РВК, так і у РВВ усім одержаним нами Co-N-C наноккомпозитам. Більше того, якщо відповідний композит, як електрокаталізатор РВК, характеризується високим значенням потенціалу початку відновлення кисню (E_{onset}), то, як правило, він є й ефективним у процесі виділення

водню, забезпечуючи низьку перенапругу (η) та/або величину тафелівського нахилу (b) (табл. 1). Даний факт підтверджує висунуті в роботі [3] припущення, що на електрокатализаторах даного типу в обох розглянутих процесах задіяні одні й ті ж самі активні центри.

Достатньо високу активність і у РВК, і у РВВ, зокрема, встановлено у водній H_2SO_4 для карбонізованого Co-N-C нанокompозиту на основі ПМФДА та ацетиленової сажі (Co-N_{ПМФДА}-C). Як електрокатализатор РВК Co-N_{ПМФДА}-C має достатньо високе значення $E_{\text{onset}} \sim 810$ мВ, відн. RHE (рис. 1а, табл. 1), а як електрокатализатор РВВ – характеризується $\eta \sim 184$ мВ при 5 mA/cm^2 та $b \sim 138$ мВ на порядок (рис. 1, б, табл. 1). В той же час, дана закономірність має й винятки. Наприклад, Co-N-C нанокompозит на основі Пн (Co-N_{Пн}-C) має кращу активність у РВК, ніж у РВВ, а аналог на основі ПДАП (Co-N_{ПДАП}-C) навпаки – у РВВ, порівняно з РВК (табл. 1). З'ясування причини таких відмінностей потребує проведення додаткових досліджень.

Таблиця 1. Характеристики деяких з одержаних Co-N-C композитів як електрокатализаторів РВК та РВВ

Table 1. Characteristics of some of the obtained Co-N-C composites as electrocatalysts of oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction

Композит	РВК	РВВ	
	E_{onset} , мВ (відн. RHE)	b , мВ/порядок	η , мВ (при 5 mA/cm^2)
Co-N _{Пн} -C	810	164	226
Co-N _{ПМФДА} -C	810	138	184
Co-N _{ПДАП} -C	795	97	219
Co-N _{ПМФДА} -ОГ	800	118	308
Co-N _{ПАІн} -БШГ	790	94	233
Co-N _{ПАІн} -ОГ	780	69	>300

Нами також встановлено суттєвий вплив на функціональні характеристики Co-N-C катализаторів у РВК та РВВ типу полімеру та вуглецевого матеріалу, які були використані при формуванні таких композитів. Наприклад, нанокompозит на основі ПАІн та БШГ (Co-N_{ПАІн}-C_{БШГ}) має більшу активність у РВК та характеризується меншою перенапругою у РВВ, порівняно з аналогом на основі ОГ (Co-N_{ПАІн}-C_{ОГ}) (табл. 1). Подібний ефект має місце й у випадку заміни ацетиленової сажі на ОГ при формуванні нанокompозиту на основі ПМФДА (Co-N_{ПМФДА}-C_{ОГ}) (табл. 1). В той же час варто відзначити, що за величиною тафелівського нахилу Co-N_{ПАІн}-C_{ОГ} та Co-N_{ПМФДА}-C_{ОГ} РВВ перевищують аналогічні електрокатализатори, що одержані із застосуванням БШГ та ацетиленової сажі, відповідно (табл. 1).

1. Wu G., Zelenay P. Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction // Acc. Chem. Res. – 2013. – Vol. 46, Is. 8. – P. 1878–1889.
2. Liu K., Zhong H., Meng F. et al. Recent advances in metal–nitrogen–carbon catalysts for electrochemical water splitting // Mater. Chem. Front. – 2017. – Vol. 1. – P. 2155–2173.
3. Zhang L., Liu W., Dou Y. et al. The Role of Transition Metal and Nitrogen in Metal–N–C Composites for Hydrogen Evolution Reaction at Universal pHs // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 120, Is. 51. – P. 29047–29053.

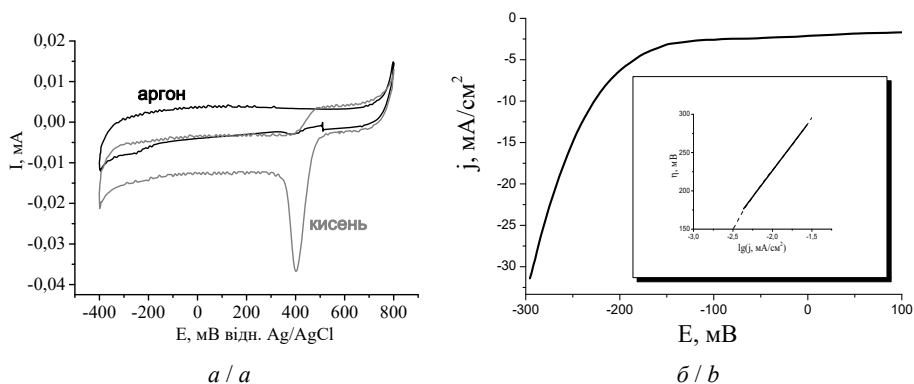


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми, що одержані у деаерованій та насиченій киснем 0,05 М H_2SO_4 для GC-електроду, модифікованих $\text{Co-N}_{\text{PMPDA-C}}$ (а); поляризаційна крива виділення водню, що одержана у 0,5 М H_2SO_4 для GC-електроду, модифікованого $\text{Co-N}_{\text{PMPDA-C}}$ (вставка – поляризаційна крива в координатах Тафеля) (б)

Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained in deaerated and oxygen saturated 0.05 M H_2SO_4 for GC-electrode modified with $\text{Co-N}_{\text{PMPDA-C}}$ (a); polarization curve for hydrogen evolution obtained in 0.5 M H_2SO_4 for GC-electrode modified with $\text{Co-N}_{\text{PMPDA-C}}$ (insert – polarization curve in Tafel coordinates) (b)

4. Kurys Ya.I., Ustavytska O.O., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Structure and Electrochemical Properties of Multilayer Graphene Prepared by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Presence of Benzoate Ions // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, Is. 42. – P. 36050–36057.

Yaroslav Kurys, Denys Mazur, Olena Pariiska

BIFUNCTIONAL Co-N-C ELECTROCATALYSTS OBTAINED USING CONJUGATED POLYMERS FOR OXYGEN REDUCTION AND HYDROGEN EVOLUTION

*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, NAS of Ukraine,
31 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine, e-mail: kurys@inphyschem-nas.kyiv.ua*

Co-N-C composites that exhibit electrocatalytic activity in aqueous H_2SO_4 both in the oxygen reduction reaction (ORR) and in the hydrogen evolution reaction (HER) were obtained via high-temperature treatment of a number of nitrogen-containing conjugated polymers (N-CPs), nanosized carbon materials and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. The effect of the type of N-CP and nanosized carbon material on the functional characteristics of Co-N-C electrocatalysts in ORR and HER is considered. It was found that the activity of the corresponding electrocatalysts toward ORR is, as a rule, symbiotic one toward HER.

Key words: oxygen reduction reaction (ORR), hydrogen evolution reaction (HER), Co-N-C bifunctional electrocatalysts, conjugated polymers.

УДК 541.138

Денис МАЗУР, Ярослав КУРИСЬ, Вячеслав КОШЕЧКО, Віталій ПОХОДЕНКО**НАНОКОМПОЗИЦІЙНИЙ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗОР ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ MoS_x , ПОЛІ-О-ФЕНІЛЕНДІАМІНУ ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ**

*Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна. e-mail: mazur.denis.olegovich@gmail.com*

Враховуючи високу вартість платини, яка є найбільш активним електрокаталізатором реакції виділення водню (РВВ), а також обмеженість її світових запасів [1, 2], розроблення нових альтернативних електрокаталізаторів зазначеного процесу, які дозволяють суттєво зменшити енерговитрати за рахунок зниження перенапруги виділення водню, не втрачає своєї актуальності.

Раніше нами було встановлено здатність N-вмісних органічних спряжених полімерів (N-СП) – полі-5-аміноіндолу, полі-8-амінохінону та полі-о-фенілендіаміну (ПОФДА) – проявляти електрокаталітичну активність у процесі виділення водню з води в кислих електролітах [3]. На наш погляд, даний факт відкриває перспективи у використанні таких N-СП як компонентів нанокompatитних електрокаталізаторів зазначеного процесу. Сульфіді Мо розглядаються в останні роки як перспективні неплатинові електрокаталізатори РВВ, в тому числі як каталітично активні частинки у гібридних композитах [4]. В останньому випадку важливим є рівномірний розподіл частинок MoS_x в композиті та достатньо висока його електропровідність. Ми припустили, що ці умови можуть бути забезпечені при поєднанні в одному гібридному матеріалі MoS_x , N-СП та відновленого оксиду графену. Більш того, використання як компонента композиту N-СП, який має електрокаталітичні властивості у РВВ, може, на наш погляд, вносити додатковий вклад у сумарну активність такого композиту.

З метою перевірки даного припущення нами було одержано та проведено дослідження електрокаталітичних властивостей у РВВ (електроліт – 0,5 М H_2SO_4) нанокompatиту на основі MoS_x , активного у РВВ ПОФДА та електрохімічно відновленого оксиду графену (ЕВОГ), двокомпонентних аналогів на основі MoS_x з ПМФДА або ЕВОГ, а також індивідуальних частинок MoS_x .

Модифікування скловуглецевого (GC) електроду плівковим гібридним нанокompatитом на основі MoS_x , ПОФДА та ЕВОГ (GC/ЕВОГ/ПОФДА/ MoS_x) проводили шляхом нанесення на поверхню електроду розчину о-фенілендіаміну та $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ТМА) у водній дисперсії оксиду графену (ОГ), одержаної шляхом рідкофазної ексfolіації оксиду графіту, синтезованого за модифікованим методом Хаммерса. Надалі модифікований електрод висушували на повітрі та проводили його циклювання у фосфатному буферному розчині (ФБР) з рН 6,8 в діапазоні потенціалів від –100 до 900 мВ (відн. Ag/AgCl), що забезпечувало як утворення частинок MoS_x [5], так і окиснювальну полімеризацію о-фенілендіаміну, з наступною витримкою такого електроду при –900 мВ, що призводило до часткового відновлення ОГ до ЕВОГ. Відповідно, використання при модифікації електроду розчину ТМА в дистильованій воді призводило до GC/ MoS_x , ТМА у водній дисперсії

ОГ – до GC/ЕВОГ/МоS_x, а о-фенілендіаміну разом з ТМА в дистильованій воді дозволило отримати GC/ПОФДА/МоS_x. Після електрохімічного формування, модифіковані GC-електроди декілька разів промивалися водою.

В результаті проведених електрохімічних досліджень було встановлено, що GC-електроди модифіковані двокомпонентними композитами ПОФДА/МоS_x та ЕВОГ/МоS_x характеризуються схожими між собою каталітичними властивостями у РВВ та вищими порівняно зі GC-електродом модифікованим безпосередньо МоS_x, що проявляється в підвищенні густини струмів та зниженні перенапруги виділення водню (рис. 1.). Найнижчим значенням потенціалу початку виділення водню (~ -240 мВ) характеризується трикомпонентний композит ЕВОГ/ПОФДА/МоS_x.

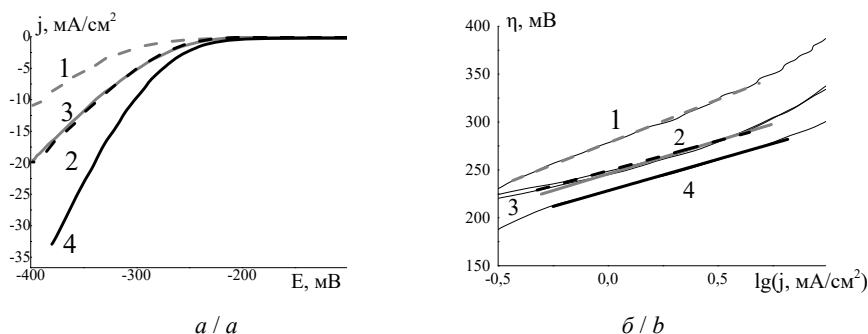


Рис. 1. Поляризаційні криві (а) та поляризаційні криві в координатах Тафеля (б), що одержані у 0,5 М Н₂SO₄ для GC-електродів, модифікованих МоS_x (1), ЕВОГ/МоS_x (2), ПОФДА/МоS_x (3) та ЕВОГ/ПОФДА/МоS_x (4)

Fig. 1. Polarization curves (a) and Tafel plots (b) in 0.5 M H₂SO₄ for GC-electrode modified with: MoS_x (1), RGO/MoS_x(2), POPDA/ MoS_x(3) and RGO/POPDA/ MoS_x (4)

На підставі експериментальних даних, у відповідності з рівнянням Тафеля були розраховані основні кінетичні параметри РВВ (тафельський нахил, струми обміну, коефіцієнт переносу, перенапруга при заданій густині струму) для електродів, модифікованих одержаними гібридними матеріалами (табл. 1). Як видно з даних, що наведено у табл. 1, нанокompозит ЕВОГ/ПОФДА/МоS_x характеризується найнижчими значеннями тафельського нахилу (b) та перенапруги при заданій густині

Таблиця 1. Основні параметри РВВ для GC-електродів, модифікованих композитами на основі МоS_x

Table 1. HER performance for GC-electrodes, modified with MoS_x-based composites

Модифікований електрод	b, мВ/порядок	α	j ₀ , мА/см ²	η, мВ при 5 мА/см ²
GC/МоS _x	91	0,65	8,8E-4	343
GC/ЕВОГ/МоS _x	66	0,85	3,1E-4	298
GC/ПОФДА/МоS _x	69	0,89	2,7E-4	298
GC/ЕВОГ/ПОФДА/МоS _x	62	0,95	9,6E-5	274

струму (η_j), а також найвищим коефіцієнтом переносу заряду (α), а двокомпонентні композити ЕВОГ/ MoS_x та ПОФДА/ MoS_x мають схожі між собою параметри РВВ (табл. 1).

Однією з причин істотного полегшення електролітичного виділення водню для GC/ЕВОГ/ПОФДА/ MoS_x порівняно з GC-електродами, модифікованими без посередньо частинками MoS_x або нанокompозитами ЕВОГ/ MoS_x та ПОФДА/ MoS_x , може бути, на наш погляд, взаємодія між компонентами в композиті, що обумовлює підвищення електропровідності останнього (вклад ЕВОГ) та впорядковане розміщення активних центрів (MoS_x), яке забезпечує макромолекулярна структура ПОФДА.

1. *Zou X., Zhang Y.* Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44, Is. 15. – P. 5148–5180.
2. *Zeng M., Li Y.* Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 14942–14962.
3. *Курись Я.И., Мазур Д.О., Кошечко В.Г., Походенко В.Д.* Электрокатализ N-содержащими сопряженными полимерами электрохимического выделения водорода из воды в кислых средах // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2016. – Т. 52, №3. – С. 163–169.
4. *Jiang Y., Xin L., Shengjiao Y. et al.* Reduced Graphene Oxide-Modified Carbon Nanotube/Polyimide Film Supported MoS_2 Nanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – Vol. 25, Is. 18. – P. 2693–2700.
5. *Tran P.D., Tran T.V., Orio M. et al.* Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide // *Nat Mater.* – 2016. – Vol. 15. – P. 640–643.

Mazur Denys, Yaroslav Kurys, Vyacheslav Koshechko, Vitaliy Pokhodenko

NANOCOMPOSITE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION BASED ON MoS_x , POLY-O-PHENYLENEDIAMINE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, NAS of Ukraine,
31 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine, e-mai: mazur.denis.olegovich@gmail.com*

Hybrid electrocatalysts for hydrogen evolution from water which consist of electrochemically reduced graphene oxide (ERGO), poly-o-phenylenediamine (POPDA) and amorphous molybdenum sulfide (MoS_x) - ERGO/POPDA/ MoS_x were obtained using electrochemical approach. HER performance of the resulting composite in 0.5M H_2SO_4 is characterized by overpotential of 274 mV at 5 mA/cm^2 and a Tafel slope of 62 mV/dec. It has been shown that the modification of the glassycarbon electrode with such nanocomposite allow substantially facilitate the electrolytic hydrogen evolution in comparison with bare GC-electrodes, modified directly with MoS_x particles or ERGO/ MoS_x and POPDA/ MoS_x nanocomposites.

Key words: hydrogen evolution reaction, nanocomposite electrocatalyst, MoS_x , poly-o-phenylenediamine, reduced graphene oxide

УДК 621.35

Антоніна МАЙЗЕЛІС, Борис БАЙРАЧНИЙ**МОЖЛИВОСТІ АНОДНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ
ПРИ АНАЛІЗІ ПЛІВОК СПЛАВІВ**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний університет»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Курпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: a.maizelis@gmail.com

У процесі розробки електролітів для осадження сплавів та їх використанні у промисловості однією з необхідних операцій є визначення хімічного і фазового складу сплавів. Загально прийняті методи аналізу складу покриттів сплавами, як правило, трудомісткі, а фазовий рентгенодифракційний аналіз, наприклад, не завжди можливо використовувати для значної кількості зразків. Крім того, існують й обмеження цих методів аналізу [1] при дослідженні умов формування тонких плівок сплавів, які використовуються, наприклад, в електроніці, самостійно, а також у складі багатошарових покриттів.

Перспективним методом аналізу хімічного і фазового складу плівок сплавами є метод анодної вольтамперометрії, згідно якому склад сплаву можливо визначати за розподілом кількості електрики на парціальні процеси розчинення складових сплавів, осаджених на електроді, інертному в необхідній області потенціалів [2, 3]. Коректність використання методу залежить як від вибору електроліту для розчинення кожного сплаву без накладення додаткових процесів, наприклад, пасивації поверхні, так й від умов експерименту, обґрунтованості інтерпретації отриманих результатів.

З метою хімічного та фазового аналізу складу плівок сплавів системи Cu-Ni-Zn використовували анодні вольтамперограми розчинення плівок сплавів в аміакатно-гліцинатному електроліті, який дозволяє розділити піки розчинення цинку, міді (крива 1, рис. 1, а) та нікелю (крива 3, рис. 1, а) на сотні мВ, а також селективно повністю розчинити метали з фаз (на кривій 2, рис. 1, а перший пік відповідає розчиненню міді з мідно-нікелевого сплаву, другий пік – розчиненню нікелю з цього

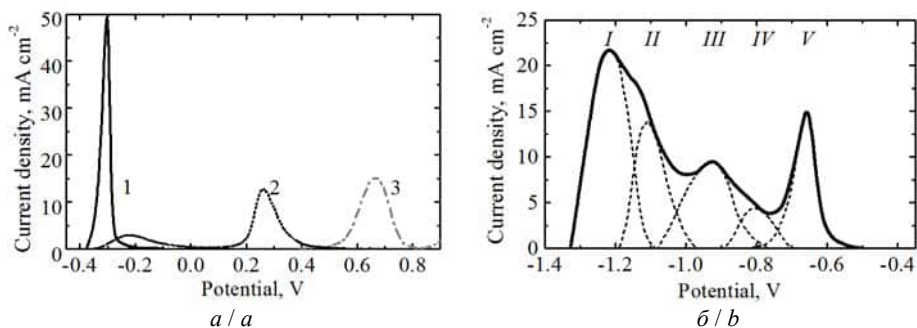


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності розчинення Cu (1а), Ni (3а), сплавів Cu-Ni (2а) та Zn-Ni (б)

Fig. 1. Anodic polarization curves of Cu (1), Cu-Ni alloy (2), Ni (3) dissolution

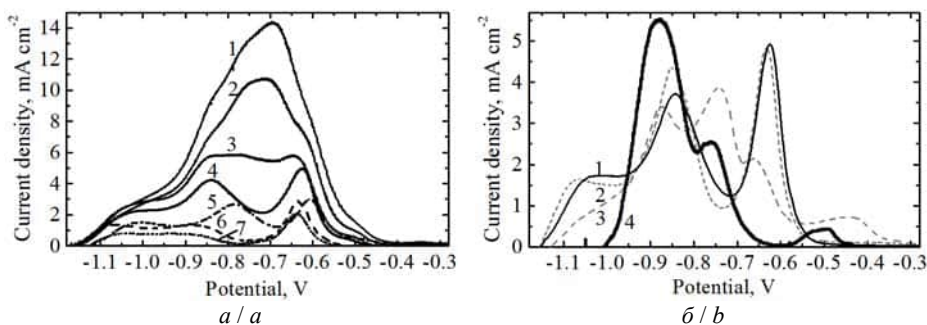


Рис. 2. Анодні вольтамперограми розчинення шарів сплаву Zn-Ni різної товщини при однаковій (а) та різній (б) швидкості розгортки потенціалу, мВ/с: а, 1б – 10; 2б – 5; 3б – 1; 4б – 0,1. Час осадження шарів сплаву, с: 1а – 75; 2а – 60; 3а – 45; 4а – 30; 5а – 24; 6а – 15; 7а – 10; 1б, – 50; 2б – 100; 3б – 200; 4б – 4120

Fig. 2. Anodic polarization curves of dissolution of Zn-Ni alloy layer of different thickness at the same (a) and different (b) potential scan rate, mV s^{-1} : а, 1b – 10; 2b – 5; 3b – 1; 4b – 0.1. Time of alloy layer deposition, s: 1a – 75; 2a – 60; 3a – 45; 4a – 30; 5a – 24; 6a – 15; 7a – 10; 1b – 50; 2b – 100; 3b – 200; 4b – 4120

сплаву) та окремі фази (на вольтамперограмі рис. 1, б розчинення сплаву Zn-Ni спостерігаються піки послідовного розчинення цинку з вихідних фаз покриття і тих, що утворилися в процесі розчинення, та останній пік розчинення збагаченої нікелем фази) у вигляді розчинних комплексних сполук. Використовували потенціостат ПИ-50.1 з комп'ютерною реєстрацією даних. Шари сплавів товщиною від 10 нм до 4 мкм осаджували на платиновому електроді, дані наведено по відношенню до потенціалу хлоридсрібного насиченого електроду порівняння.

Можливість аналізу складу шарів сплаву цинк-нікель у широкому діапазоні значень товщини ілюструють дані рис. 2. При збільшенні часу осадження плівок вже понад 30 с без зміни швидкості розгортки потенціалу (рис. 2, а) знижується селективність піків на вольтамперограмах їх розчинення. Однак при використанні швидкості розгортки потенціалу, що відповідає товщині шару сплаву (рис. 2, б) спостерігаються селективні піки розчинення фаз. Різна форма вольтамперограм у даному випадку відображає зміну складу плівок зі зміною їх товщини від 15–20 нм до близько 4 мкм. В тонких плівках, поряд з γ -фазою, виявляється збагачена цинком фаза (крива 1, рис. 1, б), частка якої в плівках зменшується з товщиною (криві 2, 3). При часі осадження 4120 с (крива 4, рис. 2, б) хімічний і фазовий склад отриманого покриття, розрахований з даних вольтампрограми, вже відповідає складу покриття товщиною близько 10 мкм, що визначений за допомогою елементного та рентгенофазного аналізу.

Циклічна вольтамперометрія в електроліті для осадження сплаву Zn-Ni-Cu, порівняно з електролітом для осадження сплаву Zn-Ni (рис. 3, а), якісно виявляє наявність міді в шарі, збагачення цинк-нікелевої складової нікелем з одночасною гомогенізацією фазового складу. В розчині для анодної вольтамперометрії, у відсутності іонів металів, піки є більш селективними (рис. 3, б).

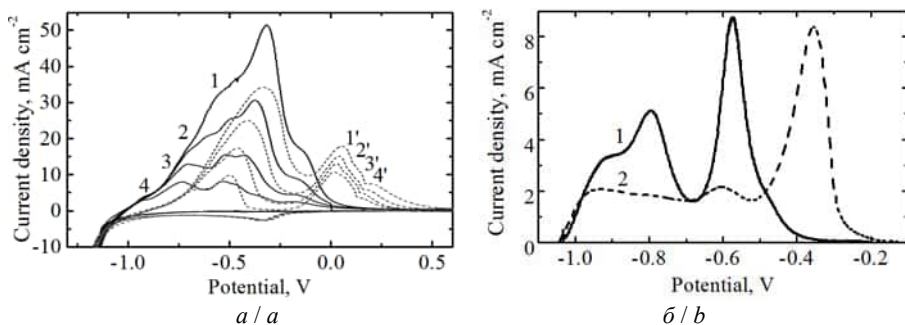


Рис. 3. ЦВА (а) и анодні поляризаційні залежності розчинення шарів сплавів (б), що отримані в електролітах складу: 1 – 0,1 моль/дм³ Ni²⁺, 0,04 моль/дм³ Zn²⁺, 0,25 моль/дм³ Gly⁻, 0,66 моль/дм³ NH₃(NH₄⁺); 2 – додатково 0,006 моль/дм³ Cu²⁺

Fig. 3. CVA (a) and anodic polarization curves of alloys dissolution (b), obtained in electrolytes: 1 – 0.1 mol L⁻¹ Ni²⁺, 0.04 mol L⁻¹ Zn²⁺, 0.25 mol L⁻¹ Gly⁻, 0.66 mol L⁻¹ NH₃(NH₄⁺); 2 – 0.006 mol L⁻¹ Cu²⁺ additionally

Таким чином, показана можливість кількісного хімічного і фазового аналізу методом анодної вольтамперометрії складу сплавів системи Cu-Ni-Zn у широкому, від 10 нм до 4 мкм, діапазоні товщини шарів.

1. Петренко Л.В., Коробов В.И. Определение фазового строения гальванических покрытий из цинковых сплавов линейной вольтамперометрией в щелочных растворах // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія. – 2016. – Вип. 24(2). – С. 119–125.
2. Swathirajon S. Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133. – Issue 4. – P. 671–680.
3. Elkhatabi F., Barcel G., San-et M., Mtiller C. Electrochemical oxidation of zinc+nickel alloys in ammonium baths // J. Electroanal. Chem. – 1996. – Vol. 419. – P. 71–76.

Antonina Maizelis, Boris Bairachny

POSSIBILITIES OF ANODIC VOLTAMPEROMETRY FOR ANALYSIS OF ALLOY FILMS

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic University",
Department of Technical Electrochemistry, Kyrychova Str. 2, 61002 Kharkiv, Ukraine*

The results of chemical and phase analysis of the electrodeposited Cu-Ni, Zn-Ni, and Zn-Ni-Cu alloys composition by anodic voltammetry on platinum electrode in ammonia-glycinate electrolyte are presented. It is shown that the peaks of zinc, copper and nickel dissolution in this electrolyte are separated by potential ranges of several hundred mV. The phases of initial alloys and phases formed during the alloy dissolution selectively dissolve completely leading to the formation of soluble complex compounds. The influence of the correct selection of the potential scan rate on the alloy phase dissolution selectivity in the wide range of layers thickness (from 10 nm to 4 μm) is illustrated. The advantage of anodic voltammetry over the X-ray diffraction method of analysis in the case of alloys with a variable composition in thickness is shown.

Key words: anodic voltammetry, Zn-Ni-Cu alloy, thin film.

УДК 544.6

Віктор МАЛИШЕВ^{1,2}, Ангеліна ГАБ², Наталія УСКОВА¹**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАРОДЖЕННЯ КРИСТАЛІВ
КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ В ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ**

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: viktor.malyshhev.igic@gmail.com

²Університет «Україна», вул. Львівська, 23, 03115 Київ, Україна

Доведено, що існують рівноважні електродні потенціали (РЕП) карбідних електродів у вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавах певного складу. Підтверджує це кінетика реакцій під час електроосадження карбідних покривів на твердих електродах. Як видно з гальванодинамічних кривих, у випадку осаження карбідів на тверду основу з іншого, ніж осаджуваний, матеріалу після ввімкнення струму спостерігають три стадії:

- 1) зрушення потенціалу в електронегативну область (точка А);
- 2) його зсув в електропозитивну область до визначеного значення (стаціонарного стану);
- 3) після вимкнення струму (точка В) потенціал приймає рівноважне значення сполуки, що осаджується.

Різниця значень в точках А і В відповідає перенапрузі кристалізації η_0 .

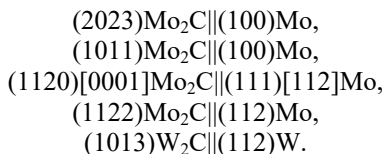
Перші кристали починають утворюватися відразу після появи піка на гальванодинамічній кривій. За повторного ввімкнення струму через короткий час (5...10 с) не появляються піки. Отже, кристалізаційна перенапряга пов'язана з утворенням тривимірних зародків. На основі експерименту оцінено перенапряги кристалізації, викликані більшою витратою компонентів синтезу в перші моменти часу на утворення зародків. На срібних електродах в інтервалі температур 973...1023 К вони становлять 8...40 мВ. Коли карбіди осаджуються на однойменні тверді матеріали перенапряг не було. Вона спостерігалася лише за невеликих перенапряг на металах з високим струмом обміну. В таких умовах стадія поверхневої дифузії справді лімітує електродний процес. Зі збільшенням швидкості осаження карбідів зростає число центрів кристалізації, що зменшує гальмування, пов'язані з поверхневою дифузією. Очевидно, при вищих перенапрягах найповільнішою стає інша стадія, і швидкість процесу визначається або швидкістю переносу електрона, або швидкістю дифузії з об'єму розплаву.

Підвищення температури розплаву може ускладнити кристалізування взаємодією компонентів, що осаджуються, з матеріалом основи (сплавоутворення). З підвищенням температури пік на гальванодинамічній кривій поступово зменшується і врешті зникає. На металах, які утворюють сплави з осаджуваними компонентами, перенапрягу кристалізації спостерігаємо за наявності поверхневої оксидної плівки.

Гальванодинамічні криві знімали при температурі 1173 К та густині струму 1,4 кА/м², що відображають початкові стадії електрокристалізації карбіду молібдену на основах з різних матеріалів. Вони показують, що на сріблі, міді, золоті сплавоутворення відсутнє, на нікелі та платині воно відбувається.

Підвищення температури розплаву зазвичай «активує» катодну поверхню і пришвидшує взаємну дифузію осаджуваних компонентів синтезу і матеріалу основи, а також реакції їх взаємодії. Показано, що електроосадження карбіду молібдену при температурі вище 1173 К навіть на індіферентній срібній основі супроводжується деполяризацією, обумовленою сплавоутворенням. Вимірювання в широкому інтервалі температур (973...1223 К) свідчать про закономірну зміну якісних та кількісних характеристик початкових стадій електрокристалізації карбіду молібдену на зазначеній основі з ростом температури. Гальванодинамічні криві, що відображають зародження нової фази при різних температурах, демонструють зменшення енергії утворення критичних зародків кристалу, збільшення часу досягнення необхідного перенасичення адатомів у момент утворення нової фази в інтервалі температур 1073...1173 К. Збільшення температури понад 1173 К знімає кристалізаційні утруднення в момент утворення тривких агрегатів нової фази. За подальшого підвищення температури фіксуються явно виражені деполяризаційні процеси.

Під час електроосаджування карбідів на різні монокристалічні основи вони структурно невідповідні. Гетероепітаксialьні шари карбідів молібдену і вольфраму осаджували з розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-MoO}_3(\text{WO}_3)\text{-CO}_2$ при температурі 1123 К і густині струму 5...10 А/м² на монокристалічні основи з молібдену і вольфраму різної орієнтації. За електролізу на молібденових основах з орієнтаціями {100}, {111} і {112} і вольфрамових з орієнтаціями {112} отримано шари з однією чи двома переважними орієнтаціями. Основна площина, присутня в гранці, – базисна {001}. Орієнтаційні співвідношення, визначені рентгеноструктурним аналізом наступні:



Viktor Malyshev^{1,2}, Angelina Gab², Nataliia Uskova¹

ELECTROCHEMICAL STUDY OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN CARBIDES CRYSTALS NUCLEATION IN OXIDE MELTS

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina Ave., 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: viktor.malyshev.igic@gmail.com*

²*University "Ukraine", Lvivska St., 23, 03115 Kyiv, Ukraine*

As a result of study of processes of currentless diffusion saturation and metallothermic reduction, synthesis conditions for obtaining of chromium silicides in the form of superfine powders and coatings were found.

Key words: molybdenum, tungsten, carbides, crystals nucleation, electrochemistry, oxide melts.

УДК 621.35

***Andrii MANUILOV¹, Viktoriia SHTEFAN¹, Hanna LUCHNYK¹,
Rostyslav PANKRATOV¹***

COMPLEX TESTING OF THE DEVICE FOR THE ELECTROCHEMICAL GENERATION OF THE ANTISEPTIC

¹ *National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Kyrypychova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine*

This work is cross-disciplinary, and contains general information on a comprehensive study conducted in 2017–2018. This study was devoted to the development of a fundamentally new aerosol antiseptic. This antiseptic is generated by a device that operates on an electrochemical principle. For research was supplied the prototype of device, developed by Modern Biochem Technologies Ltd. The prototype generates the antiseptic "Dew", consisting of stabilized particles of silver and water. The effectiveness of the prototype was determined against a wide range of test-strains.

The use of some alcohol-based antiseptics can lead to the formation of poly-resistant strains of pathogenic microorganisms. Existing natural antiseptics based on ionic, nano- or colloidal silver have insufficient efficacy. Specialists of the Ukrainian company Modern Biochem Technologies Ltd. were developed, created and patented [1] a portable and self-contained device for the generation of a harmless for humans and natural antiseptic "Dew". We conducted a comprehensive study, which included more than 200 microbiological tests, 5 tests on an atomic-adsorption spectrometer, a complex test on the potentiostate-galvanostate. The terms and some results of these tests are given below.

Materials and equipment. Antiseptic Dew was prepared by the prototype portable device. The composition of the used water is shown in Table 1. Microbiological research were carried out in the Laboratory of Biochemistry and Biotechnology of the Mechnikov Institute. The test was carried out on four test strains from the American Type Culture Collection: *E. Coli* ATCC 25922, *Staphylococcus Aureus* ATCC 25923, *Candida Albicans* ATCC 885-653 and *Proteus Vulgaris* ATCC 4636 with a billion concentration of colony forming units in 1 ml (10^8 - 10^9 CFU/mL, \ln CFU/mL = 19.57 ... 20.72).

The silver content in the Dew antiseptic was determined by atomic absorption spectrometer MGA-915MD at the Laboratory of Analytical Ecological Studies of the Karazin Kharkov National University. An electrochemical study of the prototype was carried out on the potentiostate IPC-pro in the Department of Technical Electrochemistry of the National Technical University "KhPI".

Table 1. Composition of water for the preparation of Dew

Таблиця 1. Склад води для приготування антисептика "Dew"

Dry residue	100 – 300 ppm	Magnesium	40 ppm
Total alkalinity	4 mmole/L	Sodium	150 ppm
Total hardness	5 mmole/L	Phosphorus	0.3 ppm
Potassium	40 ppm	Iodine	20 ppb
Calcium	75 ppm		

The results obtained by the research were divided into three blocks: antiseptic efficacy, antiseptic composition, electrochemical studies.

Antiseptic efficacy was determined by the effect of the antiseptic on test-strains. More detailed information about microbiological research You may find in [2]. The most significant results of the microbiological test are shown in Figure 1.

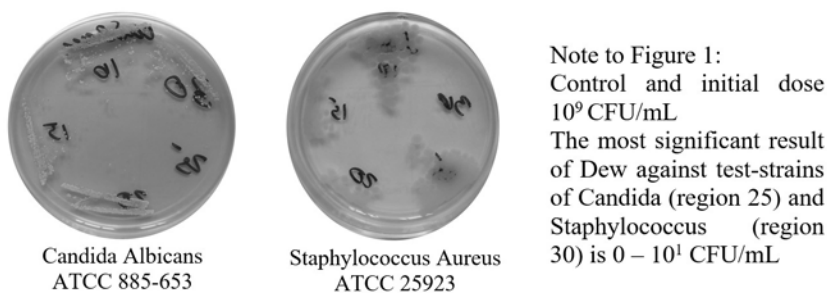
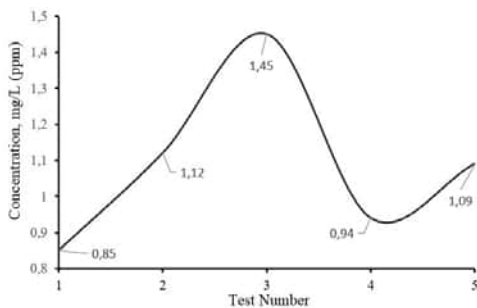


Fig. 1. Some of the most significant results of microbiological tests

Рис. 1. Деякі найбільш значущі результати мікробіологічних тестів

More information about the antimicrobial activity of Dew may be found in [3 and 4].

The composition of water for preparation of antiseptic Dew is specified above. The concentration of silver in the antiseptic is shown in Figure 2.



Note to Figure 2:

The control of the silver concentration in the antiseptic Dew was carried out in same time that the microbiological tests with intervals of 1 to 3 weeks. The prototype and mode of its work didn't change.

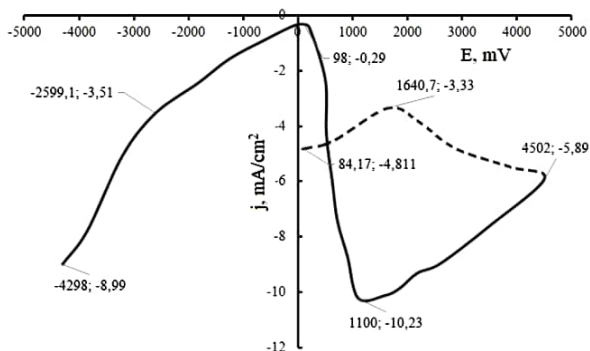
The most probable factors of the scatter of concentration range: air temperature at the test, the presents or absence of oxide film, inaccuracy in samples preparation.

Figure 2. Range of the silver content in Dew

Рисунок 2. Діапазон концентрацій срібла у Dew

Antiseptic Dew, generated by the prototype of the autonomic device developed by Modern Biochem Technologies Ltd., has a pronounced antiseptic effect. The silver content in Dew is more than 20 times less than in commercial analogues, for example, in colloidal silver DE-SEPT by TM Whirl. And even in this case, the antimicrobial efficacy of Dew is much higher.

Electrochemical research consisted in the recording and analysis of voltamperograms of silver (Figure 3) in water (Table 1). The purpose of the tests was to determine the most significant technological parameters: the domain of potentials of active dissolution, the maximum current density and the height of the backward peak.



Note to Figure 3:

The dashed line is a straight course and the solid line is the reverse course of the dependence. Were used silver-chloride reference electrode. All the potentials were adduced according to the standard hydrogen electrode. The most significant points of dependence are provided with a signature, the first digit of which shows the potential "E", and the second digit shows the current density "j".

Fig. 3. Voltamperogram of silver in the water

Рис. 3. Вольтамерограма срібла у воді

The analysis of current-voltage dependencies allows us to significantly optimize the technological parameters of the prototype operation, reducing energy costs and increasing the efficiency of the prototype.

1. *Manuilov M.B., Martynov A.V., Klein U.B., Manuilov A.M., Honcharenko Y.A.* Patent of Ukraine 123374 "Device for water and surfaces disinfection by silver and copper ions" (in Ukrainian).
2. *Manuilov A.M., Martynov A.V.* Antiseptic spray based on stabilized silver particles: an analysis of antiseptic properties and comprehensive comparison // *Ann. of Mechnikov Institute.* – 2018. – Vol. 1. – P. 14–21.
3. *Manuilov A.M., Martynov A.V.* The analysis of the threat of reusing PET bottles for the storage of drinking water // *Ann. of Mechnikov Institute.* – 2017. – Vol. 4. – P. 26–32.
4. *Мануйлов А.М., Клейн Е.Б., Мартынов А.В., Московкин В.М.* Технология обеззараживания и очистки фонтанов // *Экологический вестник России.* – 2018. – №1. – С. 12–17.
5. *Штефан В.В. и др.* Вольтамперометрия d^4 – d^{10} металлов // *Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы Междунар. науч.-техн. конф., 24–25 ноября 2016 г.* – Минск : БГТУ, 2016. – С. 275–278.

Андрій Мануйлов¹, Вікторія Штефан¹, Ганна Лучник¹, Ростислав Панкратов¹

КОМПЛЕКСНЕ ТЕСТУВАННЯ ПРИСТРОЮ ДЛЯ ГЕНЕРАЦІЇ АНТИСЕПТИЧНОГО ЗАСОБУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ПРИНЦИПІ РОБОТИ

¹ *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра Технічної електрохімії, вулиця Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна*

Доповідь присвячена висвітленню деяких найбільш значущих результатів комплексного дослідження електрохімічного портативного пристрою, що був наданий Modern Biochem Technologies Ltd. Комплексне дослідження включало мікробіологічні тести, аналіз зразків антисептичного засобу Dew на атомно-адсорбційному спектрометрі, зняття та аналіз вольтамерограм електродної коміри прототипу. За результатами комплексного дослідження антисептик проявив високі та сталі антисептичні властивості при порівняно низьких концентраціях діючої аргентумвмісної сполуки.

Ключові слова: електрохімічна генерація, антисептик, срібло

УДК 541.136; 541.138

Вадим МАТВЄЄВ**ЗАКОН ПЕЙКЕРТА. ТЕОРІЯ І ПЕРЕВІРКА**

Український державний хіміко-технологічний університет, НДЛ акумуляторних систем, кафедра матеріалознавства, просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна; e-mail: vvm2@i.ua

Добре відомо, що розрядна ємність хімічних джерел струму (ХДС) та окремих електродів, знижується зі збільшенням струму розряду. Зазвичай ця залежність описується емпіричним законом В. Пейкєрта

$$Q = \text{const} \cdot I^{-\alpha}, \quad \alpha \sim 0,2 \div 0,7 \quad (1)$$

або його модифікаціями [1]. На жаль, всі ці рівняння отримані на основі чисто емпіричних даних і не дають вказівок на природу зниження ємності та можливі шляхи її збільшення.

В багатьох випадках електроди ХДС (елементів, акумуляторів) являють собою пористі матриці, що мають електронну провідність, просочені електролітом та містять електрохімічно активні тверді реагенти. В процесі розряду (заряду) таких електродів активні речовини або їх складові розчиняються в електроліті або твердій фазі і дифундують до найближчого місця контакту електроліту з фазою, яка має електронну провідність. У цьому місці відбувається електрохімічна реакція і формується продукт, який поступово накопичується. Коли концентрація продукту досягає деякого рівня пересичення, утворюються і починають рости кристали нової фази. Встановлюється квазістаціонарний процес в ході якого кристали вихідних реагентів розчиняються, продуктів - ростуть.

Теорія, що описує такі процеси, була побудована в роботах [2–4] і дозволила вивести аналітичний вираз для поляризаційної характеристики та її еволюції в процесі заряду-розряду. Аналізуючи поляризаційну характеристику можна отримати простий вираз, який пов'язує ємність при гальваностатичному режимі розряду з величиною струму I_m , що припадає на одиницю маси активної речовини

$$Q = Q_0 \left\{ 1 - \frac{1}{\delta} \left[1 + 3F \left(\frac{n c_0 D}{v \rho} \right) \left(\frac{\sqrt[3]{\delta}}{r_0^2} \right) \frac{1}{I_m} \right]^3 \right\} \dots \quad (2)$$

Тут Q_0 – максимальна теоретична ємність електрода, F – число Фарадея. Параметри згруповані в перших круглих дужках, характеризують фізико-хімічні властивості твердого реагенту та електрохімічної реакції. Це – розчинність c_0 , коефіцієнт дифузії D , щільність твердого реагенту ρ , а також число електронів, що переносяться в процесі елементарного акту електрохімічної реакції n та відповідний стехіометричний коефіцієнт v . Параметри в наступних круглих дужках характеризують початковий радіус частинок реагенту r_0 і щільність їх упаковки в матриці $\delta \leq 1$ (відношення обсягу кристала до об'єма пори з кристалом). Ці параметри можна змінювати в процесі виготовлення електродів. Як видно з рис. 1, а і виразу для безрозмірного параметра струму $i = I_m (v \rho r_0^2) / (3F n c_0 D)$ ефективність

використання активного матеріалу $K = Q/Q_0$ в електроді визначається дисперсністю реагенту ($\propto 1/r_0^2$) і щільністю його упаковки в матриці (зростає при $\delta \rightarrow 1$).

Справедливість рекомендацій, що випливають з теорії, та зіставлення з експериментом дається на прикладі системи антрахінон (AQ) – сажа (СВ). Для отримання мікрокристалічних активних мас AQ-СВ використано метод висалювання AQ на сажі [5]. Було досліджено декілька саж різної насипної щільності ρ_{pd} , наприклад, сажа **A** з $\rho_{pd} = 0,13 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ і середнім розміром часток 1,2 мкм та сажа **B** сітчастої структури з $\rho_{pd} = 0,08 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Для зіставлення з теорією (рис. 1, б) використовувалась тонкі пресовані електроди з сажею **A** ($m_{AQ} : m_{CB} = 1 : 1$; $m_{AQ} = 32,1 \text{ мг}$; електроліт – 1 М H_2SO_4 , базовий струм $I = 1 \text{ mA}$; при $I \rightarrow 0$ ємність – 26,0 Кл – 87% від теоретичної). При розрахунку по (2) прийнято: $r_0 = 0,25 \text{ мкм}$ (оцінено з фото); $\delta = 0,95$. Параметри: $\rho = 1,33 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; $c_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $D = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – літературні данні.

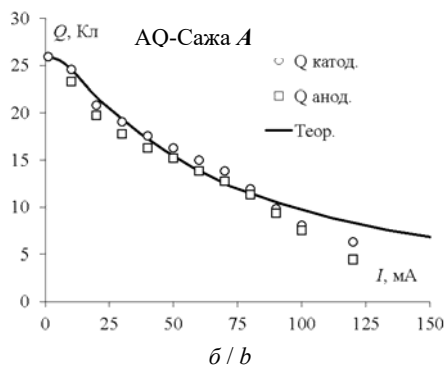
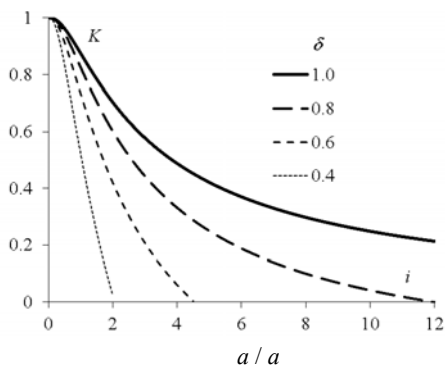


Рис. 1. $Q(I)$ характеристики розраховані за (2) (а) та їх зіставлення з експериментом (б)

Fig. 2. $Q(I)$ characteristics calculated from (2) (a) and their comparison with experiment (b)

Відхилення експериментальних значень при великих струмах обумовлено значною дисперсністю розмірів часток сажі та відповідною дисперсністю кристалів AQ і параметра δ .

З метою знайти оптимальне співвідношення AQ : СВ виготовляли електроди фіксованою масою $m_{AQ} = 10 \text{ мг}$ і різною кількістю сажі. Електроди заряджали струмом 0,25 мА, розряджали струмом 0,25 та 2,5 мА. Результати досліджень електродів з сажми **A** і **B** наведені на рис. 2. Виходячи з електронно-мікроскопічних зображень саж та активних мас високу ємність та електропровідність активної маси **B** можна пояснити тим, що AQ «висолувався» не на поверхні сажі як випадку **A**, а щільно заповнює нанорозмірну вуглецеву сітку з розмірами клітин $< 500 \text{ нм}$, тобто реалізує бажаний випадок, коли $r_0 \rightarrow 0$, $\delta \rightarrow 1$.

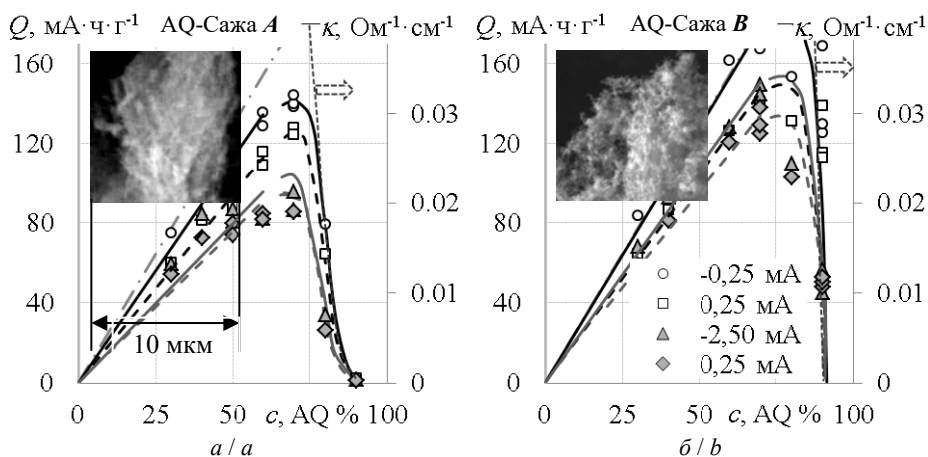


Рис. 2. Залежність питомої ємності та електропровідності активної маси від вмісту AQ
Fig. 2. Dependence of the active mass specific capacity and its conductivity on the content AQ

1. Galushkin N., Yazvinskaya N., Galushkin D. Models for evaluation of capacitance of batteries // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Vol. 9 – P. 1911–1919.
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 [NATO Science Series II. Mathematics, physics and chemistry]. – Dordrecht: Springer, 2006. – Vol. 229. – P. 453–471.
3. Матвеев В.В. Пористый электрод с труднорастворимыми неэлектропроводными реагентами. Поляризационная характеристика элементарной ячейки // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 8. – С. 911–918.
4. Матвеев, В.В. Теория электрохимической перекристаллизации твердых реагентов пористых электродах // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 55–57.
5. Matveev V.V., Korneev N.V., Barsukov V.Z., Iluk N.B. The study of anthraquinone electrode physical-chemical properties // 44th ISE meeting : Abstracts. – Berlin, : DECHMA, 1993. – P. 471.

Vadim Matveev

PEUKERT'S LAW. THEORY AND CHECKING

Ukrainian State University of Chemical Engineering, SRL Accumulator Systems,
 Department of Materials Science, Gagarin Av., 8, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: vvm2@i.ua

Using mathematical description of the processes of recrystallization of solid reagents in the pores of the electrode matrix the expression is derived that describes the capacitance dependence on the discharge current value and that corresponds to the well-known empirical Peukert's law. The equation shows that the efficiency of the electrode active material is determined by the dispersion of the reagent and the packing density in the matrix.

The theoretical characteristics is compared with the experimental data obtained on the anthraquinone-carbon black electrodes.

Key words: Peukert's equation, recrystallization, theory, application, anthraquinone, electrode

УДК 541.138

***Ольга МАТРУНЧИК, Альона ТУЛЬСЬКА, Світлана ДЕРІБО,
Сергій ЛЕЩЕНКО***

**АНОДНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ
МЕТАНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: olenka12578@gmail.com*

Метансульфонова кислота (МСК) – сильна органічна кислота яка застосовується як каталізатор реакцій нітрування, етерифікації, алкілування, полімеризації олефінів, а також використовується для приготування електролітів, в хімічній, електронній та радіотехнічній галузях промисловості і при отриманні фармацевтичних препаратів. МСК одержують хімічним і електрохімічним методами. МСК традиційно отримують хімічним способом – шляхом окиснення диметилдисульфиду сульфатною кислотою. Оскільки цей метод потребує додаткових вихідних речовин кінцевий продукт забруднюється ними. Альтернативною є електрохімічна технологія. Синтез метансульфонової кислоти відбувається під час перебігу анодної реакції – окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО). Синтез метансульфонової кислоти перебігає при високих значеннях анодного потенціалу (більш позитивний за 1,8 В).

Застосування електрохімічного методу окиснення ДМСО дозволяє керувати процесом. Електродні процеси, при електрохімічному синтезі МСК досліджували методом вольтамперометрії [1]. Параметрами керування є: потенціал аноду, каталітична активність матеріалу аноду, температура електроліту, промотуючі та інгібуючі добавки в електроліт.

Водні розчини ДМСО мають низьку питому провідність. Як фоновий електроліт був використаний водний розчин $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Розбавлені розчини сірчаної кислоти мають високу стабільність. Сульфат іони таких розчинів не піддаються окисненню. В водному розчині ДМСО, що містить $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, на платиновому аноді, перебігають суміщені процеси виділення кисню та пероксиду водню. При виділенні цих речовин, на поверхні аноду будуть утворюватись кисень вмісні частки радикального типу. Ці частки приймуть участь і в окисненні ДМСО.

ДМСО окиснюється ступінчасто, на першому ступені $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ окиснюється до $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, а на другому $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ окиснюється до $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ [1, 2].

При додаванні ДМСО в фоновий електроліт було виявлено появу напівхвилі на циклічних вольтамперних залежностях (рис. 1) в області потенціалів 1,5...1,8 В. Значення граничної густини струму в області потенціалів 1,5...1,8 В залежить від концентрації ДМСО. Різниця між швидкостями прямого та зворотного ходу поляризаційних залежностей вказує на значний вплив адсорбційних процесів на поверхні платинового аноду.

Гранична густина струму окиснення ДМСО в області потенціалів 1,5...1,8 В відповідає першій ступені окиснення до диметилсульфону (ДМС). Наявність ДМС в розчинах після електролізу ДМСО при потенціалах 1,5...1,7 В підтверджено ре-

зультатами ІЧ-спектроскопії. На ІЧ спектрах були виявлені характерні смуги поглинання, відповідні $O=S=O$ групі в області частот $1420\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ і $S=O$ групі в області частот $1225\text{--}980\text{ cm}^{-1}$.

Підйом густини струму на вольтамперних залежностях окиснення ДМС в МСК спостерігався при потенціалах вище $1,87\text{--}1,89\text{ В}$ (рис. 1). Порівняння ходу вольтамперних залежностей без та з додавання ДМСО вказує на суттєве збільшення анодних потенціалів.

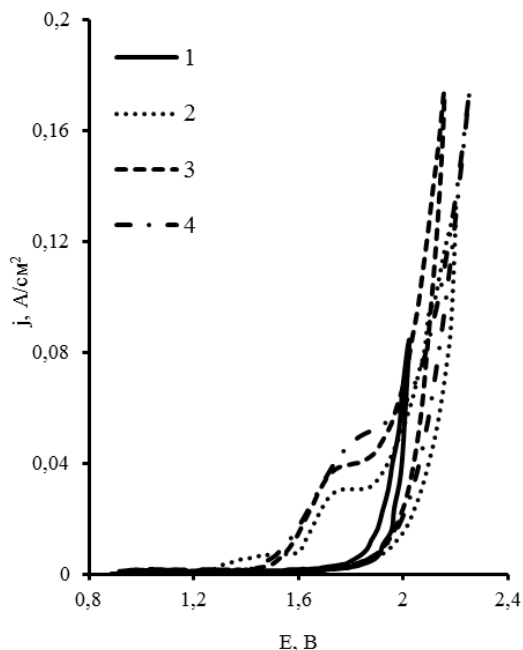


Рис. 1. Циклічні вольтамперні залежності на платиновому аноді в $0,2\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ без добавки (1) і з добавкою ДМСО ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$): 2 – 1; 3 – 3, 4 – 4

Fig. 2. Cyclic volt-ampere dependences on the platinum anode in $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ without additive (1) and with the addition of DMSO ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 2 – 1; 3 – 3, 4 – 4.

Одержані залежності дозволяють говорити про протікання процесу окиснення ДМСО до МСК через проміжну стадію утворення ДМС. Отримані залежності дозволили обґрунтувати діапазон робочих густин струму для проведення електрохімічного синтезу ДМС та МСК. При проведенні електролізу в діафрагмовому електролізері при густині струму $100\text{--}250\text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ продуктом анодного процесу був ДМС з виходом за струмом 37%. Наявність МСК не була зафіксована.

При електролізі з густиною струму $600\text{--}800\text{ м}\cdot\text{A}^{-2}$ була отримана МСК з виходом за струмом 64%. Ефективність електрохімічного синтезу МСК підвищувалася з ростом температури електролізу. Зростання температури електроліту сприяло зниженню питомої витрати електроенергії.

МСК виділялися з електроліту при охолодженні до 278...300 К. МСК випадав в осад у вигляді безбарвних кристалів, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, з наступним промиванням дистильованою водою при температурі не вище 278 К. Маточний розчин, після донасичення по ДМСО відправляли на наступний цикл електролізу.

Кристали МСК зневоднювали з використанням концентрованої сірчаної кислоти. Очищені кристали аналізували методом ІЧ спектроскопії. На ІЧ спектрах були виявлені характерні смуги поглинання, відповідні $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ групі в області частот $1030\text{--}1092\text{ см}^{-1}$ і OH^- групи в області частот $2942\text{--}3031\text{ см}^{-1}$.

Показана можливість електрохімічного синтезу ДМС і МСК з водних розчинів ДМСО. Протікання процесу окиснення ДМСО до МСК через проміжну стадію утворення ДМС. В окисненні ДМСО і ДМС приймають участь кисень вмісні частки радикального типу, що утворились на поверхні платинового аноду. Встановлено, що при використанні гладкого платинового анода, при густині струму $100\text{--}250\text{ м}\cdot\text{А}^{-2}$ єдиним продуктом анодного процесу був ДМС з виходом за струмом 37 %, при густині струму $600\text{--}800\text{ м}\cdot\text{А}^{-2}$ була отримана МСК з виходом за струмом 64 %.

1. *Матрунчик О. Л., Тульський Г. Г., Лещенко С. А., Тульская А. Г., Рутковская Е. С.* Разработка технологических показателей электрохимического синтеза метансульфоновой кислоты // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 321–325.
2. *Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю., Хибиев Х.С.* Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59, Вып. 12. – С. 100–106.

Olya Matrunchyk, Alena Tulskaaya, Svetlana Deribo, Serhii Leshchenko

ANODIC PROCESSES IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF METHANESULFONIC ACID

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technological Electrochemistry, Kyrypchova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: olenka12578@gmail.com

Synthesis of methanesulfonic acid occurs during the course of an anode reaction – oxidation of dimethyl sulfoxide (DMSO). The application of the electrochemical method of oxidation DMSO allows you to control the process. The control parameters are: the potential of the anode, the catalytic activity of the anode material, the temperature of the electrolyte, promoters and inhibitors in the electrolyte. Voltamperic dependences of methanesulfonic acid from dilute solutions of DMSO with background with sulphate acid were contemplated. The emergence of a half-wave at cyclic voltammetric dependences and the dependence of its limiting current density on the concentration of DMSO indicates the occurrence of adsorption processes. We can talk about the process of oxidation of DMSO to methanesulfonic acid through the intermediate stage of the formation of dimethylsulphone. The possibility of electrochemical synthesis of methanesulfonic acid in a diaphragm electrolyzer with the ratio of the anode current density to the cathode 20:1 is shown.

Key words: methanesulfonic acid, dimethylsulfone, dimethylsulfoxide, electrochemical synthesis.

УДК 544.6

***Лілія МОЛОТОВСЬКА¹, Дмитро ШАХНІН², Віктор МАЛИШЕВ^{1,2},
Джуліус ШУСТЕР³***

СИЛІЦИДИ ХРОМУ: МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ОКСИДАЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: viktor.malyshhev.igic@gmail.com

²Університет «Україна», вул. Львівська, 23, 03115 Київ, Україна

³Віденський університет, Університетсрінг, 1, 1010 Відень, Австрія

Досліджено кінетичні параметри утворення і властивості покриттів MSi_2 ($M = Cr, Mo, W$) при безструмовому дифузійному насиченні силіциєм важкоплавких металів у хлоридно-фторидних розплавах. При синтезі силіцидних покриттів методом безструмового перенесення кремнію на поверхню металевих пластинок хрому в галогенідному розплаві використовували системи $NaCl-KCl_{\text{екв}}-NaF(20 \text{ мол.}\%)-Na_2SiF_6(5 \text{ мол.}\%)$ та $NaCl-KCl_{\text{екв}}-NaF(20 \text{ мол.}\%)-Na_2SiF_6(10 \text{ мол.}\%)$ із додаванням порошку кремнію (20моль.% від маси всієї суміші).

Кінетику утворення покриттів силіцидів при дифузійному насиченні металів VI-V групи силіциєм в розплаві $NaCl-KCl_{\text{свт}}-NaF(20 \text{ мол.}\%)-Na_2SiF_6(5 \text{ мол.}\%) + 20 \text{ мол.}\% Si$ було досліджено методом гравіметрії. Як кількісну характеристику дифузійного насичення використовували зміну маси досліджуваних зразків на одиницю площі поверхні (P) протягом заданого часу. Результати експериментів апроксимували рівнянням:

$$P = k_m \tau^n, \quad (1)$$

де τ – тривалість процесу, год; k_m – константа швидкості процесу ($г/(см^2 \times год^n)$); n – показник степеня. Розсіювання емпіричних значень P відносно кривої (рівняння (1)), що описує експериментальну залежність, оцінювали величиною відносної похибки ($\Delta P/P, \%$).

Параболічна залежність зміни питомої маси від часу дифузійного насичення Cr, Mo і W силіциєм у системі $NaCl-KCl_{\text{свт}}-NaF(20 \text{ моль.}\%)-Na_2SiF_6(5 \text{ моль.}\%)$ та значення показника степеня n рівняння (1) для всіх досліджуваних систем близько 0,5 свідчать, що лімітуючою стадією процесу є дифузія атомів Si в твердій фазі. Значніше збільшення маси зразків при температурі 1073 К вказує на зростання швидкості дифузії атомів Si з підвищенням температури.

Виявлено, що в умовах експерименту на поверхні хромової пластинки утворюється декілька структурних зон, які відрізняються за складом. Силіциди із низьким вмістом кремнію $CrSi, Cr_5Si_3$ формуються ближче до металевої основи, тоді як силіцид $CrSi_2$ формується на поверхні хрому. Товщина силіцидного шару становить близько 70 мкм.

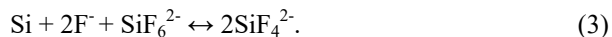
Показано, що на поверхні молібдену і вольфраму формуються покриття, добре зчеплені з металевою основою, товщиною близько 40 мкм і 15 мкм, відповідно. Встановлено, що на поверхні молібдену і вольфраму утворюються однофазні дифузійні шари. Атомне співвідношення металу і силіцію по всій області силіцид-

ного покриття становить близько 33 ат. % і 67 ат.%, відповідно, що відповідає формулі силіциду MSi_2 ($M = Mo, W$).

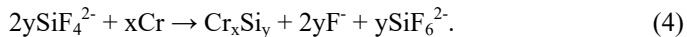
Для оцінки швидкості дифузії в системах M-Si ($M = Cr, Mo, W$) обчислено коефіцієнт дифузії (D):

$$D = d^2/4\tau, \quad (2)$$

де d^2 – товщина покриття (см), τ – тривалість експерименту (с). Значення D для системи Cr-Si становить $3,5 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, для Mo-Si – $1,85 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, для WSi_2 – $0,69 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Отже, швидкість дифузійного насичення силіцієм хрому у 2 рази більша, ніж молибдену та у 5 разів більша, ніж вольфраму. Встановлено оптимальне співвідношення компонентів розплаву і тривалість експерименту, при яких утворюється однофазний покриття $CrSi_2$. Збільшення в розплав частки фторсилікату натрію (Na_2SiF_6) до 10 мол. % та тривалості експерименту не більше 8 год приводило до формування однофазного покриття силіциду, товщиною близько 19 мкм. При тривалості експерименту понад 8 год, між металевою основою хрому і шаром дисиліциду формується шар силіциду $CrSi$ товщиною ≥ 1 мкм, що може бути пов'язано із зниженням концентрації фторсилікату в розплаві. При одночасній наявності в розплаві йонів SiF_6^{2-} і елементарного Si відбувається реакція репропорціонування з утворенням йонів нижчого ступеня окиснення SiF_4^{2-} :

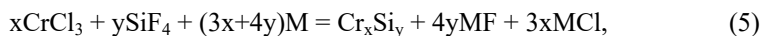


На поверхні металу йони SiF_4^{2-} диспропорціонують до SiF_6^{2-} і елементарного Si (4), який дифундує в поверхню хромової пластинки, утворюючи з нею сплав силіциду хрому:



Підвищення вмісту фторсилікат-йонів у розплаві прискорює перенесення силіцію до поверхні хрому. Відповідно, підвищується швидкість дифузії атомів Si в твердій фазі, що є дуже важливим на початковій стадії утворення силіцидного покриття. Оскільки відбувається взаємна дифузія крізь шар силіциду: атомів Si в напрямку до металевої основи і атомів хрому в протилежному напрямку – покриття формується на поверхні металу. У системах Mo-Si та W-Si швидкість дифузії атомів металів є набагато нижчою порівняно із швидкістю дифузії атомів силіцію, що пояснюється щільнішою структурою Mo і W.

З метою дослідження закономірностей утворення силіцидів хрому відновленням хром- і силіційвмісних сполук активними металами (K, Na, Mg, Ca) в температурному інтервалі 873–1273 K проведено термодинамічні розрахунки значення зміни енергії Гіббса (ΔG) за схемою реакції:



де $M = K, Na, Mg, Ca$, $Cr_xSi_y = Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi, CrSi_2$. Встановлено, що зменшення значення зміни енергії Гіббса відбувається в ряду: $Mg > Ca > Na > K$ із збільшенням температури для всіх силіцидів, що пояснюється положенням цих металів-відновників у ряду активності металів. За зменшенням значення зміни енергії Гіббса силіциди розташовані у такому порядку: $CrSi_2 > CrSi > Cr_5Si_3 > Cr_3Si$. Виходячи із результатів термодинамічних розрахунків встановлено, що із збільшенням вмісту Si у складі силіциду термодинамічна ймовірність утворення сполуки знижується.

При синтезі силіцидів хрому методом спільного відновлення хром- і силіцієвмісних сполук як вихідні реагенти використовували CrCl_3 і Na_2SiF_6 , узяті у стехіометричних співвідношеннях 3:1, 5:3, 1:1 та 1:2. Як активних металів-відновників використовували металічні натрій і магній. Показано, що дифракційні піки продуктів, отриманих металотермічним відновленням, відповідають сполукам Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi та CrSi_2 . Результати дослідження мікроструктури порошоків методом ТЕМ показали, що розмір частинок силіцидів, отриманих металотермічним відновленням, становить 1-3 мкм в діаметрі.

Таким чином, встановлена кореляція між розмірами частинок силіцидів та природою метала-відновника свідчить, що використання натрію в реакціях відновлення хром- і силіцієвмісних сполук сприяє підвищенню дисперсності частинок отриманого продукту.

Результати термогравіметричного аналізу (ТГА) показали, що маси зразків до температури 873 К не змінюються. Збільшення маси інтервали від 873–1273 К для порошоків CrSi_2 , отриманих електролізом і натрійтермічним відновленням становлять 5,1 %, та 4,7 %, відповідно, а покрив, отриманий безструмовим перенесенням – 5,8 %. На кривих диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) спостерігається один значний екзотермічний пік при 1073 К для порошку дисиліциду хрому одержаного електролізом, тоді як екзотермічний пік на ДСК кривій в області 973 К спостерігається при дослідженні зразків CrSi_2 , отриманих безструмовим перенесенням та натрійтермічним відновленням. Корелюючи дані кривих ТГА і ДСК, встановлено, що окиснення порошку CrSi_2 , отриманого електролізом відбувається при температурі близько 1073 К, тоді як температура окиснення зразків, отриманих безструмовим перенесенням та натрійтермічним відновленням, становить 973 К. Окиснення лише незначної частини поверхні зразків CrSi_2 можна пояснити утворенням на їх поверхні захисного шару SiO_2 , що перешкоджає подальшому окисненню силіциду.

Lilia Molotovska¹, Dmytro Shakhnin², Viktor Malyshev^{1,2}, Julius Schuster³

CHROMIUM SILICIDES: OBTAINING METHODS AND OXIDATION ABILITY

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina Ave., 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: viktor.malyshev.igic@gmail.com*

²*University "Ukraine", Lvivska St., 23, 03115 Kyiv, Ukraine*

³*University of Vienna, Universitätsring, 1, 1010 Vienna, Austria*

As a result of study of processes of currentless diffusion saturation and metallothermic reduction, synthesis conditions for obtaining of chromium silicides in the form of superfine powders and coatings were found.

Key words: chromium, silicon, silicides, currentless diffusion saturation, metallothermic reduction, superfine powders, electrochemical synthesis.

УДК 54.057:544.653:621.13:661.13

**Kseniia KOVALENKO, Vadym KOVALENKO, Valerii KOTOK,
Alekssei SYKCHIN, Boris ANANCHENKO, Andrei BURKOV,
Oleksand BASKEVICH, Nikolai NIKOLENKO**

**SOLID STATE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Ni, Ni-Co AND Ni-Al
HYDROXIDE FROM HYDRATE AND ANHYDROUS PRECURSORS AS AN
HYBRID SUPERCAPACITORS ACTIVE SUBSTANCE**

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology,
Department of Analytical Chemistry and Chemical Technology of Food Additives and Cosmetics,
8, Gagarin Ave., 49005 Dnipro, Ukraine; E-mail: n_nikolenko@ukr.net*

²*Ukrainian State University of Chemical Technology,
Department of Processes, Apparatus and General Chemical Technology,
8, Gagarin Ave., 49005 Dnipro, Ukraine;*

³*Vyatka State University, Department of Technologies of Inorganic Substances and
Electrochemical Manufacturing, 36, Moskovskaya Str., 610000 Kirov, Russian Federation*

⁴*Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Technology of Inorganic
Substance and Ecology, 8, Gagarin Ave., 49005 Dnipro, Ukraine;*

Hybrid supercapacitors with nickel hydroxide electrode [1] are widely used as modern power sources for starting and working of different types of electric engines as well as for support of computer and equipment continuous work. Mechanochemical activation [2] or synthesis [3, 4] are one of the ways for obtaining of Ni(OH)₂ with advanced characteristics. The main aim of this work is to propose the solid state mechanochemical synthesis of nickel hydroxide with improved electrochemical activity by low energy activator with using hydrated or anhydrous precursor. Ni(OH)₂ samples, synthesized by mechanochemical method, have been investigated by PXRD, TG, DSC, SEM, EDX, cyclic voltammogram and galvanostatic charge-discharge cycling.

By means of PXRD, TG, DSC it has been established that material obtained by hydrate and anhydrous synthesis is β-Ni(OH)₂. By means of PXRD it has been proved the formation of nickel hydroxide directly during of mechanochemical synthesis and has been shown obtaining of 4Ni(OH)₂·NiOOH. When double amount NaOH was used, NaNiO₂ formation was detected.

It was detected that hydrate synthesis sample is sodium-doped Ni(OH)₂ with nano-thickness hexagonal particles, anhydrous synthesis sample is sulfate-doped Ni(OH)₂ with spherical morphology. Cyclic voltammograms exhibit the higher electrochemical activity of the pure Ni(OH)₂ sample prepared by twice longer anhydrous synthesis, and Ni-Co and Ni-Al hydroxide samples prepared by anhydrous synthesis from sulfate precursors. By means of the galvanostatic charge-discharge curves, the specific capacities of the samples have been calculated. It was show highest specific capacities of the pure Ni(OH)₂ sample prepared by twice longer anhydrous synthesis and Ni-Co and Ni-Al hydroxide samples prepared by anhydrous synthesis from sulfate precursors: 802.7, 1332.8, 1072.2 F/g at 1–2 C and 196.7, 447.4, 404.8 F/g at 15–20 C respectively.

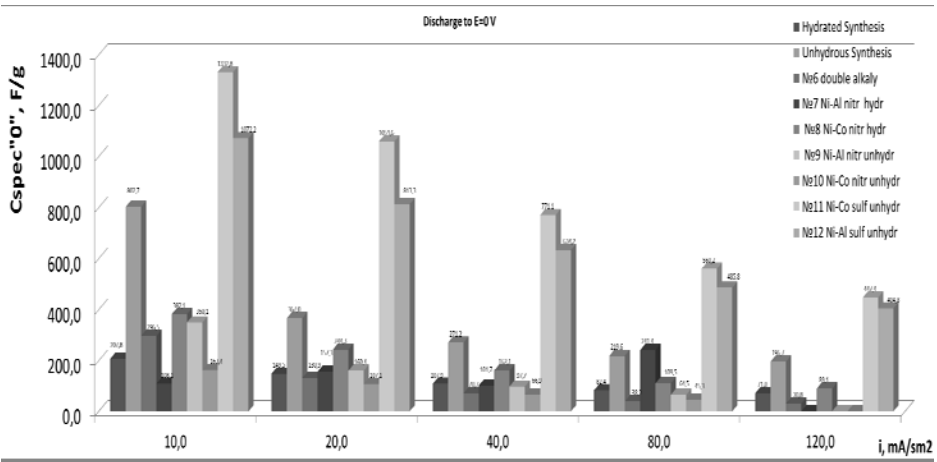


Fig. 1. Specific capacity of Ni, Ni-Co and Ni-Al hydroxide samples, synthesize by mechanochemical solid state synthesis, F/g

Рис. 1. Питома ємність зразків гідроксидів Ni, Ni-Co та Ni-Al, добутих механохімічним твердофазним синтезом, Ф/г

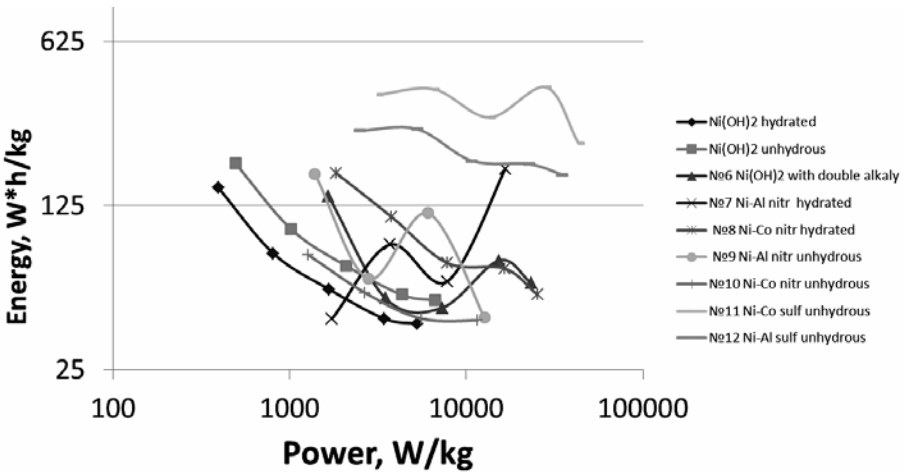


Fig. 2. Regone Diagram for Ni, Ni-Co and Ni-Al hydroxide samples, synthesize by mechanochemical solid state synthesis

Рис. 1. Діаграма Регоне для зразків гідроксидів Ni, Ni-Co та Ni-Al, добутих механохімічним твердо фазним синтезом

It was shown that the solid state mechanochemical synthesis, especially from sulfate anhydrous precursor, is perspective method for obtaining of the different nickel hydroxides as advanced materials for supercapacitors implementation.

5. *Simon P., Gogotsi Y.* Materials for electrochemical capacitors. – Nature Materials. – 2008. Vol. 7, Is. 11. – P. 845–854.
1. *Song Q.S., Chiu C.H., Chan S.L.I.* Effects of ball milling on the physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide powder // J. Appl. Electrochem. – 2006. – Vol. 6. – P. 97.
2. *Liu Y., Tang Z., Xu Q., Zhang X., Liu Y.* Ni(OH)₂ particles synthesized by high energy ball milling // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2006. – Vol. 16. – P. 1218–1222.
3. *Liu X., Yu L.* Synthesis of nanosized nickel hydroxide by solid-state reaction at room temperature // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58. – P. 1327–1330.

Ксенія Коваленко, Вадим Коваленко, Валерій Коток, Олексій Сикчін, Борис Ананченко, Андрій Бурков, Баскевич Олександр, Микола Ніколенко

ТВЕРДОФАЗНИЙ МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ Ni, Ni-Co ТА Ni-Al ГІДРОКСИДІВ З КРИСТАЛОГІДРАТНИХ ТА БЕЗВОДНИХ ПРЕКУРСОРІВ ЯК АКТИВНИХ РЕЧОВИН ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

¹*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів,
просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна, e-mail: n_nikolenko@ukr.net*

²*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра процесів, апаратів та загальної хімічної технології, просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна*

³*Вятський державний університет, кафедра технології неорганічних речовин та електрохімічних виробництв, вул. Московська, 36, 610000 Кіров, РФ;*

⁴*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна*

Отримані зразки Ni, Ni-Co та Ni-Al гідроксидів механохімічним твердо фазним синтезом. Показано, що при використанні кристалогідрат низ прекурсорів дає натрій-допований Ni(OH)₂ з гексагональними частинками нано-товщини. Використання безводних прекурсорів дає сульфат-допований Ni(OH)₂ сферичної форми. Методом ЦВА показало високу електрохімічну активність чистого Ni(OH)₂ та Ni-Co і Ni-Al гідроксидів, добутих із сульфатних безводних прекурсорів. Методом зарядно-розрядного циклювання показано найвищі питомі ємності чистого Ni(OH)₂, добутого безводним синтезом та Ni-Co і Ni-Al гідроксидів, добутих із сульфатних безводних прекурсорів: 802.7, 1332.8, 1072.2 Ф/г (1–2 С) та 196.7, 447.4, 404.8 Ф/г (15–20 С) відповідно. Показано, що твердофазний механохімічний синтез, особливо при використанні сульфатних прекурсорів, є перспективним для отримання гідроксидів нікелю як продвинутих матеріалів гібридних суперконденсаторів.

Ключові слова: механохімічний твердофазний синтез, гідроксид нікелю, питома ємність, суперконденсатор, нанорозмірність.

УДК 621.357.2

Сергій НЕСТЕРЕНКО¹, Леонід БАННИКОВ²**ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ МИШ'ЯКОВО-СОДОВОГО СІРКООЧИЩЕННЯ МЕТОДОМ ЦИКЛІЧНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

¹*Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, кафедра хімії, вул. Маршала Бажанова, 17, 61002 Харків, Україна, e-mail:nesterhnam@gmail.com*

²*Український державний науково-дослідний вузгехімічний інститут ДП «УХІН», вул. Весніна, 7, 61023 Харків, Україна, e-mail:ukhinbannikov@gmail.com*

Миш'яково-содовий спосіб очищення коксового газу від сірководню пов'язаний з протіканням окиснювально-відновної реакції (ОВР) у поглинальному розчині, тому і основні проблеми обумовлені або високою інтенсивністю протікання ОВР, або її блокуванням. Для вирішення такої технологічної проблеми необхідно коректно застосовувати способи запобігання від надмірної або недостатньої регенерації розчину. Для технологів важливо правильне трактування механізму реакцій миш'якового комплексу, перш за все, з сірководнем і киснем повітря, що застосовується для регенерації поглинального розчину. Здатність поглинаючого розчину до очищення характеризується активністю миш'якових сполук по відношенню до сірководню. На активність впливає, перш за все, температура і витрата повітря, а також цілий ряд факторів. Падіння активності розчину може трактуватися як збільшенням вмісту «кисневих» сполук миш'яку (напр. NaH_2AsO_4) в результаті підвищеної витрати повітря, так і блокуванням процесу масопереносу кисню органічними домішками. Дії персоналу цеху в першому випадку будуть спрямовані на скорочення витрат повітря на регенерацію, або на його збільшення (у другому випадку). Слід зазначити, що в технологічних регламентах цехів миш'яково-содового сіркоочищення процес трактується як реакції сполук п'ятивалентного миш'яку з різним вмістом кисню і сірки [1–2], а в стандартизованих методиках аналітичного контролю спочатку запроваджують окиснення миш'яку в As (V) перед визначенням його в формі тиосулі, окситиосулі або оксисулі. Існує кілька таких невідповідностей, розглянутих в [3–5], а один з ключових питань є наявність і участь у процесі абсорбції-регенерації миш'яку. Для підтвердження механізму перетворень зі зміною валентності миш'яку [3–5], а також у зв'язку з аналізом випадку погіршення процесу миш'яково-содового сіркоочищення, при утворенні лимонно-жовтого колоїдного осаду у поглинальному розчині, нами виконано електрохімічний аналіз поглинаючих розчинів коксохімзаводу.

Циклічні вольтамперограми визначали за допомогою потенціостату EP-20 А, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера. Виміри проводили в скляній триелектродній комірці з розділеними електродами. Як індикаторний і допоміжний електроди застосували платинові, а значення електродних потенціалів вимірювалися щодо насиченого хлоридсрібного електроду. Швидкість розгортки потенціалу становила 10 мВ/сек. Коректність отриманих вольтамперограм була підтверджена отриманням відомих піків окиснення-відновлення стандартного роз-

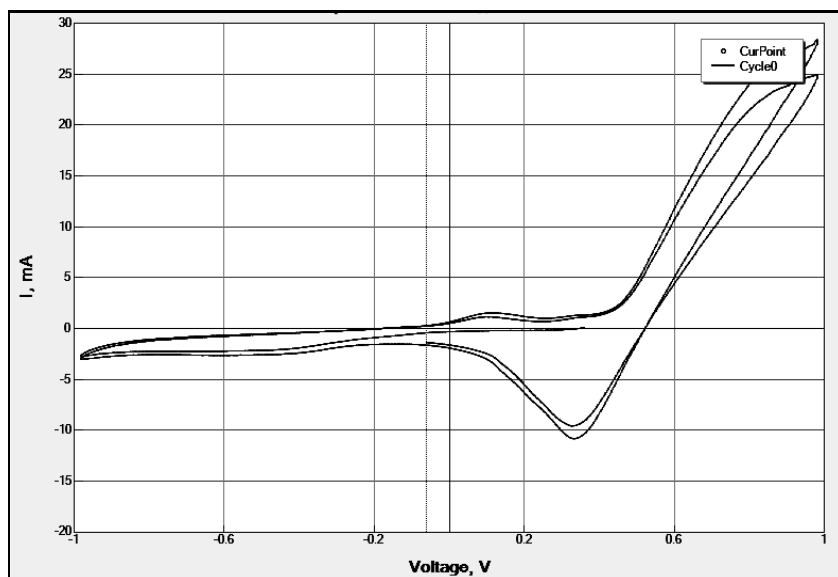


Рис. Циклічна вольтамперограма поглинального розчину миш'яково-содового сіркоочищення

Fig. Cyclic voltammetry scan of an absorbent solution of arsenic-soda desulfurization process

чину гексаціаноферату калія. На рис. наведено приклад циклічної вольтамперограми робочого розчину миш'яково-содового сіркоочищення.

На анодній гілці кривих ідентифіковані піки у діапазоні 0,34–0,50 В щодо стандартного водневого електроду (с.в.е.), що відповідає окисненню арсеніту. Подібний пік отримано на лужному розчині As_2O_3 і при розчиненні As_2S_3 (0,35–0,55 В, с.в.е.) [6], а також в лужному розчині As_2O_3 (0,50 В, с.в.е.) [7]. На катодній гілці циклічної вольтамперограми отримано пік при 0,51–0,57 В. У наших експериментах такий пік був відсутній на окремо досліджених розчинах соди, тіосульфату, трьох- і п'яти-валентного миш'яку, в тому числі у присутності сірководню. Цей пік, мабуть пов'язаний з відновленням сірковмісних проміжних продуктів п'ятивалентного миш'яку в умовах робочого розчину. Використання методу циклічної вольтамперометрії дає можливість виявити присутність трьох валентного миш'яку у зразках поглинальних розчинів миш'яково-содового сіркоочищення. Тривалентний миш'як піддається електрохімічному окисненню при рН 7,5–8,0 у діапазоні 0,34–0,50 В (с.в.е.).

1. Kohl A. L., Nielsen R.B. Gas purification. – Houston, TX : Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
2. Справочник коксохимика / Под ред. Шелкова А.К. Т. III. – М. : Metallurgiya, 1966. – 391 с.
3. Нижегородцев В.И., Ульянов Б.А., Дошлов О.И. Влияние примесей на процесс регенерации мышьяково-содового раствора и их масс-спектрометрический анализ // Труды ИПИ, Серия химическая. – 1973. – С. 220–24.

4. Соколик Л.О., Спирина Т.Ю., Вайль Е.И., Овчинникова С.А., Майданюк В.Н. Определение активности поглотительного раствора сероочистки // Кокс и химия. – 1989. – № 4. – С. 25–28
5. Bannikov L., Pochylko A., Nesterenko S. Interpretation of salt influence on the regeneration process of rich thioarsenate solution by oxidative reduction potential measurement // Chem. Chem. Techn. – 2016. – Vol. 10, No 1. – P. 67–72.
6. Darban A. Kh., Aazami M., Melendez A.M., Abdollahy M., Gonzalez I. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in a NaOH solution // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol.105. – P. 296–303.
7. Kedzierzawski P., Szklarska-Smialowska Z. Oxidation of As^{3+} to As^{5+} on a gold electrode in aqueous solutions // J. Electroanal. Chem. – 1981. – Vol. 122. – P. 269–278

Sergei Nesterenko¹, Leonid Bannikov²

INVESTIGATION OF SOLUTIONS OF MIXTURE-SODIUM CORROSION CLEANING BY METHOD OF CYCLIC VOLTAMPEROMETRY

¹ *Kharkiv National University of Municipal Economy named after O.M. Beketov, Department of Chemistry, Marshala Bazhanova Str., 17, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: nesterhnam@gmail.com*

² *Ukrainian State Research Carbon Institute SB UKHIN, Vesnina Str., 7, 61023 Kharkiv, Ukraine, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com*

Using the method of cyclic voltammetry makes it possible to detect the presence of trivalent arsenic in samples of absorption solutions of arsenic-soda desulfurization process. Trivalent arsenic is subjected to electrochemical oxidation at pH = 7.5-8.0 in the range 0.34-0.50 V (SHV).

Key words: electrochemistry, cyclic voltammetry

УДК 544

**Володимир ОПРИСК, Юрій ВЕРБОВИЦЬКИЙ, Віталій ШТЕНДЕР,
Павло ЛЮТИЙ, Ігор ЗАВАЛІЙ**

**ВПЛИВ ЕЛЕМЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВІВ $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ ($R, R' = La, Pr, Nd$)**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова 5, 79601 Львів, Україна, e-mail: volodymyr.oprysk@gmail.com*

Нікель-металогідридні (Ni-MГ) хімічні джерела струму (ХДС) характеризуються високою енергоємністю, хорошою циклічною стабільністю, екологічністю та низькою вартістю [1]. Як негативні електроди в таких ХДС використовуються інтерметалічні сполуки, що можуть електрохімічно сорбувати та десорбувати водень. Найбільше застосування на практиці знайшли електродні матеріали на основі сполук $LaNi_5$, $La_{2-x}Mg_xNi_7$ та $La_{3-x}Mg_xNi_9$. Зокрема, виявлено, що розрядна ємність сплаву $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ на даний момент є найбільшою із усіх відомих та складає 410 мА·год/г [2]. Попри задовільну ємність комерційні сплави все ж не володіють бажаною циклічною стабільністю. Покращення матеріалів можна здійснювати за допомогою елементного заміщення (легуванням), відпалом, введенням каталізаторів або модифікацією поверхні. Саме заміщення елементів, в значній мірі, і визначає властивості сплаву. Тому актуальним є дослідження впливу легування на електрохімічні характеристики в перспективних для практичного застосування системах рідкісноземельний метал (РЗМ) – магній – перехідний метал [3, 4]. В даній роботі представлено електрохімічні характеристики фаз складу 1:1:4 (псевдобінарні фази Лавеса) та показано вплив РЗМ і перехідного металу на властивості сплавів.

Сполуки $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ були отримані методом порошкової металургії зі сплавів-прекурсорів $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ і порошку Mg (Alfa Aesar, 325 mesh, 99,8 %). Прекурсори синтезували електродуговим сплавленням з чистих металів (La, Pr, Nd, Ni, Co; чистота $\geq 99,9$ %) в атмосфері очищеного аргону. Після цього вони були подрібнені та змішані з Mg у відповідних стехіометричних співвідношеннях з додаванням 3 мас.% надлишку Mg, щоб запобігти відхиленню від складу після сплавлення. Суміш порошків пресували в таблетки і поміщали в сталеві тиглі, які запаювали в атмосфері аргону. Зразки поступово нагрівали протягом тижня від 500°C до 800°C, потім відпалювали протягом двох тижнів при 500 °C.

Якісний та кількісний рентгенофазовий аналіз проводився за масивами дифракційних даних, які були одержані на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu-K α -випромінювання) Електрохімічні властивості досліджувалися в триелектродній комірниці з використанням металогідридного як робочого, платинового як допоміжного та аргентумхлоридного як порівняльного електродів. Дослідження циклічної стабільності сплавів проводили з використанням гальваностату GStat-8 при густині струму 50 мА/г при кімнатній температурі. Потенціал для заряду-розряду був обмежений в інтервалі від -0.6 до -1.2 В відносно Ag/AgCl електроду.

Усі синтезовані сплави виявилися однофазними, що дозволяє проаналізувати вплив елементного заміщення на зарядно-розрядні параметри. Діаграму порівняння характеристик досліджених та споріднених сплавів зображено на рисунку 1. Деякі дані взято з робіт [5, 6]

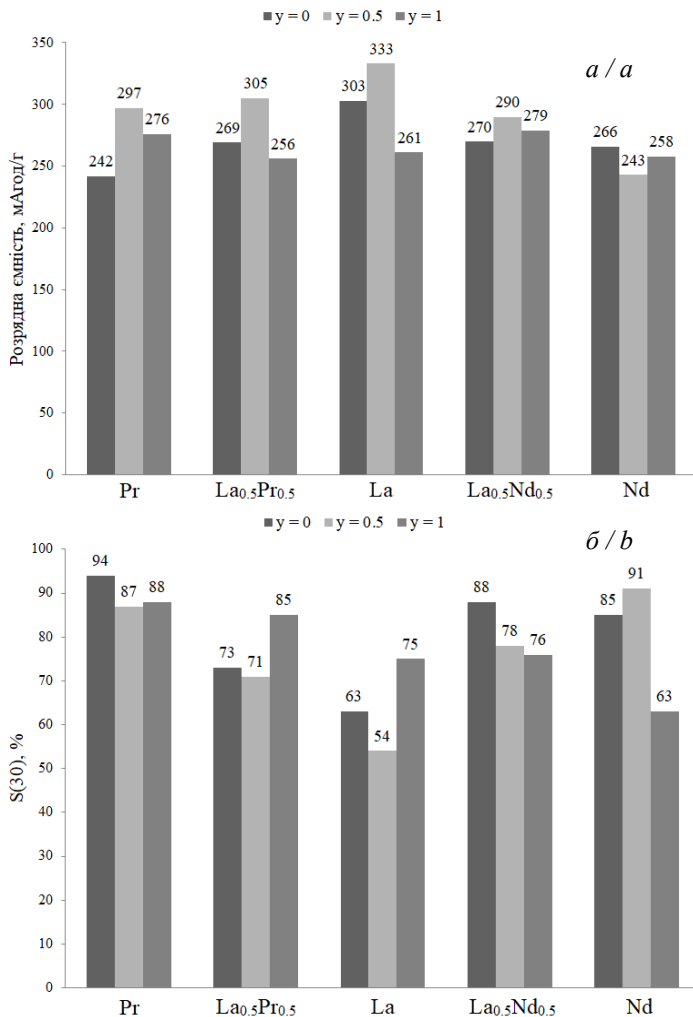


Рис. 1. Порівняльна діаграма впливу рідкісно-земельного та перехідного металу на розрядну ємність металогідридного електроду на основі сплавів $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$: максимальна розрядна ємність при густині струму 50 мА/г (а); розрядна ємність після 30 циклів заряду-розряду при густині струму 50 мА/г відносно максимальної (б)

Fig. 1. Comparative diagram of the influence of rare-earth and transition metal on the discharge capacity of a metal-hydride electrode on the basis of $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ alloys: maximal discharge capacity at a current density of 50 mA/g (a); discharge capacity after 30 cycles of charge-discharge at a current density of 50 mA/g relative to the maximal (b)

З отриманих результатів можна зробити висновок, що найвищими розрядними ємностями володіють сплави на основі La. Для сполуки $\text{LaMgNi}_{3.5}\text{Co}_{0.5}$ така ємність складає 333 мА·год/г при густині струму 50 мА/г. Сплави на основі Pr та Nd характеризуються незначним пониженням розрядної ємності. Проте дане погіршення супроводжується покращенням циклічної стабільності. Для прикладу, сплави PrMgNi_4 та $\text{NdMgNi}_{3.5}\text{Co}_{0.5}$ втрачають лише 6% і 9% від максимальної розрядної ємності після 30 циклів заряду-розряду відповідно. Для вищезгаданої сполуки $\text{LaMgNi}_{3.5}\text{Co}_{0.5}$ цей показник досягає значення в 46 %.

Загалом можна виділити наступні тенденції зміни розрядної ємності та циклічної стабільності для сполук $R_{1-x}R'_x\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$: найвищими ємностями володіють La-вмісні сплави, максимальні значення якої даний тип сполук демонструє при додаванні 8,3 ат.% Co (як виняток, можна виділити ряд сполук $\text{NdMgNi}_{4-y}\text{Co}_y$); легування Co позитивно впливає на циклічну стабільність, проте може погіршувати ємність; при малих густинах струму найменші втрати демонструють сплави на основі Pr, Nd та їх суміші із La.

1. *Notten P.H.L., Latroche M.* Secondary batteries—nickel systems, nickel—metal hydride: Metal hydrides” / Encyclopedia of Electrochemical Power Sources / J. Garche (ed.) // Amsterdam: Elsevier B.V. & Academic Press, 2009. – P. 502–521.
2. *Kohno T., Yoshida H., Kawashima F. et al.* Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 311. – P. 5–7.
3. *Liu Y., Cao Y., Huang L. et al.,* Rare earth—Mg—Ni—based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 675–686.
4. *Rodewald U. Ch., Chevalier B., Pottgen R.* Rare earth—transition metal—magnesium compounds – An overview // J. Solid State Chem. – 2007 – Vol. 180. – P. 1720–1736.
5. *Verbovytskyi Y., Shtender V., Hackemer A. et al.,* Solid-gas and electrochemical hydrogenation properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ alloys // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 741. – P. 307–314.
6. *Shtender V., Denys R., Paul-Boncour V. et al.,* Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NdMgNi_4 alloy // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 639. – P. 526–532.

Volodymyr Oprysk, Yuriy Verbovytskyi, Vitaliy Shtender, Pavlo Lyutyi, Ihor Zavaliy

THE INFLUENCE OF THE ELEMENTAL SUBSTITUTION ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE $R_{1-x}R'_x\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ ($R, R' = \text{La, Pr, Nd}$) ALLOYS

Karpenko Physico-Mechanical Institute, NAS of Ukraine, 5 Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine, e-mail: volodymyr.oprysk@gmail.com

The influence of the rare-earth and *d*-transition metals on the electrochemical properties of the $R_{1-x}R'_x\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ alloys were investigated. Experimental results were compared with characteristics of related compounds. La-based samples were demonstrated the highest discharge capacities among other rare-earths. The Pr- and Nd-based alloys were characterized by slightly lower maximum discharge capacities. This disadvantage of the alloys is compensated by better cyclic stability. The PrMgNi_4 and $\text{NdMgNi}_{3.5}\text{Co}_{0.5}$ alloys lost only 6% and 9% of the maximum discharge capacity respectively after 30 cycles.

Key words: rare-earths alloys, metal-hydride electrodes, discharge capacity

УДК 621.35

Марина ОСМАНОВА¹, Геннадій Тульський¹, Лариса ЛЯШОК¹, Ігор КОЛУПАЄВ²**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ПСЕВДОСПЛАВУ WC – Co
В РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

¹ *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: osmnovamaki@gmail.com*

² *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра матеріалознавства, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна»*

Тверді сплави вольфрам – кобальт отримали широке промислове застосування, і сфера їх використання постійно розширюється. Це в свою чергу призводить до появи та накопичення вольфрамвмісних відходів, комплексна переробка яких в Україні є актуальною, оскільки дозволяє повернути цінні метали (вольфрам, кобальт) у виробничий цикл.

Існуючі методи виділення компонентів псевдосплаву вольфраму типу ВК відрізняються один від одного не тільки режимом обробки, а й природою реагентів. Електрохімічні методи заслуговують на особливу увагу, так як дозволяють при високих показниках вилучення цінних компонентів істотно спростити технологічну схему і апаратне оформлення процесу, скоротити тривалість переробки відходів і поліпшити екологічні показники [1].

При розчиненні твердих сплавів вольфраму виникають труднощі, пов'язані з різною здатністю його складових до окиснення і пасивації. Так як досліджуваний сплав складається з 94% вольфраму і 6% кобальту, важливу роль в процесі переробки відіграє структура даного сплаву. Встановлено, що структура вольфрам – кобальтового твердого сплаву буває: скелетна – в твердому сплаві є суцільний карбідний скелет, що переплітається з кобальтовим скелетом; матрична – у твердих сплавах між ізольованими зернами WC є безперервна плівка Co-зв'язки. У сплавах з невеликим вмістом кобальту, як у даному випадку, структурою є суцільний карбідний скелет.

Відомо, що характер поведінки вольфраму дуже залежить від рН середовища, а так як в досліджуваному сплаві ВК-6 його зміст найбільше, то саме він і визначає характеристики всього процесу. Карбід вольфраму, як і металевий вольфрам, є стійким до дії сульфатної і ортофосфорної кислот завдяки утворенню на поверхні пасивуючої плівки, яка складається з оксидів. Розбавлена сульфатна кислота реагує з вольфрамом з низькою швидкістю, при нагріванні – швидкість зростає, утворюючи при цьому нижчі оксиди [2, 3].

Мета цієї роботи полягала в розробці умов для селективного електрохімічного розчинення кобальту (металу - зв'язки), переведення порошку вольфраму в шлам, виключаючи утворення в ньому вольфрамової кислоти.

Методика експерименту. Досліджували зразки псевдосплавів вольфраму карбідного типу ВК-6 (WC - 94%, Co - 6%). Поверхню зразків знежирювали і ретельно промивали дистильованою водою. Анодне розчинення псевдосплавів проводили в електроліті з концентрацією H_2SO_4 1, 4, 7 моль/ дм³, як добавке використовували

гексамін у кількості 0,1–0,3 моль/дм³. Всі електроліти були приготовлені з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. Анодну поведінку вивчали методом вольтамперометрії. Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті ПІ 50-1.1, швидкості розгортки потенціалу становила $2 \cdot 10^{-2}$ В/с в потенціодинамічному режимі. Як анод використовували вихідний сплав, катод – титанову пластину. Електродом порівняння слугував насичений хлорсрібний електрод. Величини потенціалів наведені щодо нормального водневого електроду.

На рис. 1 показані поляризаційні залежності анодної поведінки сплаву ВК-6 в розчинах H₂SO₄. Як видно, максимальні значення анодної густини струму в водному 1, 4 та 6 М H₂SO₄ не перевищують 10^{-3} А/см². На кривих спостерігається кілька хвиль, які пов'язані зі стадіями окиснення вольфраму через неметалеву тверду фазу. При анодній поляризації в даному випадку вольфрам утворює тверді поверхневі плівки з його сполук згідно з твердофазним поліповерхневим механізмом. Введення в розчин 0,2–0,3 моль/дм³ гексаміну (C₆H₁₂N₄) призводить до активації сплаву карбіду вольфраму, причому анодна густина струму зростає майже в 100 разів.

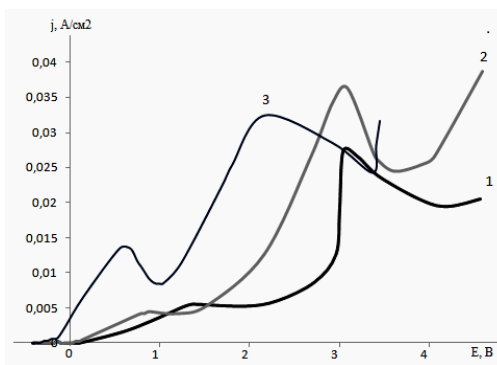


Рис. 1. Поляризаційні залежності розчинення сплаву ВК-6 в розчині H₂SO₄ різної концентрації: 1 – 1М; 2 – 4 М; 3 – 7 М

Fig. 1. Polarization dependences of the dissolution of WC-Co-6 alloy in H₂SO₄ solution of different concentrations: 1 – 1 М; 2 – 4 М; 3 – 7 М

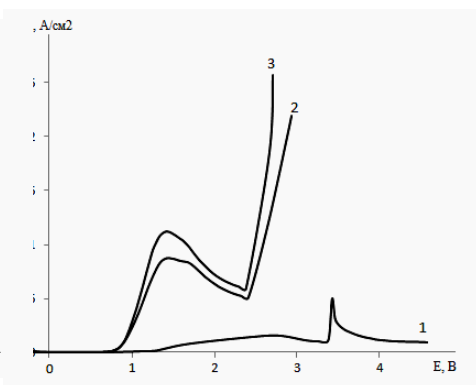


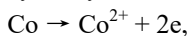
Рис. 2. Поляризаційна залежність розчинення сплаву ВК-6 в електроліті 4М H₂SO₄ з різною концентрацією гексаміну: 1 – 0,1 М; 2 – 0,2 М; 3 – 0,3 М

Fig. 2. Polarization dependence of dissolution of WC-Co-6 alloy in 4M H₂SO₄ electrolyte with different hexamine concentration: 1 – 0.1 М; 2 – 0.2 М, 3 – 0.3 М

Вигляд поляризаційних залежностей (рис. 2) вказує на селективне розчинення кобальту і пасивацію карбіду вольфраму, тобто вся величина анодного струму витрачається на розчинення металу-зв'язки. Як видно з рис. 2, анодна густина струму не залежить від вмісту гексаміну в електроліті, так як, при концентраціях 0,2–0,3 моль/дм³ досягається максимальна його адсорбція на поверхні електроду. Отже лімітуючою стадією процесу, по всій видимості є підведення до електроду молекул гексаміну і їх адсорбція на поверхні електроду, що призводить до запо-

бігання окиснення вольфраму до WO_3 і H_2WO_4 , у зв'язку з проявом гексаміном його відновлювальних властивостей.

Таким чином, розчинення сплаву відбувається по реакції:



що призводить до розчинення металу-зв'язки (Co) і утворення карбїду вольфраму (WC) в шламї. Зростання швидкості розчинення кобальту пояснюється тим, що він утворює розчинні комплекси з гексаміном.

Таким чином, запропоновано склад електроліту для селективного електрохімічного розчинення кобальту (металу-зв'язки). Встановлено, що для отримання порошку карбїду вольфраму в шламї, доцільно застосовувати електроліт на основі H_2SO_4 з концентрацією 4 моль/дм³ при введенні добавки - гексамін, в кількості 0,2–0,3 моль/дм³. Кобальт з розчину виділяли електрохімічно на катоді.

1. Байрачний І., Ляшок Л. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 303 с.
1. Кунтий О. І., Яворський В. Т., Івашків В. Р. та ін. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H_2SO_4 // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 169–172.
2. Kuntiy O. I., Yavorskyi V. T., Ivashkiv V. R., Kaminskii R. M., Saldan I. V. Four-factor optimization for electrochemical conversion of WC-Ni pseudo alloy in sulfuric acid solution // Chem. Eng. Comm. – 2012. – Vol. 199. – P. 838–848.

Maryna Osmanova¹, Gennadiy Tul'skii¹, Larissa Lyashok¹, Igor Kolupaev²

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF PSEUDOALLOYS WC - CO IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

¹National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technical Electrochemistry, Kirpichova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Materials, Kirpichova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

The electrochemical behavior of the WC-Co pseudo-alloy in acid solutions of H_2SO_4 was studied. The method of processing a solid tungsten-cobalt alloy in a solution of 4M H_2SO_4 with a 0.2 – 0.3 M content of a reducing agent-hexamine is proposed, it allows to obtain a tungsten powder in a slurry.

Keywords: secondary tungsten-containing raw materials, anodic dissolution, polarization dependence, acidic electrolyte.

УДК: 544.6+544.022

Вадим ГАЛАГУЗ, Сергій МАЛЬОВАНИЙ, Едуард ПАНОВ**РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ НАНОКОМПЗИТУ LiFePO_4/C ТА ЙОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32-34, 03680 Київ, Україна, e-mail: panov@ionc.kar.net*

Літійферумфосфат (LiFePO_4) зі структурою олівину є одним з найбільш перспективних представників катодів літій-іонних акумуляторів. Його переваги у високій стабільності циклювання, екологічності матеріалу, низькій вартості та досить високій теоретичній ємності (170 мАгод/г). Однак недоліками матеріалу є низька іонна і електронна провідності. Одним з основних шляхів підвищення електронної та іонної провідності є покриття частинок LiFePO_4 електропровідною добавкою. Наразі найбільш поширеним електропровідним компонентом є карбон і його модифікації. Карбонове покриття може бути утворене безпосередньо при внесенні до суміші прекурсорів вуглецю різноманітної природи або ж в процесі відпалу при піролізі органічних сполук. Вважається, що покриття, утворене під час термічного розкладання органічних речовин є більш рівномірним, а його структура і електронна провідність залежить від джерела вуглецю і температури відпалу [1, 2].

Синтез LiFePO_4 проводили в рідкофазному реакційному середовищі холін хлорид-диетиленгліколь з використанням прекурсорів NH_4FePO_4 та CH_3COOLi . Для отримання нанокмпозиту LiFePO_4/C зразки порошку вимочували в розчині глюкози, висушували і відпалювали в інертній атмосфері аргону при 700°C , 1 годину для карбонізації прекурсорю.

Спектри комбінаційного розсіювання для двох зразків, що містять як джерела вуглецю тільки глюкозу (зразок А) та глюкозу з залишками реакційного середовища (зразок В) представлені на рис. 1. Розкладання спектрів на гаусово-лоренцеві компоненти дозволило оцінити якість карбонового покриття композиту LiFePO_4/C . У роботі ми використовували чотири піки, зосереджені в ~ 1200 , 1340 , 1520 і 1600 см^{-1} , аналогічні кривим, наведеним в літературі [2, 3]. З них дві помітні широкі смуги при ~ 1340 і $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ відповідають D (непорядкованій) і G (графітовій) фазам карбону відповідно. Дві додаткові смуги, необхідні для задовільного аналізу, розміщені при ~ 1200 і $\sim 1520\text{ см}^{-1}$ і відносяться до карбону типу sp^3 , що часто спостерігається в аморфному вуглецю [2, 3].

Для оцінки природи карбонового покриття використовують відношення пікових інтенсивностей смуг D і G ($I_D/I_G = I_{1340}/I_{1600}$), яке визначає якість карбонового покриття. Менші значення I_D/I_G вказують на більш провідну структуру (переважно sp^2 -зв'язок). Також визначають загальну інтенсивність, що пов'язана з коливаннями sp^2 - sp^3 вуглецю, $I_{\text{sp}^2}/I_{\text{sp}^3} = (I_{1340} + I_{1600}) / (I_{1200} + I_{1520})$. Вважається, що смуги $\sim 1340\text{ см}^{-1}$ (D-діапазон) і 1600 см^{-1} (G-діапазон) відповідають графітоподібній структурі, а інші дві смуги при $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ та 1520 см^{-1} – sp^3 -подібному непорядкованому карбону. Більш високі відношення sp^2/sp^3 корелюється з більш графітоподібним характером карбонового покриття, а отже і з вищою електронною провідністю. Але щоб дати достовірну кількісну інформацію про скоординований

sp^2/sp^3 карбон потрібний багатохвильовий аналіз [2, 3]. У нашій роботі частка sp^2/sp^3 карбону оцінюється грубо, використовуючи тільки одну лінію збудження при 532 нм.

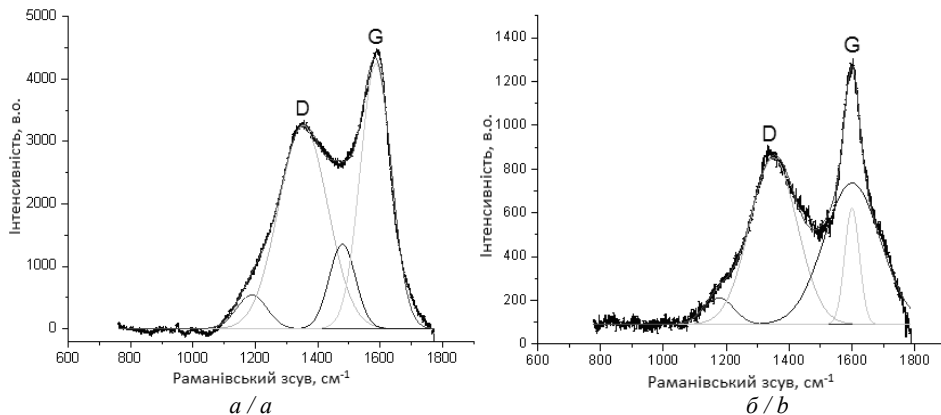


Рис. 1. Раманівські спектри LiFePO_4/C для зразку А (а) та зразку В (б)

Fig. 1. Raman spectra for the LiFePO_4/C sample А (a) and sample В (b)

Раманівські спектри композиту LiFePO_4/C для зразку А (рис. 1, а) мають яскраво виражені D та G піки, а також дві додаткові гаусіани при ~ 1200 і ~ 1520 cm^{-1} . Відношення пікових інтенсивностей $I_D/I_G = 0,77$, що є хорошим показником і співвідноситься з результатами інших досліджень карбонового покриття LiFePO_4/C [2, 3]. Також задовільні показники відношення sp^2/sp^3 карбону – 3,95.

Спектри зразку В (рис. 1, б) також мають помітні D і G піки та дві додаткові гаусіани при ~ 1200 і ~ 1520 cm^{-1} , показники відношення пікових інтенсивностей – 1,56 та $sp^2/sp^3 = 1,35$ мають гірші значення, що свідчить про негативний вплив залишків реакційного середовища на поверхні нанокристалів LiFePO_4 .

Тестування синтезованого катодного матеріалу підтверджує наявність карбонового покриття графітоподібної природи. Такий висновок можна зробити з результатів вольтамперних досліджень та заряд-розрядних характеристик (рис. 2) катоду. На вольтамперограмі (рис. 2, б) потенціали катодного і анодного піків близькі до теоретичних (3,4–3,5 В), що свідчить про хорошу кінетику процесу. Циклювання композиту LiFePO_4/C проводили в області потенціалів 2,2–4,2 В протягом 10 циклів. На заряд/розрядній кривій (рис. 2, а) спостерігається плато в області потенціалів 3,4–3,5 В, яке відповідає за інтеркаляцію/деінтеркаляцію літію в структурі олівіну. Питома ємність LiFePO_4 при струму 0,1С становить ~ 135 мА·год/г.

1. Kodera T., Dongying B., Ogawa D., Ogihara T. The effect of carbon doping on electrochemical properties of LiFePO_4/C powders prepared by spray pyrolysis // *Key Engineering Materials*. – 2011. – Vol. 485. – P. 107–110.
2. Swain P., Viji M., Mocherla P.S.V., Sudakar C. Carbon coating on the current collector and LiFePO_4 nanoparticles influence of sp^2 and sp^3 -like disordered carbon on the electrochemical properties // *J. Power Sources*. – 2015. – Vol. 293. – P. 613–625.

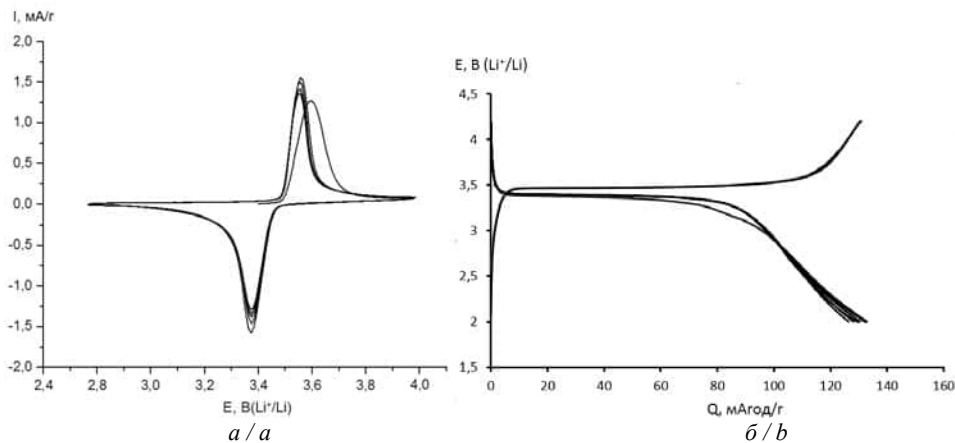


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма катоду LiFePO_4/C при швидкості розгортки потенціалу $0,1 \text{ мВ/с}$ (а) та заряд/розрядні характеристики катоду LiFePO_4/C (б)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the LiFePO_4/C electrode at potential sweep rates of 0.1 mV/s (a) and charge-discharge profiles of the LiFePO_4/C electrode (b)

3. Long Y., Shu Y., Ma X., Ye M. In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO_4/C nanorods embedded in graphene matrix // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 117. – P. 105–112.

Vadym Galaguz, Sergiy Malovanyi, Eduard Panov

RAMAN SPECTROSCOPY OF THE LiFePO_4/C NANOCOMPOSITE AND ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina Ave., 32–34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: panov@ionc.kar.net

Raman spectra were obtained for two samples of the composite based on synthesized lithium iron phosphate powders. The first one (sample B) contains some traces of the reaction medium, the second (sample A) is a completely washed powder. The diffraction of spectra on the Gaussian-Lorentz components allowed to assess the quality of the carbon coating of a LiFePO_4/C composite. Estimation of the ratio of peak intensities of the D and G bands to the powdered composite ($I_D/I_G = 0.77$), and the powder with residues of the reaction medium ($I_D/I_G = 1.56$) as well as the approximate calculation of the sp^2/sp^3 carbon ratio (3.95 and 1.35, respectively) indicate the negative effect of the products of pyrolysis of the organic reaction medium. The electrodes made from the LiFePO_4/C composite based on the washed powder and the carbon coating obtained after glucose decomposition demonstrate the reversibility of the process of lithium intercalation/deintercalation and a stable plateau on the charge/discharge curves. The material capacity is 135 mAh/g for 0.1C .

Keywords: LiFePO_4/C cathode, lithium ion battery, carbon coating, Raman spectroscopy

УДК: 544.6

**Сергій МАЛЬОВАНИЙ, Едуард ПАНОВ, Вадим ГАЛАГУЗ,
Олена ГЕНКІНА, Тамара ГЛУЩАК**

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ C/Fe₃O₄, C/Fe₂CrO₄, C/Li_{0,5}Fe_{1,5}CrO₄, C/MoO₂ ТА ВЛАСТИВОСТІ АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна, e-mail: panov@ionc.kar.net*

Зростаюча потреба у ефективних системах збереження енергії формує підвищений інтерес до хімічних джерел струму із високою густиною енергії, серед яких домінують літій-іонні батареї (Li-ion). Існує потреба замінити графіти з низькою теоретичною ємністю (372 МАгод/г), що наразі використовуються в Li-ion батареях, на матеріали з кращими показниками. Одним з найбільш перспективних анодних матеріалів вважається Fe₃O₄, через його невисоку вартість, екологічність та високу зарядну ємність (1000 МАгод/г). Також перспективним матеріалом є оксид молібдену MoO₂ завдяки низькому питомому опору, високій електрохімічній активності та великій ємності (838 МАгод/г). Проте ці оксидні матеріали мають ряд недоліків. Так, при довготривалому циклюванні MoO₂ відбувається руйнування матеріалу через зміну об'єму аноду у процесі заряд/розряду, що призводить до погіршення його провідності, відшаруванню матеріалу аноду від колектора струму та, насамкінець, до швидкого падіння зарядної ємності. Недоліками Fe₃O₄ є високий потенціал заряду – 1,75 В (Li⁺/Li), низька провідність, значні зміни об'єму у процесі заряд/розряду. Два основних шляхи покращення матеріалу – це наноструктурування анодного матеріалу і формування на кристалах MoO₂ та Fe₃O₄ вуглецевого покриття, що перешкоджає руйнуванню аноду під час циклювання. Так, зменшення розміру кристалів оксиду скорочує шлях до дифузії літію, покращуючи кінетику зворотного накопичення та збереження літію. Гібридизація, оптимальна морфологія частинок Fe₃O₄ із нановуглецем може покращити електронний перенос, а у випадку утворення структури «оболонка-ядро» забезпечити буфер для зміни об'єму Fe₃O₄ і завдяки цьому зберегти стабільність циклювання Fe₃O₄ [1-3].

У даній роботі вивчається можливість покращення характеристик анодного матеріалу на основі Fe₃O₄ за рахунок допування магнетиту хромом та літієм, що призводить до зниження потенціалу заряду, а також синтез нанокристалічного композиту C/MoO₂.

Методом Печіні синтезовані сполуки C/Fe₃O₄, C/Fe₂CrO₄, C/Li_{0,5}Fe_{1,5}CrO₄. За даними XRD продукти синтезу мають добру кристалічність і відповідають шпінельній структурі Fe₃O₄. Розраховані середні розміри кристалів синтезованих порошків: 29 нм (Fe₃O₄), 12 нм (Fe₂CrO₄), 18 нм (Li_{0,5}Fe_{1,5}CrO₄). Для анодного матеріалу на основі однофазного оксиду Fe₃O₄ у вигляді наноконкомпозиту з вуглецем були вивчені заряд/розрядні характеристики і стабільність заряду при циклюванні (рис. 1, а). Матеріал C/Fe₃O₄ при струмі 0,1С показав високу ємність першого циклу ~ 1000 МАгод/г. Однак, середній потенціал заряду є достатньо високим E_с ~ 1,8 В (по Li/Li⁺-електроду), що робить недоцільним використання такого аноду, оскільки для комерційних графітових анодів величина E_с не перевищує 0,5 В. Анод із

чистого Cr_2O_3 має достатньо низький (1,1В) потенціал заряду, але незначну провідність [3]. Тому корисно було б оцінити характеристики компромісного анодного матеріалу, типу $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, отриманого частковим заміщенням феруму на хром у градці магнетиту. При цьому частково вирішується задача компенсації зміни об'єму аноду при циклюванні завдяки різниці у значеннях потенціалу заряду для анодів Fe_3O_4 і Cr_2O_3 . За максимально допустимі концентрацію Cr_2O_3 в Fe_3O_4 приймалось значення x , при якому ще зберігається зворотність циклювання. Із усіх досліджених матеріалів йому відповідає матеріал $\text{C}/\text{Fe}_2\text{CrO}_4$. При струмі 0,1С анод $\text{C}/\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ показав ємність 1-го циклу ~ 900 мА·год/г (рис. 2, а), а потенціал заряджання E_3 знизився з 1,8 В до 1,1 В.

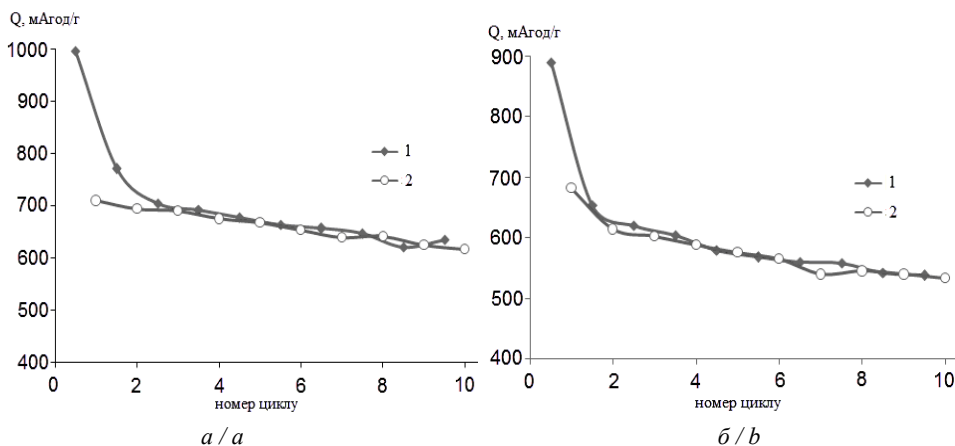


Рис. 1. Зміна заряду електрода $\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (а) та $\text{C}/\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ (б) впродовж циклювання у межах 10 циклів, струм 0,1С (1-розряд, 2-заряд)

Fig. 1. Variation of the charge of a $\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a) and $\text{C}/\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ (b) electrode during 10 cycles, current 0.1C (1-discharge, 2-charge)

Потенціал зарядження матеріалу $\text{C}/\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{CrO}_4$ знижується до $E_3 \sim 0,8\text{В}$ із зберіганням його ємності при циклюванні на рівні 600 мА·год/г (рис. 2, а). Отриманий результат дозволяє сподіватися, що оптимізація умов синтезу матеріалу $\text{C}/\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{CrO}_4$, зокрема формування ефективної морфології, зможе наблизити такий анод до графітового за питомою потужністю із збереженням його зарядної ємності.

Сольвотермальним методом синтезовані наноккомпозити C/MoO_2 з середнім розміром кристалів – 4нм. Із порошоків C/MoO_2 , отриманих після відпалювання, були виготовлені аноди та зняті гальваностатичні криві. Розрядна ємність електрода на першому циклі досягає 950 мА·год/г, а після другого циклу залишається на рівні 500 мА·год/г при струмі 0.1С та надалі майже не змінюється (рис. 2, б). Таку роботу електродного матеріалу можна пояснити пригніченням зміни об'єму MoO_2 в процесі інтеркаляції/деінтеркаляції, що досягається за рахунок вуглецевого покриття, яке також покращує і провідність матеріалу.

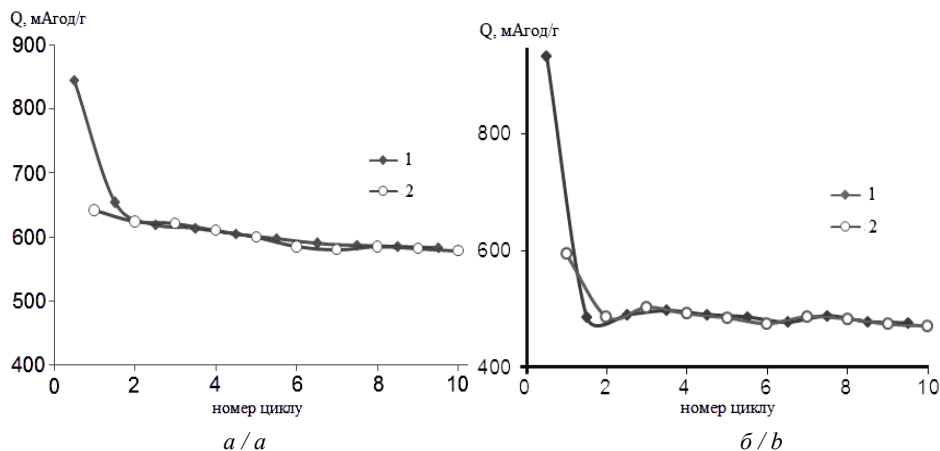


Рис. 2. Зміна заряду електрода $C/Li_{0.5}Fe_{1.5}CrO_4$ (а) та C/MoO_2 (б) впродовж циклювання у межах 10 циклів, струм 0,1C (1-розряд, 2-заряд)

Fig. 2. Variation of the charge of a $C/Li_{0.5}Fe_{1.5}CrO_4$ (a) and C/MoO_2 (b) electrode during 10 cycles, current 0.1C (1-discharge, 2-charge)

1. Zhang L., Wu H.B., Lou X.W.D. Iron-Oxide-based advanced anode materials for lithium-ion batteries // Adv. Energy Mater. – 2014. – Vol. 4. – P. 2630–2637.
2. Liu Y.L., Zhang H., Yang P.O., Li Z.C. One-pot hydrothermal synthesized MoO_2 with high reversible capacity for anode application in lithium ion battery // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 102. – P. 429–435.
3. Guo B., Chi M., Suna X.-G., et al. Mesoporous carbon– Cr_2O_3 composite as an anode material for lithium ion batteries.// J. Power Sources. – 2012. – Vol. 205. – P. 495–499.

Sergiy Malovanyi, Eduard Panov, Vadym Galaguz, Olena Genkina, Tamara Glushchak

SYNTHESIZE OF C/Fe_3O_4 , $C/Fe_{3-x}Cr_xO_4$, $C/Li_{0.5}Fe_{1.5}CrO_4$, C/MoO_2 NANOCOPMOSITES AND PROPERTIES OF THE ANODIC MATERIALS ON THEIR BASIS.

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina Ave., 32–34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: panov@ionc.kar.net

Composites (C/Fe_3O_4 , C/Fe_2CrO_4 , $C/Li_{0.5}Fe_{1.5}CrO_4$) have been synthesized by modified method of Pechini. Doping with chrome and lithium leads to decrease of charge potential from ~ 1,8 V (Fe_3O_4) to 0,9 V ($Li_{0.5}Fe_{1.5}CrO_4$). Decrease of grain size of anode material to 10-30 nm and presence of conducting carbon on the grain surface leads to the better kinetics of the charge/discharge processes, allow us to obtain for the best material ($Li_{0.5}Fe_{1.5}CrO_4$) reversible capacity ~ 800 mAh/g in the first cycle at the current $C/10$. A procedure for the synthesis of molybdenum oxide MoO_2 by the solvothermal method is proposed. Powders consisting of C/MoO_2 crystals with a mean size of ~ 4nm have been synthesized. The electrodes based on the obtained composite C/MoO_2 demonstrate the reversibility of the intercalation/deintercalation process and a stable cycling with a capacity value of 950 mAh/g in the first discharge and a stable value of 500 mAh/g in cycles 2-10 at a current of 0.1C.

Keywords: anode, doped Fe_3O_4 , nanocomposite C/MoO_2 , lithium ion battery

УДК 621.357

Олексій ПИЛИПЕНКО, Олена АНДРУЩЕНКО, Ольга МИЗЕНКО**ОДЕРЖАННЯ ОКСИДНИХ ПЛІВОК НА СПЛАВІ ВТ6 В УМОВАХ АНОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ У РОЗЧИНАХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: opilipenko1984@gmail.com*

Вступ. Титан відноситься до активних металів, однак в звичайних умовах на його поверхні утворюється природна оксидна плівка. Ця плівка виконує роль захисного бар'єру, яка обумовлює пасивність титану в багатьох середовищах. Можливим є отримання штучних оксидних плівок з заданими властивостями. Ці плівки використовуються для підвищення біологічної сумісності і маркування виробів медичного призначення, виготовлених з титану. Штучні плівки характеризуються певною товщиною та однорідністю хімічного складу. При оксидуванні відбувається формування високорозвиненої поверхні, що дозволяє поліпшити її контакт з кістковою тканиною. Природні плівки, внаслідок малої товщини (0,005–0,006 мкм) для цього непридатні. Оксидні плавки на титані отримують термічним та плазмовим окисненням, гідротермальною обробкою, дифузійним або електрохімічним окисненням. Останній метод оксидування, який також називають анодуванням, є найбільш розповсюдженим.

Методика експерименту. Для досліджень використовували зразки титанового сплаву ВТ6 в вигляді пластин прямокутної форми розмірами 70×20×5 мм. Зразки готували до роботи за стандартною методикою, яка включала шліфування пелюстковим наждачним кругом, знежирення і травлення у суміші нітратної і фторидної кислот, взятих у співвідношенні 3:1 (об'єм.). Електроліз проводили у гальваностатичному режимі, задаючи за допомогою джерела живлення Б5-49 значення напруги на комірці у діапазоні 10–100 В з кроком 10 В. Контроль сили струму проводили вольтамперметром типу М2038, а зміну напруги – мультиметром Keithley-2000. Оксидування проводили за температури 20–22 °С. Для запобігання нагріву електроліту комірку розміщували в кристалізаторі, заповненому водою. Допоміжним електродом служив свинець. Для проведення досліджень використовували реактиви кваліфікації «ч.д.а.».

Експериментальні результати. Результатом процесу анодування титану в розчинах органічних кислот є формування забарвлених оксидних плівок товщиною до 0,1–0,3 мкм. За своєю природою ці плівки відносяться до інтерференційно-забарвлених, причому колір плівки залежить від її товщини. Крім складу сплаву, визначальний вплив на товщину має величина напруги формовки U_f , прикладена до електродів комірки. Найбільш інформативним для дослідження процесу анодування є вивчення формувальних залежностей. Ці залежності пов'язують зміну напруги на комірці з тривалістю електролізу (рис. 1) і дозволяють визначити вплив окремих параметрів процесу на динаміку росту плівки. Експериментальні дані дозволили встановити, що вид формувальної залежності визначається густиною струму електролізу j_a . На рис. 1 наведені формувальні залежності сплаву ВТ6, от-

римані в розчині, що містить $100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $U_{\text{ф}} = 40 \text{ В}$. В діапазоні густин струму $0,2\text{--}0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ залежності мають нелінійний характер і часто не відтворюються (рис. 1, 1 і 2).

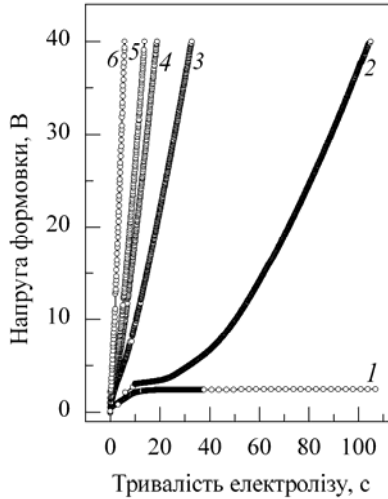


Рис. 1. Формувальні залежності сплаву ВТ6 у розчинах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $j_{\text{а}}, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$: $0,2(1)$; $0,5(2)$; $1(3)$; $0,75(4)$; $2(5)$; $5(6)$. $U_{\text{ф}} = 40 \text{ В}$; $c_{\text{А}} = 100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Fig. 1. $U_{\text{f}}(t)$ dependences obtained for VT6 alloy in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solutions at $j_{\text{a}}, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$: $0,2(1)$; $0,5(2)$; $1(3)$; $0,75(4)$; $2(5)$; $5(6)$. $U_{\text{f}} = 40 \text{ V}$; $c_{\text{A}} = 100 \text{ g} \cdot \text{дм}^{-3}$

При $j_{\text{а}} = 0,2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ задана величина $U_{\text{ф}}$ взагалі не досягається. Це обумовлено тим, що процес утворення оксиду складається з двох процесів – електрохімічного формування плівки і її розчинення в результаті хімічної взаємодії з компонентами електроліту. Перший процес сприяє збільшенню товщини плівки і її електричного опору. Згідно закону Ома, це приводить до збільшення падіння напруги на комірці, основна частина якої припадає на оксидну плівку. Хімічне розчинення зменшує товщину плівки. Поява горизонтального плато на залежності I рис. 1 вказує на те, що окисдування проходить у стаціонарному режимі, при якому швидкість електрохімічного формування плівки дорівнює швидкості її хімічного розчинення. При збільшенні $j_{\text{а}}$ до $0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ (рис. 1, 2) на кривій спостерігається поява плато, після якого відбувається поступове наростання напруги на комірці з кінцевим виходом на задану $U_{\text{ф}}$. Підвищення густини струму до $1\text{--}5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ зумовлює лінійний хід залежностей (рис. 1, 3–6), що свідчить про формування плівок з гарними захисними властивостями.

Колір отриманої плівки залежить від її товщини, величина якої визначається заданим значенням напруги формовки. Відповідність кольору оксидних плівок, отриманих на сплаві ВТ6, і величини $U_{\text{ф}}$ наведена у табл. 1.

Таблиця 1. Відповідність кольору оксидної плівки і величини напруги формування
Table 1. The accordance of the color of the oxide film and the value of cell voltage

U_{ϕ} , В	Колір плівки
10	коричневий
20	синій
30	блакитний
40	світло-зелений
50	жовтий
60	золотистий
70	малиновий
80	темно-бірюзовий
90	світло-бірюзовий
100	зелений

Товщина одержаної при оксидуванні плівки залежить лише від заданого значення U_{ϕ} . Це пояснюється тим, що іон металу, який проходить через плівку, зіштовхується з атомами решітки оксиду, втрачаючи свою енергію. Для продовження подальшого руху необхідна вторинна активація іону, яка настає під впливом зовнішнього електричного поля. Таким чином, іони рухаються в плівці перескоками від одного положення до іншого. В умовах гальваностатичного анодування для підтримки заданої густини струму необхідна постійна напруженість поля по товщині сформованої плівки. Якщо оксид формується при постійній густині струму, напруга на плівці має лінійно збільшуватися. Отже, товщина оксидної плівки бар'єрного типу визначається $\delta = \alpha U_{\phi}$, де α – постійна росту плівки ($\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$). Значення постійної росту плівки для титану, наведені в літературі, коливаються в межах $1,9\text{--}6,0 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$. На значення α впливають параметри електролізу, підготовка зразка, фізичні властивості плівки (густина, кристалічна структура, морфологічні властивості – однорідність поверхні і пористість). Вищевикладене пояснює незалежність величини граничної товщини плівки від густини струму електролізу і концентрації електроліту.

Oleksij Pylypenko¹, Olena Andrushhenko¹, Ol'ga Myzenko¹

OBTAINING OF OXIDE FILMS ON VT6 IN CONDITIONS OF ANODE POLARIZATION IN SOLUTIONS OF ORGANIC ACIDS

*¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Куртцова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: opilipenko1984@gmail.com*

The influence of the electrolysis parameters on the process of VT6 titanium alloy oxidizing in organic acid solutions is presented. It is shown that the nature of cell voltage-time curves for the alloy samples depends on the current density used. The interference-colored oxide films are formed on the surface of the alloy at the anodic current density above $0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. The maximal thickness and the oxide film color are determined by the cell voltage and does not depend on other electrolysis parameters.

Key words: oxidizing, titanium, cell voltage-time dependence, oxide film, dielectric.

УДК 544.6

Катерина ПЛОТНІКОВА, Лілія ДУБЕНЬСКА**ПЕРЕВІРКА НАДІЙНОСТІ МЕТОДИКИ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО
ВИЗНАЧЕННЯ МЕТРОНІДАЗОЛУ***Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра аналітичної хімії,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: katerina27pl@gmail.com*

Метронідазол (2-метил-5-нітроїмідазол-1-етанол) належить до групи препаратів нітроїмідазолу, які використовують, здебільшого, у лікуванні інфекцій, викликаних анаеробними бактеріями і найпростішими організмами. Згідно з міжнародними рекомендаціями, метронідазол також є складовою частиною багатьох лікарських засобів для терапії інфекцій *Helicobacter pylori*, яка є основною причиною гастриту і фактор ризику для раку шлунка. Проте, високі дози і тривале системне лікування з метронідазолом пов'язані з розвитком лейкопенії, нейтропенії, підвищений ризик периферичної нейропатії та токсичного ураження центральної нервової системи.

Високоєфективна рідинна хроматографія, титриметричний метод та спектрофотометрія – це основні способи визначення метронідазолу в фармацевтичному аналізі. Більшість з методів визначення метронідазолу є трудомісткими, затратними, тривалими та потребують висококваліфікованого персоналу. Розроблення чутливих, експресних, надійних і дешевих способів визначення нітроїмідазолів у водних середовищах, а також у лікарських засобах та біологічних об'єктах є актуальним [1, 2].

Ми перевірили надійність полярографічної методики визначення метронідазолу. Методика ґрунтується на відновленні полярографічно активного метронідазолу на ртутному краплинному електроді і вирізняється низькою межею виявлення (нами експериментально визначено $C_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ М), простотою, економічністю.

Дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці у поєднанні з персональним комп'ютером [3]. Точність вимірювання потенціалу становить 1 мВ. Невизначеність вимірювання струму 0,1 %. Потенціал накладали зі швидкістю $v = 0,5$ В/с. Використовували триелектродну електролітичну комірку з робочим ртутним краплинним електродом (р.к.е.), насиченим каломельним електродом порівняння та платиновим допоміжним електродом. Розчинений кисень з електролітичної комірки видаляли пропусканням через розчин очищеного аргону впродовж 10–15 хв. Полярограму реєстрували на ділянці потенціалів від 0 до $-1,0$ В.

Встановлено, що на фоні універсальної буферної суміші з $pH = 9,6$, метронідазол відновлюється з утворенням характерного піку при $-0,64$ В (рис. 1). Отримали градувальний графік для визначення метронідазолу. Метрологічні характеристики кількісного визначення метронідазолу, $pH = 9,6$: межі лінійності $1,47 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-7}$ М; $a = 8,9 \cdot 10^{-2}$; $\Delta a = 3,4 \cdot 10^{-3}$; $b = 74282$; $\Delta b = 876$; $C_n = 4,5 \cdot 10^{-6}$ М; $R = 0,99977$.

Залежність граничного дифузійного струму відновлення від концентрації метронідазолу простежується в інтервалі від $1,47 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ М, що дає змогу використовувати її для кількісного визначення метронідазолу.

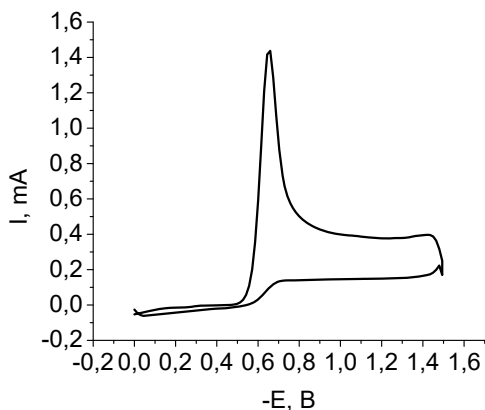


Рис. 1. Полярограма у розчині метронідазолу на фоні універсальної буферної суміші з pH 9,6, $v = 0,5$ В/с, $C_{\text{буф.}} \sim 0,2$ М, $C_{\text{метр}} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ М.

Fig. 1. Polarogram in solution of metronidazole on the background of a universal buffer mixture with pH 9.6, $v = 0.5$ V/s, $C_{\text{buf.}} \sim 0.2$ M, $C_{\text{metr}} = 4.2 \cdot 10^{-5}$ M.

Були визначені головні валідаційні параметри: робастність, лінійність, правильність, прецизійність у всьому діапазоні застосування методики. Для дослідження лінійності приготували розбавленням з РСЗ дев'ять модельних розчинів в межах діапазону застосування методики (від 80 % до 120 % відносно номінального вмісту метронідазолу в розчині для ін'єкцій) (рис. 2).

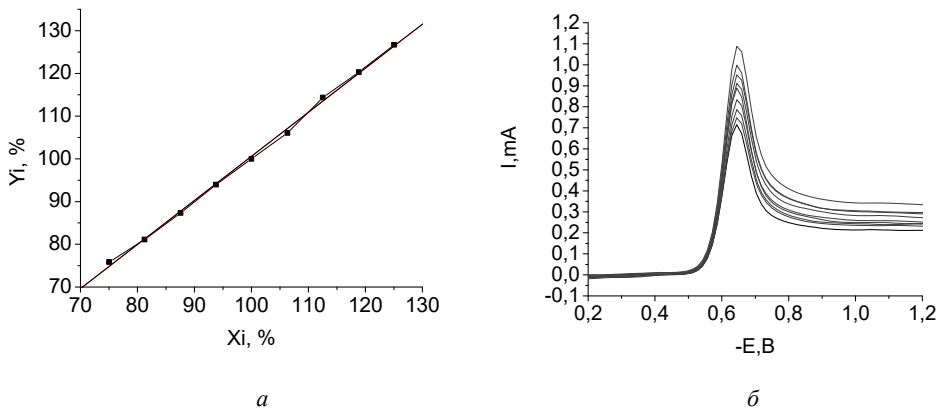


Рис. 2. Градувальний графік (а) і полярограми (б) полярографічного визначення метронідазолу у нормалізованих координатах.

Fig. 2. Grading graph (a) and polarograms (b) polarographic determination of metronidazole in normalized coordinates.

У зазначених умовах спостерігалась пряmolінійна залежність граничного дифузійного струму відновлення від концентрації метронідазолу, а коефіцієнт кореляції становить 0,99966.

1. Song H., Zhang L., Yu F., Ye B.-C., Li Y. Molecularly imprinted polymer functionalized nanoporous Au-Ag alloy microrod: Novel supportless electrochemical platform for ultrasensitive and selective sensing of metronidazole // *Electrochim. Acta.* – 2016. – 29 p.
2. Державна Фармакопея України // Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». 1-е вид., Доповнення 2. – Харків: РІГЕР, 2008. – С 506.
3. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>

Kateryna Plotnikova, Liliya Dubenska

**VERIFICATION OF THE REABILITY OF THE METHOD OF POLAROGRAPHIC
DETERMINATION OF METRONIDAZOLE**

*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: katerina27pl@gmail.com*

A method of the polarographic determination of the metronidazole was developed. A validation of their developed method was conducted. Optimal conditions for the polarographic determination of the metronidazole with the dropping mercury electrode were studied out. Optimal value of pH for the process of polarographic is 9,6 at room temperature. Detection limit $4,6 \cdot 10^{-7}$ M.

Keywords: voltammetry, polarography, metronidazole.

УДК 544.6

**Юлія ПОГОРЕНКО¹, Роман ПШЕНИЧНИЙ², Тамара ПАВЛЕНКО¹,
Анатолій ОМЕЛЬЧУК¹**

ЗАЛЕЖНІСТЬ ФТОРИД-ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ ВІД ТИПУ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів,
просп. Акад. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: pogorenkouyulija@gmail.com

²Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка,
кафедра хімії та методики викладання хімії, вул. Роменська, 87, 40002 Суми, Україна

У даному повідомленні представлені результати дослідження залежності електропровідності складних фторидів від структури та вмісту гетеровалентного замісника синтезованих на основі фторидів плюмбуму, стануму та РЗЕ.

Вперше синтезовані складні фториди різних структурних типів: $MPbLnF_6$ ($M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$) зі структурою гагариніту; тверді розчини $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+2x}$, де $Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$ зі структурою β - $PbSnF_4$; тверді розчини $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$, $BaPb_xCe_{1-x}F_{5-x}$, $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ зі структурою β - PbF_2 та тверді розчини $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ з тісонітовою структурою. Досліджена залежність їхньої електропровідності від складу та структурних особливостей, визначена природа носіїв заряду та оцінка їх концентрації.

Показано, що в системі $MF-PbF_2-LnF_3$ ($M = K, Rb; Ln = La, Nd, Sm, Y, Gd, Ho, Yb$) з катіонами РЗЕ великого радіуса ($La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$) утворюються складні фториди зі структурою гагариніту $MPbLnF_6$. Із катіонами РЗЕ меншого радіусу ($Y^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}$) утворюються лише тверді розчини гетеровалентного заміщення, провідність яких приблизно на порядок величини більша, ніж стехіометричних фторидів. При цьому фторидпровідні фази, що містять у своєму складі катіони Y^{3+} та Ho^{3+} мають найбільшу провідність та найменшу енергію активації провідності.

У системах $PbF_2-LnF_3-SnF_2$, $PbF_2-YF_3-SnF_2$ та KYF_4-PbF_2 , на відміну від попередньої, утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення: $(1-x)PbF_2-xLnF_3-SnF_2$ ($0 < x \leq 0,2$) та $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ ($0 < x \leq 0,17$) – тетрагонна сингонія (структура β - $PbSnF_4$) та $(1-x)KYF_4-xPbF_2$ ($0,47 \leq x \leq 0,69$), $BaPb_xCe_{1-x}F_{5-x}$ ($x = 0-1$), $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ ($x=0,03; 0,05; 0,10$) – кубічна сингонія (структура β - PbF_2).

Іонами Pb^{2+} у сполуці $BaCeF_5$ можна повністю замінити йони Ce^{3+} . При цьому утворюється неперервний ряд аніондефіцитних твердих розчинів, що кристалізуються у флюоритовому структурному типі ($Fm\bar{3}m$). Йони Ce^{3+} у сполуці $BaCeF_5$ можна замінити не лише катіонами Pb^{2+} , але й катіонами Ba^{2+} . Було синтезовано тверді розчини $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ ($x = 0,03; 0,05; 0,10$) ізоструктурні $BaCeF_5$.

При заміщенні церію в структурі CeF_3 йонами барію та цирконію в усіх випадках утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою тісоніту (гексагональна сингонія, пр. гр. $P-3c1$).

Методом високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії встановлено, що аніони фтору в зразках усіх синтезованих сполук знаходяться в трьох структурно-неекві-

валентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та природою зв'язку з йонами металів. Спектри ЯМР всіх досліджених фторидів при температурах нижчих за 300 К представляють собою суперпозицію трьох складових сигналів з різними хімічними зсувами. Відповідно розрізняють нерухомі, локально-рухомі та високорухомі (міжвузлові) аніони фтору. Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл аніонів фтору між позиціями, які вони займають в структурі синтезованих зразків. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає складова, що характеризує міжвузлові аніони. Це свідчить на користь того, що провідність синтезованих сполук забезпечують міжвузлові аніони фтору. Концентрація міжвузлових аніонів фтору залежить від складу та будови синтезованих сполук і зростає із збільшенням температури. Так, наприклад, якщо в зразку KPbLaF_6 гагаринітової структури концентрація високорухливих йонів фтору при 300 К оцінюється величиною 13%, то в зразку твердого розчину флюоритової структури $\text{Pb}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{SnF}_{4,1}$ вона сягає 40%, а при 600 К – 83%. Найвища концентрація міжвузлових аніонів фтору в зразках твердих розчинів гетеровалентного заміщення, ізоструктурних $\beta\text{-PbSnF}_4$.

На залежностях електропровідності від температури кожного із синтезованих зразків фторидпровідних фаз флюоритової структури в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля в температурному інтервалі 435–475 К (для твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ і $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$) та 530–580 К (для твердих розчинів $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$) реєструється перегин (так званий «фарадеївський фазовий перехід»), притаманний більшості твердих електронітів з флюоритовою та антифлюоритовою структурою, обумовлений збільшенням рухливості аніонів фтору при збільшенні температури (рис. 1). Отримані результати співпадають з даними високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії. Ширина спектральних смуг досягає граничних мінімальних значень (3,20–3,25 кГц) в цьому ж температурному інтервалі.

Встановлено, що при температурах, нижчих за 350 К провідність твердих розчинів практично не залежить від концентрації гетеровалентного замісника (фториду РЗЕ), а при температурах вищих за фарадеївський фазовий перехід, вона зростає зі збільшенням його вмісту. Енергія активації йонної провідності при цьому зменшується, що свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору.

Заміщення катіонів плюмбуму невеликою кількістю LnF_3 ($x \leq 0,07$) зменшує провідність твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ майже на порядок величини порівняно з $\beta\text{-PbSnF}_4$. Більш високу провідність мають зразки з високим (10,0–15,0 мол. %) вмістом РЗЕ (рис. 1). При однаковому вмісті РЗЕ провідність твердих розчинів, за винятком тих, що містять трифторид гадолінію, зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} , а енергія активації обернено пропорційно зменшується. Провідність твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ та граничний вміст x в них гетеровалентного замісника (РЗЕ церієвої групи – La, Ce, Nd, Sm) тим вищі, чим вища поляризуюча сила (менший йонний радіус) катіону РЗЕ.

При заміщенні йонів Ce^{3+} на Pb^{2+} у сполуці BaCeF_5 утворюються аніондефіцитні тверді розчини, що характеризуються вищою провідністю, ніж вихідна сполука, досягаючи максимальних значень для зразка складу $\text{BaPb}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{F}_{4,10}$ ($7,36 \cdot 10^{-4}$ См/см при 573 К). У твердих розчинах типу $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ заміщення невеликою

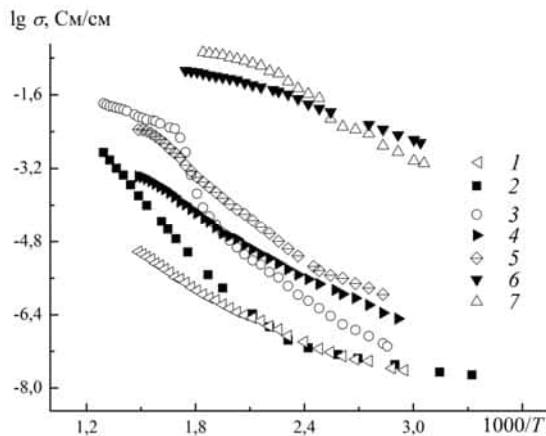
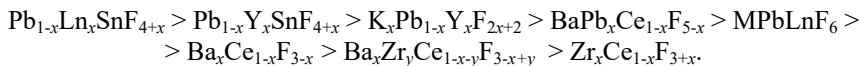


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності складних фторидів:
 1 – $Zr_{0,1}Ce_{0,9}F_{2,9}$; 2 – $KPbLaF_6$; 3 – $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$; 4 – $Ba_{1,05}Ce_{0,95}F_{4,95}$;
 5 – $BaPb_{0,9}Ce_{0,1}F_{4,1}$; 6 – $Pb_{0,87}Y_{0,13}SnF_{4,13}$; 7 – $Pb_{0,9}Nd_{0,1}SnF_{4,1}$

Fig. 1. Temperature dependencies of the electrical conductivity of complex fluorides:
 1 – $Zr_{0,1}Ce_{0,9}F_{2,9}$; 2 – $KPbLaF_6$; 3 – $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$; 4 – $Ba_{1,05}Ce_{0,95}F_{4,95}$;
 5 – $BaPb_{0,9}Ce_{0,1}F_{4,1}$; 6 – $Pb_{0,87}Y_{0,13}SnF_{4,13}$; 7 – $Pb_{0,9}Nd_{0,1}SnF_{4,1}$

кількістю BaF_2 ($x < 0,03$) практично не впливає на провідність, а енергія активації при цьому дещо вища порівняно з вихідним $BaCeF_5$. Найвищу електропровідність мають зразки, що містять 5 мол.% BaF_2 ($E_a = 0,5$ eV, $\sigma_{573} = 1,04 \cdot 10^{-4}$ Cm/cm).

За величиною провідності зразки із кожної дослідженої групи фторидів можна розташувати в наступній послідовності:



Yuliia Pohorenko¹, Roman Pshenychnyi², Tamara Pavlenko¹, Anatoliy Omelchuk¹

DEPENDENCE OF FLUORIDE-ION CONDUCTIVITY FROM THE TYPE OF CRYSTALLINE STRUCTURE

¹ Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, prosp. Akademika Palladina, 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: pogorenkoyuliya@gmail.com

²A.S. Makarenko Sumy State Pedagogical University, Romenskaya st., 87, 40002 Sumy, Ukraine

The thesis present results of research aimed at creating scientific principles of the synthesis of electrolyte materials for solid-state electrochemical devices for various purposes. Complex fluorides with gagarinite structure, $MPbLnF_6$ ($M = K, Rb$; $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$), and fluorite structures, $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, where $Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$ (structure β - $PbSnF_4$) and $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$, $BaPb_xCe_{1-x}F_{5-x}$, $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ (structure β - PbF_2), and tysonite structure $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$, have been synthesized for the first time; their electrical conductivity and their dependence on composition and structure peculiarities have been studied, the nature of charge carriers has been determined, their concentration has been estimated.

Key words: fluoride ion solid electrolytes; lead, tin and rare earth elements fluorides; electrical conductivity; transport numbers; ion mobility.

УДК 631.357

*Anna KITYK, Dmytro BOGDANOV, Vyacheslav PROTSENKO***ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COMPOSITE Ni–TiO₂ COATINGS FROM AN ELECTROLYTE BASED ON DEEP EUTECTIC SOLVENT***Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave., 8, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: Vprotsenko7@ukr.net*

Electrochemical deposition of composite coatings provides the fabrication of finishing layers with enhanced microhardness, high wear and corrosion resistance and allows imparting various useful physicochemical and service properties to the surfaces [1]. For example, it is known that the introduction of TiO₂ dispersed particles into the nickel matrix results in a substantial improvement in the mechanical and physicochemical properties of coatings [2]. In this work, we studied the electrodeposition of composite Ni–TiO₂ coatings using the electrolyte based on the so-called ethaline, a deep eutectic solvent.

Ethaline is composed of the eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol in the molar ratio of 1:2, respectively. The NiCl₂·6H₂O salt was used as a source of Ni(II) ions (1 mol dm⁻³). Titania nano-powder (Degussa P 25, Evonik, the particle size of ca. 25–30 nm) was introduced into the plating bath without any pretreatment.

It should be stressed that due to higher viscosity and density [3], the colloidal electrolyte based on DES ensures excellent dispersion stability as compared with "usual" aqueous systems. No visible signs of coagulation and sedimentation were detected even after ceasing electrolyte stirring (at least, during one week of observations). This is one of the most important advantages of colloidal electroplating baths containing deep eutectic solvents.

The effects of stirring rate, current density and TiO₂ concentration in electrolyte on the content of titania in composite deposits are shown in Fig. 1. The highest content of

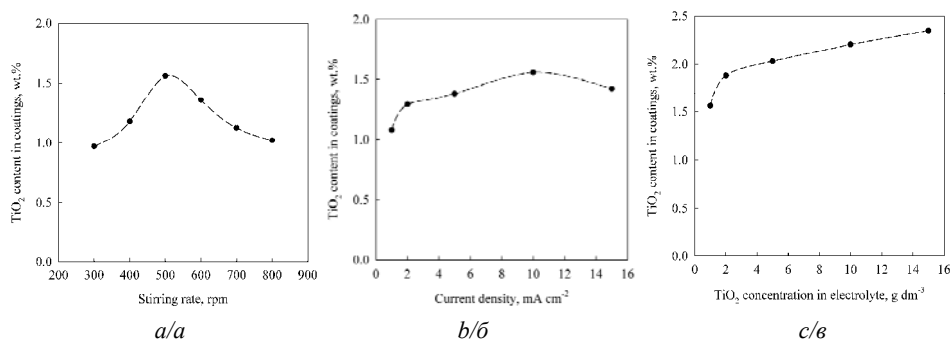


Fig. 1. The effects of stirring rate (at 10 mA cm⁻² and 1 g dm⁻³ TiO₂) (a), current density (at 500 rpm and 1 g dm⁻³ TiO₂) (b), and TiO₂ concentration in the plating bath (at 500 rpm and 10 mA cm⁻²) (c) on titania content in the composites

Рис. 1. Вплив швидкості перемішування (при 10 МА см⁻² і 1 г дм⁻³ TiO₂) (а), густини струму (при 500 об/хв і 1 г дм⁻³ TiO₂) (б), та концентрації TiO₂ в електроліті (при 500 об/хв і 10 МА см⁻²) (в) на вміст діоксиду титану в композитах

TiO₂ in coatings is equal to 2.35 wt.%, it is achieved at 500 rpm, 10 mA cm⁻² and 15 g dm⁻³ TiO₂ in the electrolyte. All obtained dependences were interpreted in the framework of known concepts of composites electrodeposition.

The results of XRD study of electrodeposited composites showed the reflections of face centered cubic nickel and anatase TiO₂ planes. Due to a small amount of TiO₂ in the coatings, the corresponding reflections from anatase phase were very weak. The broad half-width values of the XRD profile of Ni indicate the nanocrystalline structure of the metallic matrix. The average crystalline sizes of the deposits were calculated based on the full width at half maximum of X-ray peaks of diffraction using the Scherrer's equation. The calculated values of crystalline size varied in a relatively narrow range of ca. 9–14 nm. Although there was no marked trend, the lowest crystalline size was achieved in the case of coatings obtained from the bath with TiO₂ concentration of 10 g dm⁻³, where the most uniform surface morphology can be observed in SEM images.

Figure 2 shows the effect of the content of TiO₂ particles in nickel plating bath on the microhardness of the electrodeposited coatings. An introduction of titania particles into the nickel matrix and an increase of their content result in an increase of deposits microhardness. We think that the observed results can be explained on the basis of the Orowan mechanism. This phenomenon is attributed to the dispersion of fine colloidal particles, which impede the motion of dislocations in the metallic matrix resulting in an increase in the material hardness. An appreciable decrease of microhardness at the highest content of TiO₂ in the electrolyte (15 g dm⁻³) may be related to the coarsening of the surface grains which was revealed by SEM study (more defective and less uniform surface morphology causes diminishing the surface strength of material).

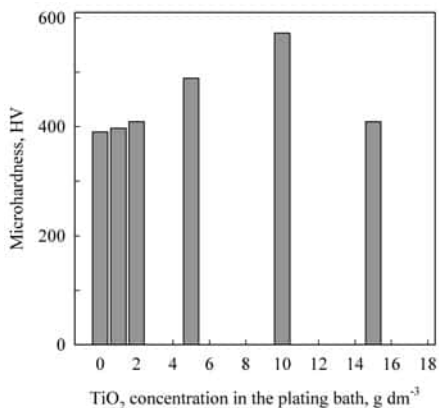


Fig. 2. Microhardness of coatings expressed as a function of TiO₂ content in the plating bath. The coatings were deposited at stirring rate of 500 rpm and current density of 10 mA cm⁻²

Рис. 2. Мікротвердість покриттів залежно від вмісту TiO₂ в електроліті. Покриття були осаджені при швидкості перемішування 500 об/хв і густині струму 10 mA cm⁻²

Table 1 demonstrates the influence of TiO₂ content in the electrolyte on the polarization resistance of the electrochemical reaction of coatings corrosion (R_{ct}). These data were obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The measurements were conducted at open circuit potentials in 3% NaCl solution at 298 K.

The values of R_{ct} increases with TiO₂ content in the electrolyte and hence in composite coatings; this indicates an improvement in corrosion stability. However, this uniform dependence is violated when titania content in the bath reaches 15 g dm⁻³: a certain de-

crease of R_{ct} is observed. Thus, the most corrosion-resistant coatings are electrodeposited from the plating bath containing a threshold value of TiO_2 concentration (ca. 10 g dm^{-3}). This corresponds to a large amount of nanoparticles finely dispersed in the metallic matrix providing the formation of highly corrosion-resistance material.

Table 1. Calculated polarization resistance of the electrochemical reaction of coatings corrosion

Таблиця 1. Обчислені поляризаційні опори електрохімічної реакції корозії покриттів

System	$R_{ct}, \Omega \text{ cm}^2$
Ni	229.4
Ni– TiO_2 , 1 g dm^{-3} TiO_2 in the bath	236.4
Ni– TiO_2 , 2 g dm^{-3} TiO_2 in the bath	258.5
Ni– TiO_2 , 5 g dm^{-3} TiO_2 in the bath	278.5
Ni– TiO_2 , 10 g dm^{-3} TiO_2 in the bath	332.2
Ni– TiO_2 , 15 g dm^{-3} TiO_2 in the bath	280.8
Steel substrate	128.9

It was also stated that the synthesized Ni– TiO_2 composite electrodeposits manifested the photocatalytic activity towards the reaction of photochemical degradation of methylene blue dye in water under the action of UV radiation.

1. Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: An established and diversifying technology // Trans. Inst. Met. Finish. – 2014. – Vol. 92. – P. 83–98.
2. Thiemig D., Bund A. Characterization of electrodeposited Ni– TiO_2 nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 2976–2984.
3. Kityk A.A., Shaidarov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction // Electrochim. Acta. – 2017. – Vol. 245. – P. 133–145.

Анна Кітик, Дмитро Богданов, Вячеслав Проценко

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ Ni– TiO_2 З ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

*Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет",
просп. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, e-mail: Vprotsenko7@ukr.net*

Показана можливість електроосадження композиційних покриттів Ni– TiO_2 з використанням електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline (евтектична суміш етиленгліколю та холін хлориду). Визначено вплив деяких умов електролізу на вміст дисперсної фази у композиті. Відзначено зростання мікротвердості і корозійної стійкості при впровадженні частинок діоксиду титану у нанокристалічну нікелеву матрицю. Показано, що синтезовані композиційні покриття проявляють фотокаталітичну активність стосовно реакції розкладу органічного барвника.

Ключові слова: електроосадження, композиційне покриття, нікель, діоксид титану, низькотемпературний евтектичний розчинник

УДК 546.621:66

*Наталія РУДЕНКО, Юлія ЖЕЛАВСЬКА, Борис БАЙРАЧНИЙ***СИНТЕЗ ВОДНЮ РОЗЧИНЕННЯМ СПЛАВУ АЛЮМІНІЮ (АМГ)
В ЛУЖНОХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ***Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61202 Харків, Україна, e-mail: rudenko231@ukr.net*

Фізико-хімічні і технічні проблеми, пов'язані з розширенням та практичним використанням електросинтезу водню, як одного з ефективних екологічно безпечних енергоносіїв, визначають необхідність розробки нових методів ефективного виробництва цього енергоносія. Одним з перспективних методів отримання водню є його електросинтез з деполаризацією анодного процесу сплавами алюмінію, що при сучасній інфраструктурі виробництва алюмінієвих сплавів та великих об'ємах вторинної алюмінієвої сировини дає змогу отримувати водень шляхом хімічного розчинення алюмінієвих сплавів в лужних розчинах за рахунок інтенсивної корозії з водневою деполаризацією, а також його анодного розчинення.

З урахуванням об'ємів виробництва алюмінію в деяких країнах (США, Канада, Росія, Норвегія), які досягають і перевищують виробництво сталі, використання сплавів алюмінію для синтезу водню зменшує його собівартість порівняно з лужними електролізом в 2-3 рази і, в деяких випадках, досягає собівартості побутового природного газу. Виробництво водню шляхом розчинення алюмінієвих сплавів в лужних та лужнохлоридних розчинах в електрохімічних реакторах невеликої потужності (до 10 м³/год) не потребує складних технологічних схем, матеріало- та енергоємного забезпечення, має великий рівень екологічної безпеки.

В роботі досліджено хімічне та електрохімічне розчинення сплавів алюмінію в електролітах склад яких наведено в таблиці 1. Робочі електроди виготовляли з пластин зі сплавів алюмінію шорсткістю ∇ 5 класу поверхні. Швидкість розчинення визначали за величинами зменшення ваги електродів та об'єму виділення водню для фіксованої поверхні і часу розчинення. Кінетичні параметри анодного розчинення робочих електродів зі сплаву алюмінію АМГ, визначали шляхом аналізу потенціодинамічних та гальваностатичних залежностей, отриманих на потенціостаті Р-45Х, в стандартних комірках з хлоридсрібним електродом порівняння. Визначення кінетичних залежностей проводилось за допомогою програмного забезпечення потенціостату Р-45Х.

На рис.1 показані анодні потенціодинамічні криві розчинення сплаву алюмінію АМГ в електролітах 1–5 моль/дм³ NaOH без та з домішкою 0,08 моль/дм³ NaCl при швидкості розгортання потенціалу 1мВ/с. В 1 моль/дм³ розчині NaOH (рис. 1, крива 4) при зміні потенціалів анодів від –1,5 до +1,5 В густина струму зростає до граничної величини 0,1 А/см², а потім незначно зменшується на 0,005–0,01 А/см² при потенціалах $E_a = +0,5$ –1 В.

При введенні в розчин 1 моль/дм³ NaOH 0,08 моль/дм³ NaCl (рис.1 крива 3) в умовах анодної поляризації також відмічається зміщення потенціалів в позитивну область, при збільшенні густини струму. В інтервалі потенціалів $E_a = -0,5$ –0,5 В проявляється стабілізація густини струму, а потім вона зростає. Така залежність

Таблиця 1. Параметри розчинення алюмінію в NaOH та виділення водню*

Table 1. Aluminium dissolution and hydrogen evolution parameters in NaOH

Електроліт	Густина струму		Напруга електролізу, В	Питома вага		Питомий об'єм	
	D_a	D_{ao}		ΔP_x	ΔP_{x+e}	V_x	V_{x+e}
NaOH 1M	3-4	2,4-2,5	-0,2-0,4	$5,07 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$
NaOH 2,5M	4-5	5-8	+0,1-0,5	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
NaOH 5M	7-8	6-8	-0,3-0,1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
NaOH 1M + 0,08M NaCl	4-5	3-4	0,1-0,3	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$
NaOH 2,5M + 0,08M NaCl	5-6	7-9	0,2-0,5	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$
NaOH 5M + 0,08M NaCl	7-10	8-10	0,2-0,5	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-2}$

*Примітки: D_a – густина струму на поверхню анода, А/дм²; D_{ao} – густина струму об'ємна, mA/см³; ΔP_x – питома вага хімічного розчинення анода, г/см²·год; ΔP_{x+e} – питома вага хімічного та електрохімічного розчинення, г/см²·год; V_x – питома об'єм водню хімічного розчинення, дм³/см²·год; V_{x+e} – питома об'єм водню хімічного та електрохімічного розчинення, дм³/см²·год.

зумовлена активуючою дією хлорид-іонів на механізм анодної реакції окиснення алюмінію, які, адсорбуючись на аноді, перешкоджають утворенню там оксидних сполук. При збільшенні концентрації NaOH до 5 моль/дм³, анодна реакція розчинення сплаву АМГ в інтервалі потенціалів $E_a = -0,5 \div 0,5$ В характеризується збільшенням швидкості розчинення алюмінію при відсутності граничної густини струму і переходу в пасивний стан.

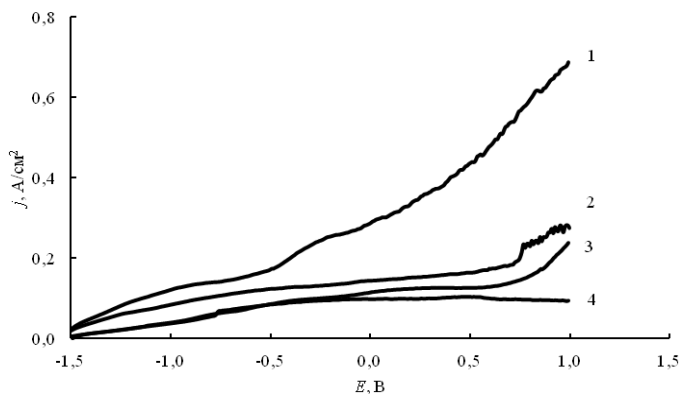


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві розчинення сплаву алюмінію АМГ в розчинах: 1 – 5 М NaOH + 0,08 М NaCl; 2 – 5 М NaOH; 3 – 1 М NaOH + 0,08 М NaCl; 4 – 1 М NaOH

Fig. 1. The anodic polarization curves aluminum alloy AMG dissolution in solutions: 1 – 5 M NaOH + 0,08 M NaCl; 2 – 5 M NaOH; 3 – 1 M NaOH + 0,08 M NaCl; 4 – 1 M NaOH.

На основі аналізу хронопотенціометричних залежностей розраховані питомі показники хімічного (корозійного) та електрохімічного розчинення алюмінієвого сплаву АМГ, а також об'єми виділення водню, які приведені в таблиці 1.

На основі проведених досліджень було встановлено, що питома вага розчинення сплаву АМГ залежить від концентрації гідроксиду натрію, активатора NaCl, температури, шорсткості поверхні сплаву, об'ємної та поверхневої густини струму розчинення анода.

1. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология – Киев: Наукова думка, 2006. – 773 с.
2. *Лукашук Т.С., Ларин В.И.* Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия // Вісник Харківського національного університету. – 2009. – Хімія. – Вип. 17(40), № 870. – С. 253–258.
3. *Шейдлин А.Е., Жук А.З.* Концепция алюмоводородной энергетики // Росс. хим. журн. – 2006. – Т. 1, № 6. – С. 105–108.

Nataliia Rudenko, Yulia Zhelavska, Boris Bairachniy

HYDROGEN SYNTHESIS BY ALUMINIUM ALLOY (AMg) DISSOLUTION IN ALKALINE-CHLORIDE SOLUTIONS

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Kirpichova Str., 2, 612025 Kharkiv, Ukraine, e-mail: rudenko231@ukr.net*

The kinetic dependences of the aluminum AMg alloy corrosion and anodic dissolution in alkaline-chloride solutions were studied. Hydrogen evolution occurs due to hydrogen depolarization in the potentials interval that excludes aluminum passivation. The hydrogen production by the proposed method in small-capacity electrochemical reactors (up to 10 m³/h) doesn't require usage of electrolytic cells with a separation element (membrane or diaphragm), complex technological schemes, deficit materials, energy-intensive provision. For its implementation, renewable energy sources can be used. This process is safer because of absence of oxygen discharge.

Key words: hydrogen electrosynthesis, aluminum alloy, depolarization, renewable energy

УДК 621.35

***Катерина РУТКОВСЬКА¹, Володимир БАЙРАЧНИЙ¹, Ірина СІНКЕВИЧ¹,
Сергій САМОЙЛЕНКО²***

ЗАСТОСУВАННЯ ГАЗОДИFUЗІЙНОГО КАТОДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ

¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна*

²*Харківський державний університет харчування та торгівлі,
вул. Клочковська, 333, 61000 Харків, Україна, e-mail: rutkovskaya9@gmail.com*

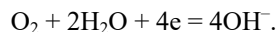
Водні розчини гіпохлориту натрію широко використовуються для дезінфекції, знезараження та дезодорування в багатьох сферах життєдіяльності людини. Для одержання розчинів гіпохлориту натрію застосовують два методи: хімічний і електрохімічний [1]. Хімічний метод полягає в обробці лужних розчинів (NaOH, Na₂CO₃ та ін.) хлором. Електрохімічний метод дозволяє одержувати водні розчини гіпохлориту натрію безпосередньо на місцях споживання без застосування газоподібного або скрапленого хлору. Недоліком електрохімічного методу є відносно низька концентрація NaClO, та високі питомі витрати NaCl.

Причиною низької концентрації NaClO, що виробляється електрохімічним методом, є відновні процеси у бездіафрагмовому електролізері електрохімічного синтезу водних розчинів гіпохлориту натрію. Існуючі на теперішній час методи гальмування катодного відновлення ClO⁻ шляхом додавання сполук кальцію, магнію та хрому не завжди є допустими.

Вирішити проблему катодного відновлення ClO⁻, без забруднювання кінцевих розчинів гіпохлориту натрію, можливо при зміні природи катодного процесу з виділення водню на відновлення підведеного в електроліт кисню. Зміна природи катодного процесу дозволить значно понизити різницю електродних потенціалів, та керуючі швидкістю подачі кисню перешкоджати підводу ClO⁻ до поверхні катода.

Для перебігу на катоді відновлення кисню використовували газодифузійний катод. Як порувату основи використовували графіт марки ПГ 50. Газодифузійний катод складався з титанового струмо- і газопідводу та графітового електроду, закріпленого в струмо- і газопідводі. Графітовий електрод циліндричної форми мав діаметр 15 мм і товщину 5 мм. З тильної сторони графітового електроду була організована подача кисню від повітряного компресора з можливістю керування об'ємом повітря, що подається [2].

При подачі повітря до поверхні поруватого катода створюються умови для перебігу катодного відновлення кисню:



Стандартний потенціал реакції відновлення кисню складає 0,401 В. Що є значно менше за стандартний потенціал водневої реакції. Зниження різниці потенціалів в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію позитивно скажеться на питомі витрати електричної енергії та повинно привести до гальмування шкідливого процесу катодного відновлення гіпохлорит іонів.

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с. Поляризаційні дослідження проводили в електрохімічній комірці при кімнатній температурі. Катод – газодифузійний, анод – титан з оксидним титаново рутенійовим покриттям (ОРТА). Графітовий електрод активували обробкою в окиснювачах для створення на його поверхні шару активних сполук вуглецю, та наносили методом термічного розкладу нітрату нікелю оксиди нікелю [2]. Електрод порівняння – хлоридсрібний. Всі значення потенціалів перераховані щодо водневого електроду.

Вольт-амперні залежності перебігу катодного процесу без подачі повітря (див. рис., крива 1), з подачею повітря без (рис., крива 2) та з надлишком (рис., крива 3) повітря.

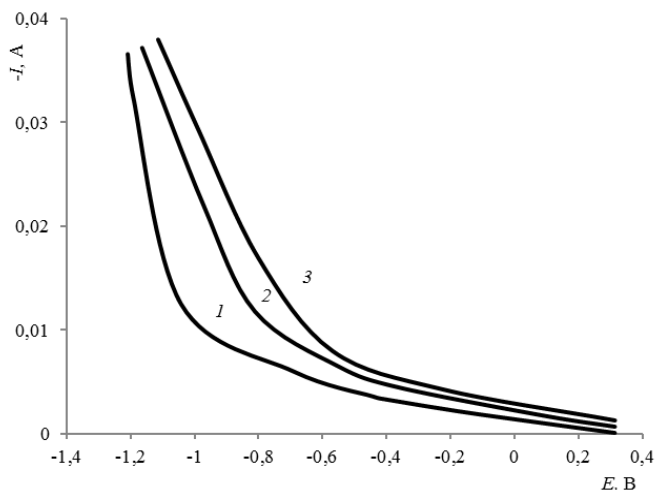


Рис. Катодні поляризаційні залежності у водному розчині $\text{NaCl} - 3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Fig. Cathodic polarization dependencies in a solution $\text{NaCl} - 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

На поляризаційній залежності можна виділити дві ділянки, які вказують на перебіг двох різних процесів. Перша ділянка починається від рівноважних потенціалів ($\approx 0,31 \text{ В}$) і проходить до $-0,4 \text{ В}$ для умов, коли подача повітря не здійснювалась (рис., крива 1). В діапазоні потенціалів $0,31 \dots -0,414 \text{ В}$ єдиним можливим процесом є відновлення кисню, розчиненого в електроліті. При потенціалах більше за $-0,414 \text{ В}$ процеси відновлення кисню та виділення водню перебігають суміщено. Потім хід вольтамперної залежності різко змінюється і при потенціалах, що є більш позитивними за $-1,0 \text{ В}$, починається значне зростання густини струму. Що відповідає, переважно, процесу виділення водню.

Подача повітря в газодифузійний електрод змінює хід вольтамперної залежності. Зростає густина струму відновлення кисню. Змінюється хід перехідної ділянки сумісного відновлення кисню і водню. Підтвердженням участі кисню в перебігу катодного процесу є значне зростання густини струму в діапазоні потен-

ціалів $-0,4 \dots -1,0$ В. Подальші дослідження з можливістю визначення парціального виходу за струмом кожного з сумішених процесів дозволять більш чітко встановити вплив подачі повітря на перебіг сумішених катодних процесів при електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію.

Подача повітря в газодифузійний електрод з надлишком (рис., крива 3) вряд чи зможе збільшити вихід за струмом відновлення кисню. Однак створення газорідного потоку, що направлений від поверхні катоду, повинно сприяти зниженню підводу гіпохлорит іонів до поверхні катоду, і відповідно загальмує відновлення гіпохлорит іонів.

Проведені дослідження підтвердили можливість заміни природи катодного процесу в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію. Встановлено, що в діапазоні потенціалів $0,31 \dots -0,414$ В єдиним можливим катодним процесом у водному розчині хлориду є відновлення кисню. Для практичної реалізації катодного відновлення кисню було запропоновано використати ПГ 50 з каталітично активним покриттям. Розроблена конструкція газодифузійного катоду.

1. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор», 2002. – 254 с.
2. Tulskiy G., Tulskaaya A., Skatkov L., Gomozov V., Deribo S. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process // *Electrochemical Energy Technology*. – De Gruyter, 2016. – Vol. 2. – P. 13–16.

Kateryna Rutkovska¹, Volodymyr Bairachnyi¹, Irina Sinkevich¹, Sergey Samoylenko²

APPLICATION OF THE GAS DIFFUSION CATHOD IN ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF HYDROCHLORITE SODIUM

¹*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Kirpichov Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: rutkovskaya9@gmail.com*

²*Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Klochkivska Str, 333, 61000 Kharkiv, Ukraine*

The process of electroreduction of oxygen in aqueous solutions of NaCl using a gas-diffusion electrode. The nature of cathodic hydrogen is replaced by the restoration of oxygen fed into the electrolyte. The selection of the working electrode material for the electrochemical synthesis of sodium hypochlorite is substantiated. A gas-diffusion cathode was used to conduct the oxygen reduction on the cathode. Polarization dependencies of the flow of the cathode process are removed without the supply of air, with the supply of air without and with excess air.

Key words: a gas diffusion electrode, electrosynthesis, depolarization, hydrochlorite sodium, oxygen recovery.

УДК 541.138

*Олена ПАРІЙСЬКА***Co-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ОСНОВІ N-ВМІСНИХ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ ГРАФЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ***Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна, e-mail: o.ustavitska@gmail.com*

На даний час платинові електрокаталізатори вважаються найбільш ефективними у реакції відновлення кисню (РВК) – катодного процесу, що реалізується в паливних елементах, зокрема з твердополімерним електролітом. Але обмежені ресурси Pt та її висока вартість призводять до того, що саме Pt-каталізатори є одним з головних бар'єрів для комерційного масового ринку паливних елементів.

Як одна з найбільш перспективних альтернатив традиційним електрокаталізаторам РВК на основі Pt розглядаються так звані Me-N-C каталізатори (Me = Co та/або Fe), які зазвичай одержують високотемпературною обробкою різних сполук-джерел азоту, нанорозмірних вуглецевих матеріалів і солей кобальту та/або заліза. Перевагою використання азотвмісних спряжених полімерів (N-СП) як джерел азоту при створенні таких Me-N-C нанокомпозитів є здатність за рахунок макромолекулярної структури забезпечувати рівномірний розподіл атомів азоту в частково графітізованій вуглецевій матриці. В той же час, використання N-СП при формуванні Me-N-C електрокаталізаторів переважно обмежується лише поліаніліном (ПАНі) та поліпіролом (ППі), а відомості про використання N-СП разом з графеновими матеріалами є вкрай малочисельними, незважаючи на те, що графенові матеріали завдяки своїм унікальним властивостям зарекомендували себе як перспективні матеріали в тому числі для електрохімічних застосувань.

Метою даної роботи було; 1) з'ясування можливості здійснення електрохімічного синтезу графенових матеріалів шляхом ексфоліації графіту у водних розчинах бензоату натрію та азиду натрію; 2) створення нових нанокомпозиційних Co-N-C електрокаталізаторів відновлення кисню з використанням різних N-СП (амінозаміщених структурних аналогів ПАНі та ППі) та нанорозмірних вуглецевих матеріалів (в тому числі графенових, одержаних електрохімічно); 3) встановлення впливу різних чинників на функціональні характеристики таких електрокаталізаторів.

Ми брали до уваги, що електрохімічні підходи дозволяють досить просто одержувати графенові матеріали, з можливістю контролю їх властивостей, а структурні аналоги ПАНі та ППі з більшим вмістом атомів азоту та різним їх оточенням в макромолекулі можуть, на наш погляд, забезпечувати в таких електрокаталізаторах більшу кількість і різноманіття C/Co-N_x та/або C/N_x центрів на яких, відбувається активація та каталітичні перетворення кисню.

Показано, що здійснення ексфоліації графітового електроду в присутності бензоат-аніонів (або інших карбоксилат-аніонів) в умовах електролізу з імпульсною зміною потенціалу поляризації електроду дає змогу одержувати багатошаровий графен (БШГ) із незначним вмістом кисеньвмісних дефектів. Виявлено, що

наявність в електроліті додатково сульфат-аніонів призводить до одержання матеріалу з меншим ступенем окиснення. Нами також було встановлено, що заміна солей карбонових кислот в такому процесі на NaN_3 призводить не лише до ексfolіації графіту, але і до одночасної функціоналізації БШГ атомами азоту (N-БШГ). Одержані БШГ та N-БШГ охарактеризовано методами атомно-силової, скануючої та трансмісійної мікроскопії, ІЧ-, UV-vis та раманівської спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та C,H,N-аналізу. Такі БШГ та N-БШГ виявилися перспективними матеріалами при використанні як електродних матеріалів для різних електрохімічних застосувань.

БШГ та N-БШГ, а також, для порівняння, ацетиленова сажа та оксид графену були використані нами як вуглецеві компоненти для одержання Co-N-C електрокаталізаторів шляхом їх карбонізації (800°C , Ar) разом з нітратом кобальту (II) та N-СП (полі-м-фенілендіаміну – ПМФДА, полі-5-аміноіндолу – ПАІн, полі-2,6-діамінопіридину – ПДАП та ін.), або сумішшю відповідного мономера з окисником – як донорів азоту. Склад та будову Co-N-C композитів було досліджено методами трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії, рентгенофазового, CHN-елементного та рентгенфлуоресцентного аналізу.

В результаті дослідження електрохімічних характеристик таких матеріалів у РВК було виявлено, що найкращі з одержаних гібридних електрокаталізаторів характеризуються у $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ значеннями потенціалів появи каталітичного струму (E_{onset}) $\sim 800\text{--}810\text{ мВ}$ та його максимуму (E_{max}) $\sim 725\text{--}740\text{ мВ}$ відн. RHE (рис. 1).

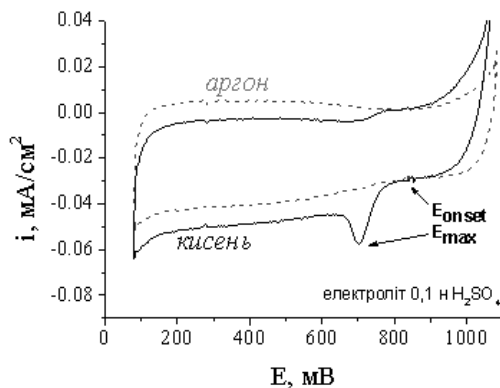


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми для скловуглецевого електроду модифікованого Co-N-C електрокаталізатором на основі ПАІн та БШГ

Fig. 1. Cyclic voltammograms for the glassy carbon electrode modified with Co-N-C electrocatalyst, based on poly-5-aminoindole and multilayered graphene

З'ясовано вплив умов одержання, типу використаних N-СП та нанорозмірних вуглецевих матеріалів на ефективність прояву активності синтезованих Co-N-C електрокаталізаторів у РВК. Зокрема, показано, що застосування як джерела азоту при формуванні композитів замість N-СП суміші відповідного мономера з окисником не знижує активності електрокаталізаторів у РВК, а навіть призводить до

деякого покращення їх функціональних властивостей, що дає змогу уникнути зайвої стадії при одержанні такого типу матеріалів. Встановлено, що використання ПАІн замість ПМФДА при одержанні таких електрокаталізаторів забезпечує більшу активність останніх у РВК (зменшення перенапруги на 40-50 мВ), що може бути обумовлено різною природою каталітично активних центрів в таких матеріалах внаслідок різного оточення атомів азоту у відповідних макромолекулах. Встановлено, що використання електрохімічно одержаних нами БШГ та N-БШГ при формуванні Co-N-C електрокаталізаторів, як правило, забезпечує їх кращі функціональні характеристики у РВК порівняно з аналогами на основі ацетиленової сажі.

З використанням методу дискового електроду, що обертається, нами визначено механізм перебігу РВК на електродах, модифікованих рядом одержаних Co-N-C електрокаталізаторів. Показано, що варіювання природи компонент композитів і співвідношень між ними практично не впливає на характер залежності граничних дифузійних струмів від швидкості обертання дискового електроду, що свідчить про подібний механізм РВК для всіх отриманих нами електрокаталізаторів – переважно двохелектронне відновлення кисню.

Методом хроноамперометрії показано, що одержані гібридні електрокаталізатори визначаються достатньо високою стабільністю в процесі функціонування.

1. *Chen Z., Higgins D., Yu A. et al.* A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4, Is. 9. – P. 3167–3192.
2. *Kuryś Ya.I., Ustavytska O.O., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D.* Structure and electrochemical properties of multilayer graphene prepared by electrochemical exfoliation of graphite in the presence of benzoate ions // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6, Is. 1. – P. 36050–36057.
3. *Ustavytska O.O., Kuryś Ya.I., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D.* One-Step Electrochemical Preparation of Multilayer Graphene Functionalized with Nitrogen // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol. 12, Is. 1. – P. 175(7).

Olena Pariiska

Co-N-C OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS BASED ON N-CONTAINING CONJUGATED POLYMERS AND ELECTROCHEMICALLY OBTAINED GRAPHENE MATERIALS

*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, NAS of Ukraine,
31 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine, e-mail: o.ustavytska@gmail.com*

New electrochemical approaches for the obtaining of multilayered graphene (MLG) with slight amount of oxygen containing moieties and MLG, modified with nitrogen atoms (N-MLG) were developed. A series of new Co-N-C oxygen reduction (ORR) electrocatalysts were synthesized, while using as precursors amino-substituted structure analogs of the polyaniline and polypyrrole and also nanosized carbon materials (MLG, N-MLG, graphene oxide, acetylene black). It was found, that the best of the synthesized electrocatalysts in 0,5 M H₂SO₄ characterized by onset potential (E_{onset}) ~ 800-810 mV and its maximum (E_{max}) ~ 725-740 mV vs. RHE. The influence of obtaining conditions, type of used polymers and carbon materials on the efficiency of the activity of synthesized Co-N-C electrocatalysts in ORR was established. The mechanism of ORR for all of our electrocatalysts, preferably two-electron oxygen reduction, was evaluated.

Key words: oxygen reduction reaction, Co-N-C electrocatalysts, nitrogen containing conjugated polymers, graphene materials.

УДК 544.62

Олег РЯБОКІНЬ, Катерина ПЕРШИНА**ОЦІНКА МЕХАНІЧНИХ ПОШКОДЖЕНЬ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДІВ
ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ***Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульвар Акад. Вернадського, 38-А, 03689 Київ, Україна, e-mail: katherinpersh@gmail.com*

Спектроскопія електрохімічного імпедансу (СЕІ) широко використовується для вимірювання та дослідження міжфазних та об'ємних електрохімічних властивостей матеріалів та пристроїв на їх основі [1]. Найбільш відомим є метод побудови еквівалентних електрохімічних ланцюгів з відповідним набором елементів, які моделюють поведінку компонентів електрохімічної системи (електродів, міжфазних взаємодій електроду та електроліту, дифузії іонів, тощо). Але для швидкого контролю механічних пошкоджень такий метод не дає достатньої інформації. Найбільш інформативними є метод, що застосовують вимірювання ємності подвійного електричного шару [2] та її дрібних похідних [3]. Тому метою цієї роботи було дослідження можливостей використання методу СЕІ для ідентифікації механічних пошкоджень на поверхні електродів.

У якості зразків були обрані електроди первинних лужних цинк-манганових елементів Крона з напругою 9 В. Випробування стану електродів проводилось методом змінного струму із застосуванням електрохімічного модуля Autolab-30, PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащеним модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-2} – 10^6 Гц, при амплітуді обурюючого сигналу ± 5 мВ. Керування модулем FRA здійснювали за допомогою програми Autolab 4.9. Обробка отриманих результатів проводилась в пакеті Zview 2.0. Мікрофотографії поверхні електродів та поверхневий розподіл хімічних елементів отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (TESCAN VEGA 3). Визначання об'ємного та локального хімічного складу електродів та будова «карти» розподілу хімічних елементів здійснювалась за допомогою програмного забезпечення компанії Bruker.

Отримані спектри імпедансу, їх вид та значення ємностей (рис. 1), добре узгоджуються з хімічним складом поверхні електродів та ступенем їх зруйнованості (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад поверхні зразків, мас. %***Table 1.** Chemical composition of the surface of the samples, mass. %

№ зразка	Цинк (Zn)	Манган (Mn)	Карбон (C)	Zn:Mn
1	45,29 ±	21,32±	33,39±	2:1
2	26,66±	42,96±	30,37±	1:2
3	17,46±	46,92±	35,62±	1:3
4	60,76±	16,4±	22,84±	4:1

*Примітка: Значення ємностей подвійного електричного шару (ПЕШ) є функцією радіусу напівкола спектрів імпедансу [2] та складають: 1 – $1,28 \cdot 10^{-5}$ Ф, 2 – $1,34 \cdot 10^{-5}$ Ф, 3 – $7,46 \cdot 10^{-6}$ Ф, 4 – $9,94 \cdot 10^{-6}$ Ф відповідно

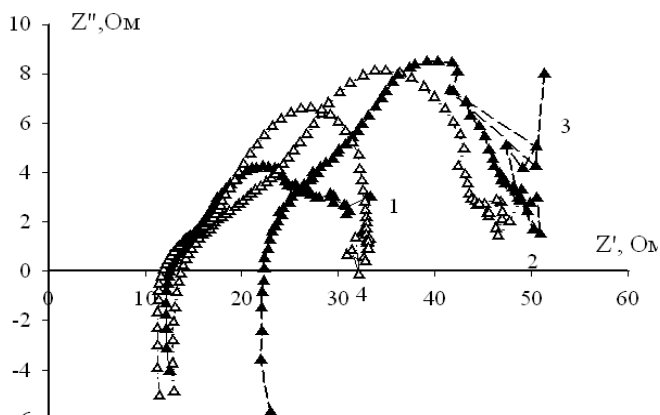
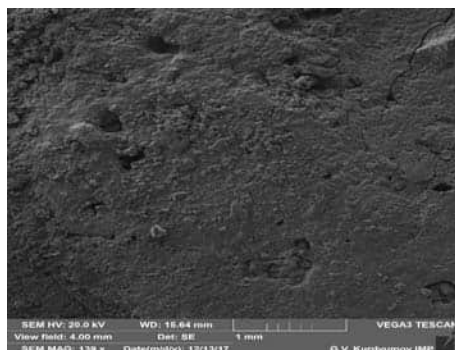
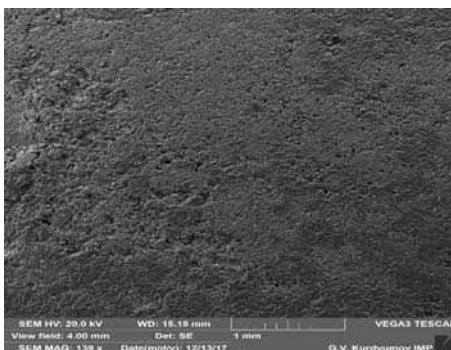


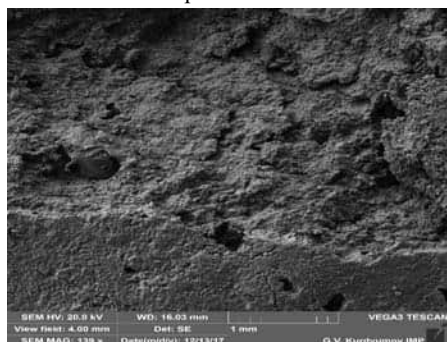
Рис.1 SEI електродів в координатах Найквіста згідно мікрофотографій рис. 2
Fig. 1 SEI of electrodes in Nyquist coordinates according to microphotographs of Fig. 2



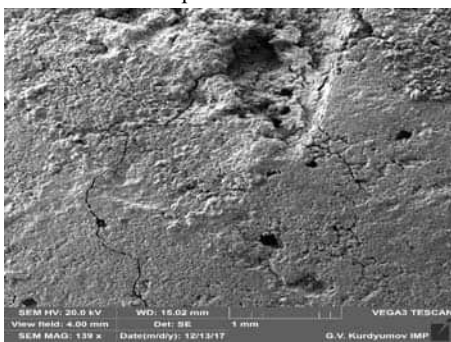
Зразок №1



Зразок № 2



Зразок № 3



Зразок № 4

Рис.2. SEM мікрофотографії поверхні електродів
Fig.2 SEM images of the surface of the electrodes

Максимальне значення ємності досягається при співвідношенні $Zn:Mn = 2:1$ та мінімальній зруйнованості поверхні електроду. Мінімальна ємність спостерігається в зразку № 3, який має максимальну концентрацію Мангану на поверхні ($Zn:Mn = 1:3$) та максимальний ступень зруйнованості (рис. 2). Збільшення ємності та ступеня зруйнованості мають антибатний характер. Ємність збільшується наступним чином: зразок № 2 > зразок № 1 > зразок № 4 > зразок № 3, а ступень зруйнованості: зразок № 3 > зразок № 4 > зразок № 1 > зразок № 2. Таким чином зменшення значення ємності ПЕШ корелює із збільшенням ступеню зруйнованості поверхні електродів. Руйнування поверхні електродів призводить до зміни співвідношення Цинку та Мангану. При сильному руйнуванні поверхні кількість Мангану значно зростає (табл. 1). Ураховуючи отримані результати можна пропонувати SEI для оцінювання ступеню механічного руйнування поверхні електродів хімічних джерел струму.

1. *Baukamp B. A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy in Solid State Ionics: Recent Advances // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 169, Iss. 1–4. – P. 65–73.
2. *Hirschorn B., Orazem M. E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 6218–6227.
3. *Lai W., Ciucci F.* Small-Signal Apparent Diffusion Impedance of Intercalation Battery Electrodes // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol. 158, Is. 2. – P. A115–A121.

Oleg Rjabokin, Katherina Pershina

ESTIMATION OF SURFACE MECHANICAL DESTRUCTION ON THE BATTERY ELECTRODES BY AN ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS Ukraine,
Akad. Vernadskyj Ave., 38-A, 03689 Kiev-142, Ukraine, e-mail: kathrinepersh@gmail.com*

The mechanical destruction of the surface of the electrodes was evaluated by the method of scanning electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. The correlation of the double electric layer capacity decreasing and increasing of the degree of electrode surface destruction was obtained. By SEM was shown that destruction of the electrode surface leads to a change in the ratio of Zinc and Manganese. With a strong surface destruction, the number of Manganese increases significantly. Taking into account the obtained results, it is possible to offer SEI for estimating the degree of mechanical destruction of the battery electrode surface.

Key words: electrode, electrochemical impedance spectroscopy, mechanical destruction, battery

УДК 544.636/.638

*Євгеній Самойлов, Василь Ларін, Сергій Шаповалов***СКЛАДОВІ ТЕРМІЧНИХ ЕФЕКТИВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ***Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, НДІ хімії,
майдан. Свободи, 4, 67004 Харків, Україна, e-mail: evgeny.a.samoilov@univer.kharkov.ua*

Вимірювання температури робочого (індикаторного) електрода (метод електро-термографії) в комбінації з методом вольтамперометрії з циклічною зміною потенціалу (ЦВА), дозволяє отримати додаткову інформацію про процеси, що протікають на поверхні електрода. Дійсно, якщо врахувати, що температуру термодинамічної системи визначає середня швидкість руху молекул, то стає зрозумілим можливість зміни температури приелектродного шару не тільки при протіканні електрохімічної реакції відновлення (окиснення), але і за рахунок перебудови молекулярної структури середовища в процесах, що передують елементарному акту електрохімічної реакції.

В термодинамічним рівнянні $\int dT = E/C$, яке пов'язує зміну температури (T) із тепловою енергією системи (E) структурно-залежною величиною є теплоємність (C). Тому, будь-яка зміна структури розчину при протіканні електрохімічної реакції на межі поділу фаз буде виявлятися в зміні значення теплоємності. На рис. 1 представлені графіки залежності температури поверхні мідного електрода від величини E/C при ЦВА в розчинах різної природи і при протіканні різних катодних реакцій. З малюнка випливає, що величина теплоємності C (тангенс кута нахилу прямої в діаграмі) змінюється залежно від хімічного складу системи, швидкості розгортки потенціалу та концентрації електрохімічно-активної речовини. Ця зміна (рис. 1, *a*) проявляється в розчинах із меншою концентрацією і при меншій швидкості розгортки потенціалу. Отримані відрізки прямих з різною теплоємністю ха-

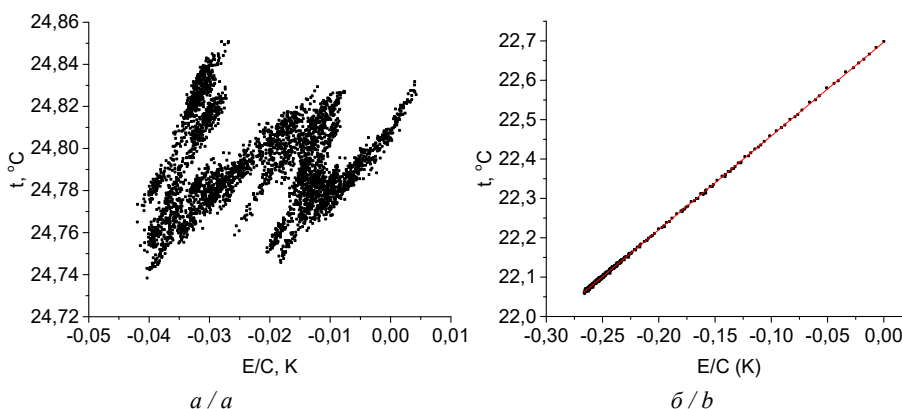


Рис. 1. Залежності температури коло електродного шару від значення E/C . Стандартний буфер $\text{pH}=1.68$ (*a*), 2М розчин NaNO_3 (*б*)

Fig.1. Dependence of the temperature near the electrode layer on the magnitude E/C . Standard buffer $\text{pH} = 1.68$ (*a*), 2M solution NaNO_3 (*b*).

рактизують енергетику кожного з електрохімічних процесів (не менше 4 на рис. 1, *a*). Для високонцентрованих розчинів, з однією електрохімічною реакцією (рис. 1, *б*), такої зміни теплоємності не виявлено.

Для визначення стадій електрохімічного процесу зручно користуватися 3D-діаграмами залежності T електрода від потенціалу електрода U і E/C (рис. 2, *a*). Прямая лінія в координатах $E/C - T$ (аналогічна рис. 1, *б*) для процесу відновлення 2 М NaNO_2 на мідному електроді перетворюється в складну залежність, всі крапки якої лежать в одній площині. Для всіх вивчених систем були визначені параметри рівняння цієї площини $T = T_0 + k_1 \cdot U + k_2 \cdot E/C$. Емпіричний коефіцієнт k_2 для всіх цих систем – постійний і характеризує сумарну теплоємність усіх матеріалів з яких виготовлений вимірювальний електрод. Коефіцієнт k_1 залежить від умов експерименту, хімічного складу електроліту і характеризує величину ефекту Пельтьє.

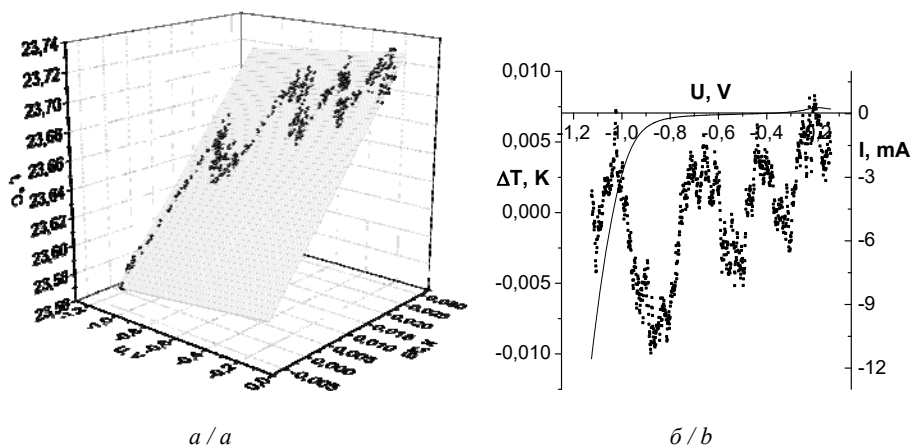


Рис. 2 М розчин NaNO_2 . 3D-діаграма залежності температури від E/C і потенціалу електрода (U) (*a*), ЦВА і залежність T від потенціалу електрода (U) (*б*).

Fig. 2 M solution NaNO_2 . 3D-diagram of the temperature dependence of E/C (*a*) and the electrode potential U (*b*)

На рис. 2, *б* зображені залежності сили струму і величини ΔT в залежності від потенціалу електрода U . Значення температури електрода були виправлені на термічний вклад електрохімічної реакції [1]. З рис. 2 витікає, що процес відновлення NaNO_2 є складним і багатостадійним, це проявляється в зміні температури електрода навіть при постійній силі електричного струму. Ендотермічні і екзотермічні стадії цього процесу лінійно залежать від потенціалу і зумовлені не тільки електрохімічними стадіями, але й зміною молекулярної структури рідини в процесах адсорбції, руйнування старих і створення нових водневих зв'язків між молекулами води.

З вищевикладеного можна зробити наступні висновки:

1. Застосування електротермографічного методу в комбінації з ЦВА дозволяє визначити загальну кількість електрохімічних процесів.
2. Визначити кількість стадій кожного з процесів.

3. Виділити теплові вклади ефекту Пельтьє, зміни молекулярної структури розчину.

4. Визначити тепловий внесок електрохімічної реакції.

1. Шаповалов С.А., Ларін В.І., Краснопорова А.П., Юхно Г.Д., Самойлов Є.О., Правда А.О., Єфімова Н.В. Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин / [за ред. докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова]. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2017. – 118 с.

Evgeny Samoilov, Vasily Larin, Sergey Shapovalov

INGREDIENTS OF THE THERMAL EFFECTS OF THE ELECTROCHEMICAL REACTION

*V.N. Karazin Kharkiv National University, Scientific Research Institute of Chemistry,
Svobody Sq., 4, 67004 Kharkiv, Ukraine, e-mail: evgeny.a.samoilov@unaver.kharkov.ua*

The ingredients of a thermal effect of electrochemical reactions are investigated. Certain stages of the processes are established.

Key words: electrochemistry, thermal effects, heat capacity

УДК 541.357

***Дмитро СИДОРЕНКО¹, Вадим ТЮТЮНИК², Володимир КАЛУГІН²,
Ніна ОПАЛЕВА¹***

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ АЛЮМІНІЮ В РОЗЧИНАХ РІЗНОГО СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова 2, 61002 Харків, Україна

²Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна,
e-mail: kalugin.v.d@ukr.net

Вплив складу розчину і параметрів електрохімічного розчинення алюмінію та його сплавів досі досліджено недостатньо. При аналізі характеру залежностей: V_{Al} (швидкість розчинення Al) – τ (час розчинення), V_{Al} – t (температура), V_{Al} – ω (кутова швидкість обертання зразка) в умовах простого або складного складу розчину потрібні нові уточнення і нові підходи, які будуть достатні для пояснення природи фізико-хімічних процесів на межі метал-розчин. У літературі існують фундаментальні дані про залежність потенціалів металів (E_{Mc}), швидкості розчинення ($V_{розч}$) та інших характеристик від рН середовища і концентрації компонентів розчину, які отримані в умовах природного, конвективного режиму.

Метою роботи є встановлення особливостей кінетичних залежностей розчинення алюмінію у водних розчинах з різними окиснювачами і лігандами в залежності від технологічних параметрів: температури розчину (Т), часу розчинення і режиму перемішування ($\omega=0$ (конвективний); $\omega>>0$ (гідродинамічний)).

Дослідження кінетики розчинення Al виконано методом гравіметрії. Використовували циліндричні зразки з розмірами (мм): $d=8,0$; $l=110,0$. Зразки готували за методикою. Зразки занурювали в робочі розчини об'ємом 100 см^3 при заданій швидкості обертання ($\omega=0$, $\omega=300$ об/хв). Розчини готували з реактивів кваліфікації «ч.д.а.» і «х.ч.». рН вимірювали за допомогою рН-метра марки рН – 150МК з електродом ЭСК – 10603.

Досліджено поведінку міжфазної межі Al-розчин в розчинах (моль·дм⁻³): 1 – 1,0 NaOH; 2 – 0,05 CuSO₄+0,05 NaCl; 3 – 0,1 CuSO₄+0,05 NaCl. Розчинення Al досліджено при температурах (°C): 14; 18, 21. Тривалість експерименту 2 – 20 хв.

Реакції хімічного розчинення Al в зазначених середовищах досить складні, оскільки алюміній є термодинамічно нестійким, активним металом. При контакті з киснем повітря на поверхні формується стійка в корозійному відношенні плівка, яка при взаємодії з розчинами NaOH утворює оксоалюмінат натрію. Який перетворюється у нерозчинний Al(OH)₃. Ці процеси протікають досить швидко, але впливу на швидкість розчинення Al не мають, оскільки плівки Al₂O₃ мають малу товщину ($0,1\dots0,9\cdot10^{-6}$ м). В системі контактного витіснення (розчини 2 і 3) спочатку руйнується первинна оксидна плівка, потім йде контактний обмін між алюмінієм і іонами міді. V_{Al} контролюється особливостями виділення опадів або газоподібних продуктів на поверхні металу. Таким чином ці реакції є незворотними і проходять до кінця, тобто до повного вироблення реагентів або одного з реагентів. При цьому можливі ситуації в міжфазному шарі, коли продукти реакції можуть

частково або повністю екранувати доставку реакційно-активних часток окиснювача (Ох) до поверхні Al і реакція розчинення Al різко гальмується за рахунок істотного зниження концентрацій Ох в реакційній зоні. У цих випадках можуть бути розглянуті варіанти співвідношення швидкостей доставки молекул реагенту-Ох з глибини розчину до поверхні металів і відведення продуктів реакції з реакційної зони, а також варіанти фізико-хімічних або фазових перетворень продуктів в форми, які здатні різко порушити динамічну картину розчинення, тобто загальмувати або прискорити процес розчинення.

Одержані залежності температури і гідродинамічного режиму на специфіку процесу в меж фазному шарі в досліджуваних розчинах. На підставі чого запропоновані механізми для пояснення характеру кінетичних залежностей $V_{Al} - \tau$ хімічного розчинення Al в розчинах з різними окиснювачами (H_3O^+ , Cu^{2+}). Вплив температури. У разі першої і другої систем електролітичних розчинів вплив температури виявляється однозначно: зі збільшенням температури на $7^\circ C$ швидкість хімічного розчинення V_{Al} зростає приблизно в 2 рази (1 розчин) і в 10 разів (2 розчин).

Тривалість досліджень. Залежності в розчинах NaOH мають мінімум, що свідчить про те, що під час процесу розчинення (10...14 хв) гальмується за рахунок формування на металі нерозчинного шару осаду $Al(OH)_3$, який в подальшому розчиняється за рахунок процесу комплексоутворення, тобто утворення добре розчиненої координаційної сполуки $Na[Al(OH)_4]$.

Перемішування. В умовах підвищеної температури та інтенсивного масопереносу в реакційну зону (гідродинамічний режим) процеси формування осаду $Al(OH)_3$ і його подальшого розчинення ($Na[Al(OH)_4]$) прискорюються і в результаті повторне утворення осаду $Al(OH)_3$ може наступити раніше, ніж в розчинах, що не перемішували. При більш низьких температурах підйом спостерігається, а зниження після мінімуму V_{Al} – відсутнє, що свідчить про низьку швидкості розчинення шару гідроксиду алюмінію в $Na[Al(OH)_4]$. В системі контактного обміну, що містять H_3O^+ , Cu^{2+} , Cl^- , в неперемішуваних розчинах з'являється максимум при $18^\circ C$, а потім – спад і подальша стабілізація залежності $V_{Al} - \tau$. При підвищенні концентрації Ох – вихід на максимум V_{Al} з попередніми плато. У перемішуваних розчинах, при обох температурах (14 і $18^\circ C$) спостерігається максимум на $V_{Al} - \tau$ залежностях (в області 5...12 хв) з подальшим плавним спадом на кінетичних залежностях. У всьому діапазоні τ (2...20 хв) дослідів в гідродинамічному режимі, величини на порядок перевищують подібні для випадку неперемішуваних розчинів. Наявність максимумів залежності $V_{Al} - \tau$ і подальший спад для випадку гідродинамічного режиму можна пояснити двояко: 1) на ділянках підйомів на поверхні Al-зразка формується спочатку поруватий, а потім – більш компактний захисний шар з міді, який в інтервалі 8...12 хв гранично екранує поверхню Al. Тому на $V_{Al} - \tau$ залежностях спостерігається спад. У той же час спад на залежностях $V_{Al} - \tau$ (після досягнення максимуму) може бути викликаний тим, що різко знижується концентрація Ох (Cu^{2+}). У цьому випадку важливо знати, на скільки істотно знижується концентрація Ох в об'ємі розчину, як в разі розчину NaOH, так і в разі розчинів $CuSO_4 + NaCl$. Одержані результати свідчать, що при низьких виробках Ох і L в розчинах (Ох – 1,32 %, L – 2,74 %) спади на $V_{Al} - \tau$ залежностях

пов'язані з сильною пасивацією за рахунок формування в перші секунди шару $\text{Al}(\text{OH})_3$ і подальшого його розчинення (після досягнення мінімуму на кривій) за механізмом комплексоутворення.

У разі $\text{Ox} - \text{Cu}^{2+}$ -іонів спад на $V_{\text{Al}} - \tau$ залежностях (після досягнення максимуму) пов'язаний з різким зниженням концентрації Ox в розчині (119...120 %), так і з достроково ефективним екрануванням поверхні Al поруватою плівкою металевої міді. При підвищенні концентрації Cu^{2+} в 2 рази характер $V_{\text{Al}} - \tau$ залежностей дуже подібний до $V_{\text{Al}} - \tau$ залежностей при початковій концентрації $0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$, а вироблення Ox залишається практично на тому ж рівні, що і в розчині з меншою концентрацією.

Встановлено факт незалежності спаду V_{Al} від ступеня вироблення Ox говорить про те, що швидкість контактного обміну збільшується зі збільшенням концентрації Ox в розчині, але при цьому рівень вироблення Ox практично не змінюється і знаходиться на рівні, більшому теоретично можливого (119–120%). В розчинах CuSO_4 , без добавок активаторів, розчинення АД-0 не відбувається, і тільки при додаванні Cl^- спостерігається активний процес розчинення. У зв'язку з цим в гідродинамічному режимі, мабуть, окиснення металу відходить з комбінованого механізму, в якому аніони Cl^- задіяні в активаційно-окиснювальному процесі з участю Cu^{2+} .

Результати даних досліджень можуть бути використані при оцінці робочого ресурсу хімічних технологічних апаратів проточного типу, транспортних систем для перекачування різних хімічних розчинів, газоподібних матеріалів, а також пожежно-технічного обладнання, що використовується при ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій.

Dmitry Sydorenko¹, Vadim Tyutunik², Volodymyr Kalugin², Nina Opaleva¹

CHEMICAL DISSOLVE TO ALUMINUM IN SOLUTIONS OF VARIOUS COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL PARAMETERS PROCESS OF PECULIARITY

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technological electrochemistry, Kyrpychova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

National University of Civil Defense of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, e-mail: kalugin.v.d@ukr.net

A rather complex character of the kinetic dependences of the dissolution process of Al in solutions with various oxidants and ligands has been established experimentally under the conditions of changing technological parameters of the process in certain ranges. It is shown that the features of the kinetic dependences of dissolution of Al in various media, depending on the time of the experiment, the temperature and the use of the hydrodynamic regime $V_{\text{Al}} - \tau$, $V_{\text{Al}} - t$, $V_{\text{Al}} - \omega$ are associated with the formation of interphase layers of various physico-chemical nature, their subsequent hardening or partial or complete destruction. It is established that these processes in time can occur periodically and are completely determined by the conditions of hydrodynamic mass transfer as reagents and products in the interfacial reaction layer. The results of these studies can be used to assess the working capacity of chemical flow-through devices, transport systems for pumping various chemical solutions, gas-like materials, as well as fire-technical equipment used in the aftermath of emergency situations.

Key words: aluminum, chemical dissolution, gravimetry, kinetic regularities, hydrodynamic mode, interphase layers

УДК 628.16

Сергій ТАРАСОВ¹, Олександр БУРЯК¹, Вячеслав СКОСАР¹**УСТАНОВКА ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОГО ОЗДОРОВЛЕННЯ ПРІСНИХ ВОДНИХ СИСТЕМ**

¹Інститут транспортних систем і технологій Національної академії наук України, вул. Писаржевського, 5, 49005 Дніпро, Україна, e-mail: svu@westa-inter.com

Велика частина озерних і річкових систем в даний час страждає від інтенсивного антропогенного впливу, тому актуальною є задача розробки екологічно безпечних технологій відновлення водних об'єктів [1]. Раніше фахівцями нашого Інституту була запропонована установка для екологічного оздоровлення водних систем [2], але її використання обмежено тільки озерами, які дуже забруднені. Тому в цій доповіді ми запропонуємо більш універсальну установку для очищення та доочищення озерних і річкових водойм.

В основу конструкції нами покладені основні елементи установки [2], але в розробленій установці не використовуються хімічні речовини, як в [2]. На рис. 1 наведено загальний вигляд установки, а на рис. 2 – вигляд установки зверху. На понтонному плоту 1 з високою плавучістю закріплена технологічна площадка 2, на якій змонтовано вітроколесо 3 на трансмісійному валу 4. Нами використаний вітрогенератор з ротором Дар'є 3. Для генерації електроенергії узятий електрогенератор 5, який пов'язаний з валом 4 ланцюговою передачею 6. Для накопичення електроенергії використаний електрохімічний акумулятор 7.

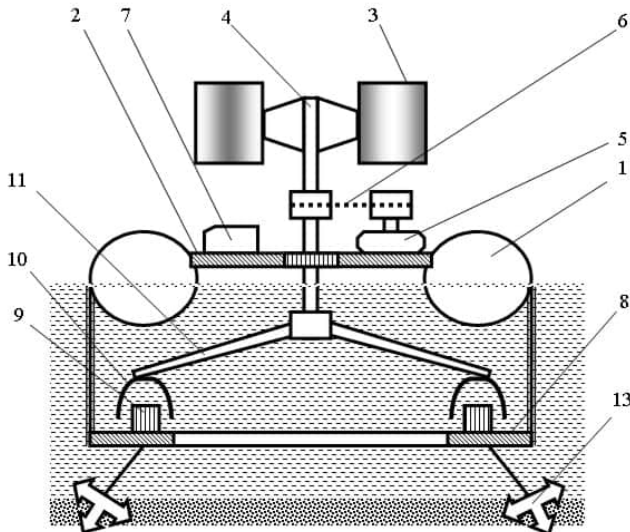


Рис. 1. Загальний вигляд установки для екологічного оздоровлення водних систем

Fig. 1. General view of the plant for the ecological improvement of water systems

Площина 8 електролізного модуля прикріплена до понтонного плотика 1, на цій площадці встановлено електролізні блоки 9. Площина розміщується на глибині вище термоклину для даної водойми. Напівпрофілі 10 активатора, якій може обертатися, встановлені на траверсах 11. За допомогою гребного колеса 12 організують приток забрудненої води до робочого об'єму установки. Якоря 13 надають установці стійкості на воді. Сітки 14 з великими та 15 з дрібними вічками забезпечують вилов забруднюючих частинок відповідного калібру.

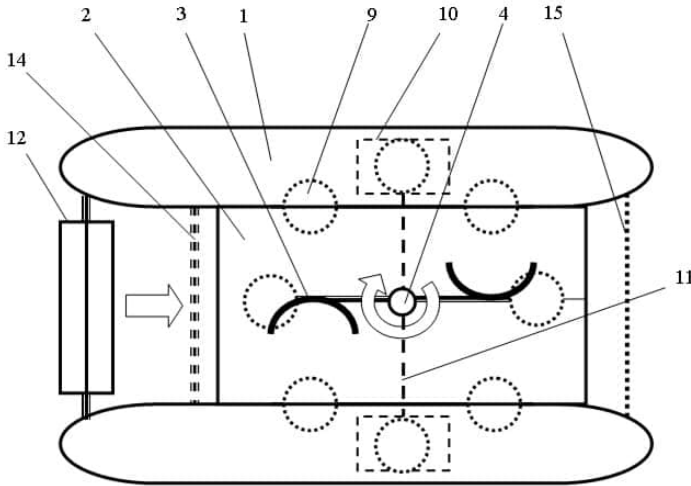


Рис. 2. Вид зверху установки для екологічного оздоровлення водних систем

Fig. 2. Top view of the plant for the ecological improvement of water systems

Установка працює наступним чином. Шляхом буксирування установку переміщують по поверхні водоймища в область, де потрібна екологічна обробка води і закріплюють за допомогою якорів 13. За рахунок роботи вітроколеса 3 і електрогенератора 5 виробляється електрична енергія для функціонування електролізних блоків 9 та двигуна гребного колеса 12, а також механічний крутільний момент для обертання активатора. Після розподілу між приводами вузлів надлишок електричної енергії накопичується в електрохімічному акумуляторі 7, ця енергія при відсутності вітру може бути використана для роботи установки. При обертанні гребного колеса 12 збуджується примусовий потік води по каналу поміж понтонами плотика 1. Ця вода попередньо просочується крізь сітку 14 з великими вічками, де виловлюються крупні забруднюючі частинки. Потім вода обробляється за рахунок електролізу в блоках 9. Напівпрофілі 10 активатора, які обертаються з відносно низькими енерговитратами, забезпечують перемішування оброблюваної води, відрив від поверхні електродів та розподіл бульбашок кисню та водню по зоні обробки. Ці властивості активатора реалізуються через імпульсний характер взаємодії напівпрофілів з електролізними блоками. Крім того, після електролізу в воді можуть утворюватися дрібні частинки домішок внаслідок їх коагуляції. Ці частинки піднімаються до поверхні за рахунок ліфтової аерації, що збуджується

потокем газових бульбашок від електродів, і далі виловлюються при проходженні води крізь сітку з дрібними вічками 15. Сітки 14, 15 потрібно періодично замінювати на чисті, а забруднені – очищати. Як відомо [3], електроліз води синтезує з води ряд окиснювачів: кисень, озон, перекис водню, іони гіпохлориду (тому що в воді завжди присутні хлориди), які сприяють екологічному оздоровленню води за рахунок знезараження та інтенсивної кисневої аерації.

Енерговитрати при прямому електролізі природної води складають десь 0,05–0,2 кВт·год/м³ [3]. Тому якщо використовувати в ролі приводу вітроколесо (ротор Дар'є) потужністю 100 Вт на щоглі 4 м [4], то швидкість обробки води сягатиме десь 0,5–2,0 м³/год. Якщо одна установка працюватимуть 30 діб за сезон, то вона здатна оздоровити десь 360–1440 м³ води, або очистити площу водоймища десь 360–1440 м² при середній глибині один метр.

Як видно з викладеного принципу роботи та розрахунків, запропонована установка для екологічного оздоровлення водних систем може бути ефективно використана на річках і озерах для очищення води від водоростей, бактерій і забруднюючих частинок.

1. *Никитин О.В., Латынова В.З.* Экотехнологии восстановления водных объектов. – Казань, 2014. – 151 с. Режим доступу: http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/21987/02_81_kl-000842.pdf.
2. Пат. 105692 Україна, МПК (2014.01) F03D 9/00, C02F 1/46, C02F 1/48 (2006.01). Установка з вітроприводом для екологічного оздоровлення прісних водних систем / Дзензерський В.О., Тарасов С.В., Соколовський І.І., Буряк О.А.; Заявник і патентовласник Інститут транспортних систем і технологій НАН України. - № а201212130; заявл. 22.10.2012; опубл. 10.06.2014, бюл. № 11.
3. Очистка воды прямым электролизом. Режим доступу: http://www.electrochlor.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=24&Itemid=35.
4. *Дзензерський В.О., Тарасов С.В., Костюков І.Ю.* Вітроустановки малої потужності. – Київ: Наукова думка, 2011. – С. 89.

Sergiy Tarasov¹, Oleksandr Buryak¹, Vyacheslav Skosar¹

INSTALLATION FOR ECOLOGICAL RECOVERY OF WATER SYSTEMS

¹*Institute of Transport System and Technologies of National Academy of Science, Pysarzhevskogo Str., 5, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: svu@westa-inter.com*

The installation for ecological recovery of rivers, lakes and other water systems is proposed. This installation uses wind power and electrochemical battery. The purification of water is carried out by electrolysis. Particles of contaminants are collected by a grid.

Key words: ecological recovery, water systems, wind power, electrochemical battery.

УДК 544.6

***Наталія УСКОВА¹, Ангеліна ГАБ², Віктор МАЛИШЕВ^{1,2},
Марсель ГОН-ЕСКАР³***

**СИНТЕЗ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ НІКЕЛЬ (КОБАЛЬТ) – МОЛІБДЕН
(ВОЛЬФРАМ) ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ**

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: viktor.malyshhev.igic@gmail.com

²Університет «Україна», вул. Львівська, 23, 03115 Київ, Україна

³Університет Екс-Марсель, Політехнічна школа, Університетський інститут промислових
теплових систем, CNRS UMR 6595, Технополь де Шато-Гомбер, вул. Енріко Фермі, 5,
13453 Марсель CEDEX 13, Франція

При катодному співосаженні металів важливе значення мають відповідність їхніх кристалічних ґраток і різниця стандартних електродних потенціалів. Аналіз електрохімічного одержання сплавів показує, що «термодинамічний» режим їх отримання має місце при близьких потенціалах виділення компонентів (0,2 В), а склад сплавів не залежить від густини струму в широкому діапазоні її значень. При більшій різниці потенціалів (>0,2 В) має місце «кінетичний» режим і склад сплаву незначно залежить від різниці потенціалів.

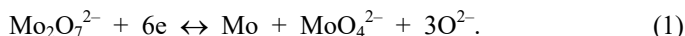
У літературі відомі роботи з вивчення катодного співосадження молібдену з металами, що характеризуються відмінними від нього кристалічними ґратками і значною різницею стандартних електродних потенціалів порівняно з молібденом. З теоретичної та практичної точок зору важливе вивчення особливостей електроосадження сплавів, компоненти яких мають різнотипні кристалічні ґратки, але близькі електродні потенціали. Цим вимогам у розплаві NaCl-KCl відповідають молібден (вольфрам) і нікель (кобальт). Їм властиві ОЦК і ГЦК ґратки відповідно, а стандартні електродні потенціали відрізняються на 0,140 В у розплаві на основі NaCl-KCl при 1073 К і на 0,150-0,350 В (залежно від основності розплаву) в галогенідно-оксидному розплаві NaCl-KCl-Na₂MoO₄-NiCl₂ при 1023 К. При цьому порівняно з нікелем потенціал молібдену (вольфраму) в обох розплавах більш позитивний і є можливість одержання суцільних молібденових (вольфрамкових), молібден (вольфрам)-нікелевих і нікелевих осадів різного складу, залежно від складу електроліту й умов електролізу. Необхідною умовою при цьому є захисна атмосфера над ванною. Зчеплені осадки утворюються лише на основах з графіту, міді, нікелю і платинових металів.

Електрохімічна поведінка нікелю і кобальту на фоні вольфраматного розплаву. На вольтамперних залежностях у вольфраматному розплаві, що містить оксид нікелю (II) або оксид кобальту (II), спостерігалася хвиля відновлення при потенціалах $-(0,7-0,8)$ і $-(0,8-0,9)$ В відповідно. Збільшення концентрації оксидів призводить до підвищення відповідної хвилі та її зсуву в позитивну область. Процес відновлення відбувається в одну стадію. Збільшення швидкості поляризації до 5,0 В/с не дає змоги виявити стадійність процесів. Потенціостатичний електроліз при потенціалах хвиль, що спостерігаються, виявляє єдиний продукт – нікель або кобальт відповідно.

Залежність струму піку від концентрації оксидів нікелю і кобальту при варіюванні швидкості поляризації є прямопропорційною. Співвідношення $i_p/V^{1/2}$ практично стало в інтервалі швидкостей поляризації 0,05–2,0 В/с. Константа масо переносу i_p/nFC , що характеризує спосіб доставки реагуючих речовин до поверхні електрода, дорівнює $(2,3-2,9) \cdot 10^{-4}$ (при деполяризаторі Ni) і $(2,1-2,7) \cdot 10^{-4}$ см/с (при деполяризаторі CoO), що узгоджується з дифузійною доставкою. Прямопропорційна залежність граничного струму від концентрації оксидів, сталість співвідношення $i_p/V^{1/2}$ в широкому інтервалі швидкостей поляризації та величина співвідношення i_p/nFC вказують на лімітування електродного процесу дифузійною електрохімічно активних часток до поверхні електрода. Отже, за таких режимів поляризації швидкість утворення електрохімічно активних частинок не накладає обмежень на електродний процес.

Аналіз залежностей рівноважних потенціалів вольфрамового, нікелевого і кобальтового електродів від концентрації оксидів у розплаві вольфрамату натрію, стаціонарних і нестаціонарних вольтамперних залежностей дав змогу зробити висновок про можливість реалізації в розплаві вольфрамату натрію оборотних рівноваг і процесів за участю нікелю і кобальту (II).

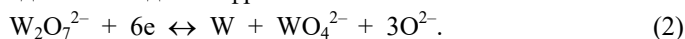
Спільне електровідновлення нікелю (кобальту) і оксидних форм молібдену (вольфраму) (VI) з вольфраматного розплаву та синтез нікель (кобальт) - молібденових (вольфрамкових) сплавів. З додаванням оксиду молібдену (VI) до нікелевмісного вольфраматного розплаву з'являється хвиля відновлення димолібдат-іона:



Різниця в потенціалах виділення нікелю і молібдену становить 0,090–0,115 В при 1173 К, причому, на відміну від галогенідних і галогенідно-оксидних розплавів, нікель має більш позитивний потенціал, ніж молібден в оксидному розплаві.

Як базовий електроліт для осадження сплавів широкого діапазону складів було використано розплав Na_2WO_4 –2,5 мол % MoO_3 . Для катодного співосадження металів у сплав молібденовий анод заміняли на нікелевий, а електроліз вели при катодній густині струму 0,05 і 0,1 А/см² у температурному інтервалі 1123–1173 К. Концентрацію MoO_3 підтримували в інтервалі 1,0–2,5 мол. %, а концентрацію Ni змінювали від 0,1 до 1,0 мол. %. При цьому мольне співвідношення йонів молібдену і нікелю змінювалося від 250 до 1. Підвищення концентрації Ni або температури і зниження катодної густини струму призводять до підвищення вмісту нікелю в осаді. З розплавів, що містять 0,1–1,0 мол % Ni, при температурі 1123–1173 К на катоді послідовно виділяються суцільні шари інтерметалідів MoNi, MoNi₃ і MoNi₄. Усі вони мають дрібнокристалічну або шарувату структуру, а їх мікротвердість у зазначеному ряді зменшується з 715 до 345 кг/мм².

Введення оксиду вольфраму (VI) у нікелевмісний вольфраматний розплав призводить до появи хвилі відновлення дивольфрамат-іона:



Різниця в потенціалах виділення нікелю і вольфраму становить 0,130–0,160 В при 1173 К, причому в нікелю він вище. Методика осадження сплавів аналогічна описаній вище. З тією лише різницею, що вихідним служив розплав Na_2WO_4 –5,0 мол. % WO_3 . При цьому закономірності осадження сплавів аналогічні Mo-Ni.

Додавання оксиду вольфраму (VI) до кобальтовмісного вольфраматного розплаву призводить до появи хвилі відновлення дивольфрамат-іона, що відповідає реакції (2). Різниця в потенціалах виділення кобальту і вольфраму при цьому становить 0,080–0,140 В за 1173 К і на відміну від галогенідних і галогенідно-оксидних розплавів, потенціал кобальту позитивніший за потенціал вольфраму (молібдену) в оксидному розплаві. Як базовий електроліт для осадження сплавів було використано розплав Na_2WO_4 – 1,5 мол % WO_3 . При переході до катодного співосадження металів вольфрамовий анод заміняли на кобальтовий. Експерименти проводили за катодної густини струму 0,075–0,12 А/см² при 1123–1173 К. Концентрацію WO_3 підтримували в інтервалі 0,1–1,5 мол. %, а концентрацію CoO змінювали з 0,01 до 1,0 мол. %. При цьому мольне співвідношення йонів вольфраму і кобальту змінювалося від 250 до 1. Збільшення концентрації CoO , підвищення температури і зниження катодної густини струму призводять до зростання вмісту кобальту в осаді.

Додавання MoO_3 до кобальтовмісного вольфраматного розплаву викликає появу хвилі відновлення димолібдат-іона, що відповідає реакції (2). Потенціал виділення кобальту на 0,060–0,110 В позитивніше за потенціал виділення молібдену за 1173 К. Описані вище закономірності електроосадження вольфрам-кобальтових сплавів характерні і для осадження молібден-кобальтових сплавів. Залежно від співвідношення концентрацій MoO_3 і CoO і катодної густини струму з розплаву Na_2WO_4 - MoO_3 - Ni можуть бути отримані суцільні осади Mo , CoMo , Co_3Mo , Co .

Nataliia Uskova¹, Angelina Gab², Viktor Malyshev^{1,2}, Marcelle Gaune-Escard³

**SYNTHESIS OF NICKEL (COBALT) - MOLYBDENUM (TUNGSTEN)
INTERMETALLIDES BY OXIDE MELTS ELECTROLYSIS**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina Ave., 32/34, 03142 Kiev, Ukraine, e-mail: viktor.malyshev.igic@gmail.com*

²*University "Ukraine", Lvivska St., 23, 03115 Kyiv, Ukraine*

³*Aix-Marseille University, Ecole Polytechnique, IUSTI, CNRS UMR 6595, Technopole de Chateau-Gombert, 5 Rue Enrico Fermi, 13453 Marseille cedex 13, FRANCE*

Electrochemical behavior of nickel and cobalt in tungstate melt and electrolysis conditions influence on Ni (Co)-Mo(W) alloys deposits composition and structure in oxide tungstate melts is studied. It is shown that cathode deposits phase composition changes from Ni through Ni(Co)-Mo(W) alloys and intermetallics of different composition to pure Mo (W) under Mo (W) concentration increasing and Ni (Co) concentration decreasing in the melt.

Key words: nickel, cobalt, molybdenum, tungsten, intermetallics, oxide melts, electrolysis.

УДК 544.6

***Сергій ФОМАНЮК, Віталій СМЛИК, Ігор РУСЕЦЬКИЙ,
Геннадій КОЛБАСОВ***

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: foma7@ukr.net*

Оскільки ширина забороненої зони BiVO_4 знаходиться в межах $2,2 \div 2,6$ еВ, такі напівпровідники добре поглинають видиме світло. Крім того, відомо, що BiVO_4 має фотокаталітичну активність, яка залежить від кристалічної форми та мікроструктури, що існує в трьох основних кристалічних модифікаціях: тетрагональний циркон, моноклінний шееліт та тетрагональні шеелітові структури [1]. Моноклінний шееліт демонструє набагато вищу фотокаталітичну активність по відношенню до інших форм [2]. Тому це робить його перспективним при використанні які фотоелектродів комірок для фотоелектрохімічного розкладання органічних забруднювачів та розкладу води. Даний матеріал більш екологічно чистий порівняно, наприклад, з фоточутливими сполуками Cd, Pb. З літератури відомі переважно моноклінні порошки BiVO_4 , отримані за допомогою твердотільних реакцій та органічного розкладання металів [3]. Ми акцентуємо увагу на простих та доступних методиках синтезу. Зокрема, на методі електрохімічного синтезу. Даний метод перспективний оскільки дозволяє отримувати напівпровідники заданого хімічного складу шляхом варіювання складом електролітів та параметрами синтезу (плівки, отримані даним методом, мають хорошу адгезію з різними підкладами). Крім того, застосування електрохімічного осадження перспективно для отримання гетероструктур $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$, оскільки формування таких гетероструктур сприяє підвищенню швидкості фотоелектрохімічної реакції виділення кисню за рахунок електрокаталітичних властивостей WO_3 [4]. Найчастіше такі гетероструктури отримують методом «spin-coating» [5] або електрохімічним співосадженням BiVO_4 та колоїдного розчину часток WO_3 [4].

В даній роботі нами було застосовано метод електрохімічного формування шарів WO_3 та BiVO_4 на підкладці SnO_2 . Осадження WO_3 проводили з пероксидно-кислого розчину вольфрамату натрію (рН 1,1) катодним струмом $1,5 \text{ mA/cm}^2$. Плівки ванадату вісмуту отримувались електрохімічним осадженням з кислих розчинів рН 4,8–5 на основі ванадил сульфату і нітрату вісмуту анодним струмом $1 \div 1,5 \text{ mA/cm}^2$. Формування ванадату вісмуту відбувається за рахунок анодного утворення іонів ванадієвої кислоти і вісмутил-іонів, існуючих при цьому рН. З аналізу діаграм Пурбе для іонів ванадію та вісмуту, а також поляризаційних вимірювань процесу осадження BiVO_4 було встановлено, що отримання плівок проходить по змішаному механізмі, що включає електрохімічну стадію окиснення VO^{2+} до H_2VO_4^- та взаємодію BiO^+ з H_2VO_4^- . Аналіз рентгенограмм порошоків з плівок BiVO_4 та $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ після термообробки при 500°C (рис. 1) показав, що вони складаються переважно з моноклінних BiVO_4 та WO_3 . Відомо, що формування гетероструктури BiVO_4 з WO_3 , де обидві фази мають моноклінну модифікацію,

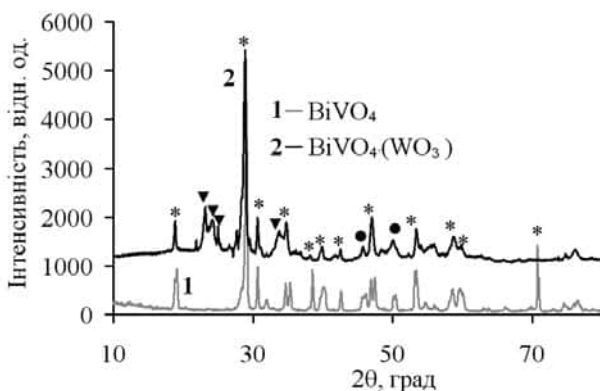


Рис. 1. Рентгенограми порошоків зіскоблених плівок BiVO_4 (1) та $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ (2), отриманих електрохімічним осадженням та витриманих при температурі 500°C : * – моноклінна структура BiVO_4 ; ▼ – моноклінна структура WO_3 ; ● – структура тетрагонального BiVO_4

Fig. 1. X-ray diffractograms of the BiVO_4 (1) and $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ (2) powders which were obtained by scraping off of the electrochemically deposited and withstood at temperature 500°C films: * – monoclinic structure BiVO_4 ; ▼ – monoclinic structure WO_3 ; ● – structure of tetragonal BiVO_4

сприяє підвищенню фотокаталітичної активності поверхні, поліпшує поділ зарядів і перешкоджає процесам рекомбінації, що приводить до росту фотопотенціалу й квантового виходу таких електродів [5].

Дослідження спектральних характеристик показали, що моноклінні плівки $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ мають високі показники квантового виходу фотоструму (12–30 %) в широкій області спектру (300–500 нм), в той час як квантовий вихід фотоструму

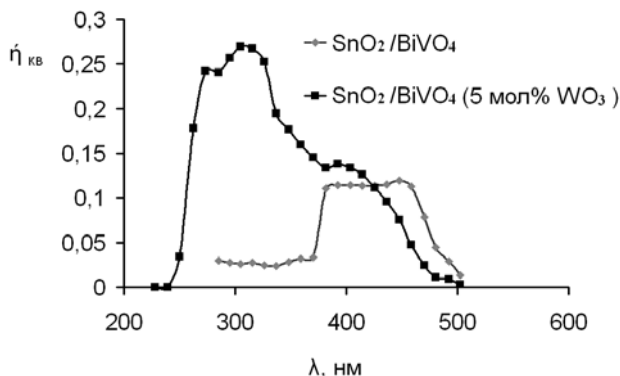


Рис. 2. Квантовий вихід фотоструму плівок BiVO_4 та $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$, отриманих електрохімічним осадженням та витриманих при температурі 500°C

Fig. 2. Quantum yield of photocurrent of the BiVO_4 and $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ films obtained by electrochemical deposition and withstood at 500°C

плівки BiVO_4 в області 400–500 нм становить 12%. Отже, за рахунок вкладу триоксиду вольфраму можна збільшити загальний показник квантового виходу фотоструму, що сприятиме більш ефективному використанню таких плівок як фотоанодів.

Таким чином, метод електрохімічного формування плівок WO_3 та BiVO_4 з подальшою термообробкою перспективний для отримання гетерошарів WO_3 та BiVO_4 з моноклінною структурою і їх використання як ефективних фотоанодів для фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії.

1. *Saimi T., Hideki K., Akihiko K.* Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO_4 with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties // *J. Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 4624.
2. *Zhang L., Chen D., Jiao X.* Monoclinic Structured BiVO_4 Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, Is.6. – P. 2668–2673.
3. *Bhattacharya A. K., Mallick K. K., et al.* Sol Gel Preparation, Structure And Thermal Stability Of Crystalline Zirconium Titanate Microspheres // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1997. – Vol. 30, Is.7. – P. 267–268.
4. *Cho S. K., Park H. S., et al.* Metal Doping of BiVO_4 by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 23048–23056.
5. *Baek J. H., Kim B. J., 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. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9, Is. 2. – P. 1479–1487.

Sergei Fomanyuk, Vitaly Smilyk, Igor Rusetsky, Gennady Kolbasov

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ FILMS.

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS,
Palladina Ave., 32–34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: foma7@ukr.net*

By method of electrochemical deposition was formed a heterostructure based on the WO_3 and BiVO_4 layers. The WO_3 precipitation was carried out from a peroxide-acid solution of sodium tungstate (pH 1.1) on the cathode. The films of vanadium bismuth were obtained by electrochemical precipitation from acid solutions of pH 4.8–5 vanadil sulfate and bismuth nitrate at the anode. It was established that BiVO_4 films are produced by a mixed mechanism, which includes the electrochemical stage of oxidation of VO^{2+} to H_2VO_4^- and the interaction of BiO^+ with H_2VO_4^- . X-ray analysis of powders of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ films after heat treatment at 500°C showed that they consist mainly of monoclonal BiVO_4 and WO_3 . The analysis of spectral characteristics showed that monoclinic $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ films have high quantum yields of photocurrent $\eta_i = 0.3$ –0.12 in the wide range of 300–500 nm in comparison with BiVO_4 , where $\eta_i = 0.12$ at 400–500 nm.

Key words: $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films, electrochemical deposition, photoelectrochemical properties

УДК 541.135+138.3

Євгеній БОЛДИРЕВ, Сергій ФОМАНЮК, Геннадій КОЛБАСОВ**НАНОСТРУКТУРОВАННИЙ КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ
ОКСИДНИХ СПОЛУК ХРОМУ ТА МОЛІБДЕНУ, ДОПОВАНИХ ЛІТІЄМ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Палладіна, 32/34, 03680 Київ, Україна, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

Відомо, що оксидні з'єднання перехідних металів, особливо нестехіометричного складу, широко використовуються як каталізатори в процесах відновлення кисню і окиснення водню в паливних елементах, в електродних матеріалах хімічних джерел струму (ХДС) та інш. Ці сполуки характеризуються високою електрохімічною активністю порівняно з сполуками стехіометричного складу. Встановлено, що швидкість електровідновлення нестехіометричних оксидних сполук зростає при збільшенні ступеня відхилення їх складу від стехіометрії. Це, в свою чергу, обумовлює зміну властивостей сполук, наприклад, загальної провідності і її складових - іонної і електронної. На підставі нечисленних даних [1], ми припускаємо, що іонна провідність відображає кількість дефектів кристалічної структури сполуки. У зв'язку з цим припущенням, повинна спостерігатися кореляція іонної складової і швидкості електрохімічної реакції за участю тієї чи іншої нестехіометричної оксидної сполуки.

Слід зазначити, що швидкість електрохімічних процесів ще більше зростає при переході до композитних (КМ) двох, або трьох компонентних систем на основі нестехіометричних оксидних сполук, наприклад, оксидів хрому і молібдену [2], та оксидів хрому та молібдену допованих літієм.

Властивості КМ залежать також і від способу його отримання: нанесення покриттів плазмовим напиленням, вакуумне і емісійне нанесення, електрохімічне осадження, осадження з газової фази [3].

У даній роботі був обраний метод електрохімічного осадження з водних електролітів, як найбільш технологічний, що дозволяє отримувати КМ відтвореного складу, що є його істотною перевагою. Щільність струму і величина потенціалу дозволяють порівняно легко регулювати склад одержуваних КМ.

В результаті проведених досліджень встановлено оптимальний склад електроліта та умови електрохімічного синтезу (як у вигляді плівки, так і порошку) наноструктурованого композита на основі оксидів хрому і молібдену, допованих літієм, г/дм²: CrO₃ - 300, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O - 0.01-0.05, HF - 2, LiCO₃ - 0.1.

Температура 18-22°C, густина струму до 0.5 А/см².

З мікрофотографій порошків КМ за допомогою трансмісійного просвічуючого мікроскопа JEOL jet-100cx-ii встановлено, що його характерні геометричні розміри по всіх напрямках не перевищують 150 нм, а основна маса розмірів часток знаходиться в межах 5 – 10 нм.

Продукт містить 4,6% води та 3,4% гідроксидних груп, що підтверджується фізико-хімічними аналізами: термогравиметрії та ІК-спектроскопії та 85 -89% CrO_x, 5 – 6% MoO_y, 0,02% літію.

Ці сполуки характеризуються змішаною провідністю - іонною і електронною та високою каталітичної активністю. Спостерігається чітка кореляція концентрації гідроксидних груп, каталітичної активності та іонної складової провідності КМ.

Отримані результати дають змогу одержати ефективний плівковий катодний матеріал для літій-іонних акумуляторів, який у типорозмірі RC-2325 показав наступні результати, таблиця 2

Таблиця 1. Питомі характеристики акумулятора з композиційним катодом

Table 1. Specific characteristics of the battery with a composite cathode

Типорозмір (ø23 мм, Н=2.5 мм)	R, кОм	Вага, мг	Q, мА·год ·г ⁻¹	№, цикл	I, мА/см ²	W _G , Вт·год/кг	P _G , Вт/кг
Літований	150	2.5	175	>40	0.01	630	30
нанокомпозит	30	2.5	144	>40	0.05	461	150

1. Шнак А. П., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И. Синтез нестехиометрических оксидов марганца и хрома и их исследование методом РФС // Сборник статей Харьковской нанотехнологической ассамблеи. 23–27 апреля 2007 г., Харьков. – С. 103–106.
2. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Псарёва Т. С. Новые композитные материалы на основе оксидных соединений хрома, молибдена и кобальта // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 199–204.
3. Элерт О. Г., Цодиков М. В., Новоторцев В. М. Наносоединения // Успехи химии – 2010. – Т. 79, № 8. – С. 758–779.

Gennady Kolbasov, Eugene Boldirev, Sergei Fomanyuk

NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIAL BASED ON OXIDE COMPOUNDS OF CHROME AND MOLYBDEN DOPED BY LITHIUM

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, Palladina Ave., 32-34, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

We have studied the possibility of producing composite materials by electrolysis of aqueous electrolytes on the base of chromium and cobalt oxide doped lithium. Optimum conditions for their obtaining are developed and maximum rate of deposition on different materials is found. The constituents of the composite material are determined with the help of chemical and IR-spectroscopic techniques. The product contains 4.6% water and 3.4% hydroxyl groups, which is confirmed by physical-chemical analyzes: thermogravimetry and IR- spectroscopy. It is established that its geometric dimensions in all directions do not exceed 150 nm, and the bulk of the particle size is within the range of 5 - 10 nm. The possibility of using composite as a cathode for lithium-ion batteries is shown.

Key words: electrochemistry, power sources: composite materials, electrolyte, cathode material, літій-іонний акумулятор.

УДК 621.355

Володимир ХОМЕНКО**СУЧАСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИСОКОЕНЕРГОЄМНИХ
ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

*Київський національний університет технологій та дизайну,
кафедра електрохімічної енергетики та хімії,
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна, e-mail: v.khomenko@i.ua*

В останні роки літій-іонні акумулятори (ЛІА) розглядаються як найбільш перспективні хімічні джерела струму (ХДС), що стрімко розширюють сфери їх застосування. ЛІА знайшли широке застосування в портативній електроніці та електротехніці (мобільні телефони, портативні комп'ютери, відеокамери, електроінструмент) та в електротранспорті.

Випуск ЛІА почався в 1990 році з оголошення компаніями «Sony Energytec Inc.» і «Moli Energy Ltd» про випуск елементів на основі вуглецевого анода та катоду з шпінелей LiCoO_2 і LiNiO_2 . Створення ЛІА стало можливим після відкриття явища інтеркаляції (впровадження), суть якого полягає в можливості впровадження іонів літію в структуру матеріалу катода і анода. Слід зазначити, що з моменту появи першого літій-іонного акумулятора його питома ємність збільшилась майже в тричі. Незважаючи на велику кількість досліджень в даній галузі, ціла низка проблем залишається невирішеними. Однією з найважливіших проблем нових типів електродних матеріалів залишається забезпечення гарантованої якості акумуляторів (заданої ємності, енергії, терміну служби) і безумовної безпеки їх експлуатації в апаратурі. У кращих світових зразках ЛІА в останні 3–4 роки досягнута досить висока питома енергія на одиницю маси (~200 Вт·год/кг). Подальше покращення енергоємності ЛІА можливе при застосуванні нових матеріалів, що мають значно вищу енергоємність. Тому у всьому світі проводиться пошук нових електродних матеріалів та шляхів збільшення енергоємності акумуляторів [1–3].

На кафедрі електрохімічної енергетики та хімії Київського національного університету технологій та дизайну проводиться розробка одношарових і багатшарових нанокompозитів на основі вуглецевих матеріалів, полімерів і неорганічних речовин, здатних до інтеркалювання літієм. Зокрема, запропоновані оновлені методи осадження сплавів наночастинок на струмовідвід ЛІА. Напрацьовані оригінальні методики оптимізації одержання матеріалів, методи оцінки структури композиту, визначення оптимального складу компонентів. За результатами науково-дослідної роботи вдалося досягти стабільну високу ємність негативних електродів ЛІА на рівні понад 1000 мА·год/г, що майже втричі перевищує питому ємність існуючих графітових електродів. Перевагами запропонованих композитів є також економічно більш доцільні методи їх одержання, зокрема – розроблений термовакуумний і плазмохімічні методи модифікування вуглецевих матеріалів наночастинками сплавів таких металів як Si, Sn, Sb, Al. Також запропоновані методи можуть бути використані для виготовлення надтонких електродів шляхом нанесення композитів на поверхню струмовідводу електрода. Розроблені і виготовлені лабораторні прототиби ЛІА із одержаних композитних матеріалів, які одержані

шляхом модифікування зразків графіту наночастинками сплавів таких металів як Sn, Sb, Al та кремнію. Встановлено, що при використанні нових композитних електродів питома енергія лабораторних прототипів ЛІА становить 250–270 Вт·год/кг, що як мінімум на 20% перевищує найкращі світові аналоги.

Одним із напрямків роботи є дослідження щодо застосування розроблених композитних матеріалів для створення новітніх гібридних конденсаторів, що поєднують високу енергоємність ЛІА та потужність електрохімічних конденсаторів. В роботі розроблені та досліджені надтонкі електроди, які успішно були застосовані для створення літій-іонних гібридних конденсаторів з питомою енергією понад 20 Вт·год/кг, що в 2–3 переважають енергію електрохімічних конденсаторів подвійного електричного шару. Подальший розвиток цього наукового напрямку полягав в розробці нових прототипів гібридних електрохімічних конденсаторів на основі композитів вуглецевих матеріалів із наночастинками кремнію. Ведення кремнію в негативний електрод літій-іонного конденсатора дозволяє створити значний запас по ємності, що в свою чергу дозволяє зменшити масу активних речовин в електрохімічному конденсаторі. Попередні результати електрохімічних досліджень вказують на можливість створення стабільних літій-іонних конденсаторів з питомою енергією в 30 Вт·год/кг, що втричі перевищує характеристики електрохімічних конденсаторів на основі активованого вугілля.

Подальше покращення енергоємності літійових джерел струму пов'язано з розробкою нових електрохімічних систем. Упродовж тривалого часу досліджень і вдосконалення літійових джерел струму запропоновано велику кількість неорганічних речовин, здатних до інтеркалювання літєм, а саме придатних до використання як позитивного електрода ЛІА. Незважаючи на принципову можливість використання великої кількості матеріалів, саме позитивний електрод обмежує енергетичну спроможність літійового джерела в цілому. На даний час питома ємність більшості катодних матеріалів для ЛІА складає до 200 А·год/кг. Тому є перспективним шлях в розробці електрохімічних систем, що ґрунтується на використанні атмосферного кисню. Для перетворення хімічної енергії атмосферного кисню в електричну енергію до теперішнього часу звичайно використовували каталізатори на основі дорогоцінних металів (Pt, Ag та інші), що зводило нанівець практичні переваги кисню як дешевого і доступного окиснювача. Новизна результатів наших досліджень полягає в розробці доступних і ефективних каталізаторів відновлення кисню в неводних системах, зокрема – в іонних рідинах. Науковим колективом кафедри проводиться розробка перезаряджуваних повітряно-літійових джерел струму з революційно-високою енергоємністю ~500 Вт·год/кг для подальшого застосування в сучасних автономних енергетичних установках, в тому числі на транспорті. Проведені фундаментальні дослідження матеріалів перезаряджуваних літій-повітряних ХДС на нано-рівні та детальне дослідження впливу різних факторів на електровідновлення кисню в апротонному електроліті з метою покращити питому енергію на одиницю маси і об'єму, потужність та ресурс цієї дуже перспективної електрохімічної системи. Покращення властивостей катода було досягнуте за рахунок оптимального вибору наноструктурованих високоефективних та стабільних каталізаторів. Нові електроактивні матеріали для таких джерел електричної енергії були отримані у вигляді наноструктурованих композитів неорганічних сполук

(зокрема, діоксиду мангану) і електропровідних полімерів, а також шпінелей типу AB_2O_4 ($NiCo_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnCo_2O_4$ та ін.) у електропровідному мікропористому вуглецевому матеріалі. Також в роботі розробляються теоретичні положення щодо проектування прототипів перезаряджуваних літій-повітряних ХДС, оцінки їх надійності та реалізації заряд-розрядного циклу. Проведені лабораторні дослідження показали, що стабільні літій-повітряні ХДС можливо створити при умові організації циркуляції електроліту з його насиченням очищеним киснем. За рахунок використання сучасних методів розрахунку, конструкторських рішень, дослідження і застосування корозійностійких матеріалів для струмовідводів електродів та корпусних елементів перезаряджуваних літій-повітряних ХДС вдалося досягти енергоємність таких прототипів на рівні 500 Вт·год/кг та покращити їх потужність.

Подяка. Автор статті висловлює щирю вдячність за участь і допомогу у виконанні роботи своєму науковому консультанту проф. В.З. Барсукову, а також доц. І.С. Максимів, доц. В.С. Твердохлібу, с.н.с. О.В. Черниш.

1. *Zhang Q. et al.* Nanomaterials for energy conversion and storage // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 3127–3171.
2. *Manzetti S., S. Manzetti, F. Mariasiu* Electric vehicle battery technologies: From present state to future systems // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2015. – Vol. 51. – P. 1004–1012.
3. *Yao F., Yao F., Pham D. T., Lee Y. H.* Carbon-Based Materials for Lithium-Ion Batteries, Electrochemical Capacitors and Their Hybrid Devices // Chem. Sus. Chem. – 2015. – Vol. 8, Is. 14. – P. 2284–2311.

Volodymyr Khomenko

MODERN COMPOSITION MATERIALS FOR HIGH ENERGY DENSITY OF LITHIUM POWER SOURCES

Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, Nemyrovich-Danchenko Str., 2, 01011 Kyiv, Ukraine, e-mail: v.khomenko@i.ua

The scientific work is dedicated to the development of novel composition materials for Lithium primary batteries. Lithium-ion batteries, Lithium-ion capacitors and Air-lithium batteries with a revolutionary high energy density, which could find a further application in modern autonomous power sources for special transports, like electric vehicles, hybrid vehicles etc. In this work novel composition materials have been developed using accessible and environmentally friendly materials such as carbon-polymer composites, non-platinum catalysts, such materials as Si, Sn, Sb, Al and their alloys, non-combustible electrolytes based on ionic liquids. Thermovacuum and plasmochemical methods for the modification of carbon materials by nanoparticles have been improved. The results correspond to modern request for creation of innovative environmentally friendly technologies in the production of high-energy power sources.

Key words: Li-ion battery, Silicon anode, Nanostructure, Polymer Binders, Carbon composites

УДК 541.136

Юрій ШМАТОК, Наталія ГЛОБА, Святослав КИРИЛЛОВ**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ Co_3O_4 ЯК АНОДНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ ТА НАТРІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ**

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бул. Академіка Вернадського, 38а, 03680 Київ, Україна, e-mail: yu.shmatok@gmail.com*

Однією із актуальних задач технологій літій-іонних акумуляторів (ЛІА) є розробка нових більш вискоємних, порівняно з графітом, анодних матеріалів, що могло б значно підвищити енергетичні характеристики таких джерел струму. Проблема ефективного аноду є ще більш критичною у випадку натрій-іонних акумуляторів (НІА), які розглядаються як найкраща альтернатива ЛІА і потенційно можуть бути не менш ефективними з точки зору експлуатаційних характеристик і, в той же час, дешевшими через значно більшу розповсюдженість натрію у природі.

Серед багатьох оксидів перехідних металів оксид кобальту (Co_3O_4) зарекомендував себе як один із найбільш перспективних вискоємних анодних матеріалів ЛІА [1]. Численні нанорозмірні та наноструктуровані форми Co_3O_4 , а також його композити, здебільшого з різними вуглецевими матеріалами, демонструють більш високі електрохімічні характеристики, порівняно з масивними мікророзмірними зразками, і в багатьох випадках дозволяють одержувати близькі до теоретичного значення (890 мА·год/г) питомі ємності, які залишаються відносно стабільними при циклуванні і мають прийнятну стійкість до експлуатації за підвищених густин струму.

Аналогічні дослідження Co_3O_4 як анодного матеріалу НІА свідчать про його значно гірші електрохімічні характеристики, які проявляються в порівняно низькій питомій ємності (в середньому вдвічі меншій ніж з літєм) та її швидкому зниженні при циклуванні [2].

У цій роботі проведено порівняння електрохімічних характеристик нанорозмірного Co_3O_4 як анодного матеріалу для ЛІА та НІА.

Co_3O_4 із середніми розмірами частинок ~ 30 нм був синтезований мікрохвильовим цитратним методом. Мікрохвильовий спосіб нагрівання був застосований на стадіях синтезу прекурсору та його подальшого піролізу, після чого матеріал відпалювали за температури 400°C впродовж 4 год.

Електрохімічні дослідження Co_3O_4 були проведені у напівелементах дискової конструкції габариту 2016 з металічним літєвим або натрієвим протиелектродом. Робочий електрод складався з активного матеріалу (Co_3O_4), електропровідної добавки (карбонізованої сажі) та сполучника Ф42ЛІ за масового співвідношення 5 : 4 : 1. Як електроліти були використані 1 М розчин біс(трифторметан)сульфоніміду літєю ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) в суміші розчинників фторетилкарбонату та диметилкарбонату (3:7 за масою) для досліджень з літєм та 1 М розчин перхлорату натрію (NaClO_4) в суміші розчинників етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1 за об'ємом) для досліджень з натрієм. Струми циклування розраховували із співвідношення $1\text{C} - 890$ мА/г.

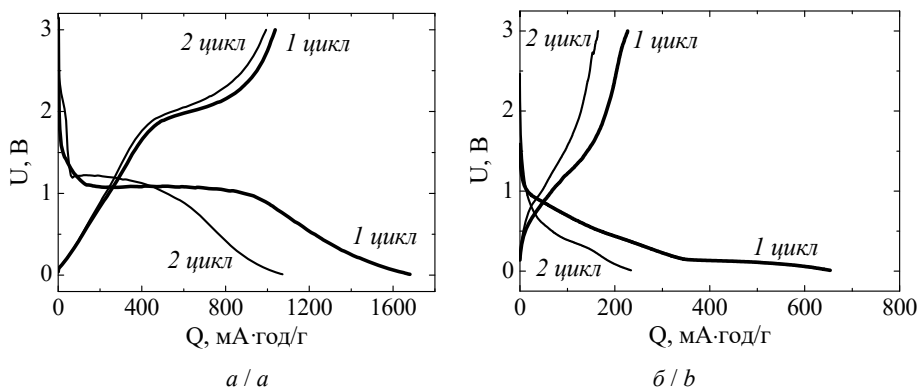
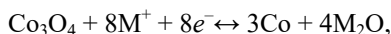


Рис. 1. Заряд-розрядні криві перших двох циклів для електродів на основі Co_3O_4 у напівелементах з літієм (а) та натрієм (б)

Fig. 1. Charge-discharge curves of initial two cycles for Co_3O_4 electrodes in lithium (a) and sodium (b) half-cells

На рис. 1 наведені розряд-зарядні криві першого та другого циклів для електродів на основі Co_3O_4 . Як видно, для систем з літієм та натрієм вони значно відрізняються за напругою розряду-заряду та питомою ємністю. У випадку з літієм основному катодному процесу відповідає плато за напруги 1–1,2 В, а зворотна реакція відбувається у всьому діапазоні напруг з однією чітко вираженою площадкою при 2–2,2 В. У системі з натрієвим протиелектродом основне розрядне плато знаходиться за напруги нижче 0,15 В, а зворотний процес відбувається в області напруг 0,7–1,7 В, що свідчить про значні кінетичні обмеження процесу відновлення. Не дивлячись на ці відмінності, в обох випадках електрохімічна реакція Co_3O_4 як для системи з літієм, так і для системи з натрієм може бути описана одним загальним рівнянням



де М – Li або Na. Розрядна ємність, отримана в літійовій системі, є набагато вищою і становить 1680 мА·год/г, тоді як з натрієм - всього 654 мА·год/г. Відповідні значення зарядної ємності становлять 994 і 229 мА·год/г, що еквівалентно кулонівській ефективності 64 % і 35 %. Такі дані вказують на значно нижчу електрохімічну активність Co_3O_4 в натрієвій системі та низьку зворотність електрохімічної реакції в цілому.

Гальваностатичні дослідження, результати яких представлені на рис. 2, а, демонструють, що у парі з літієм Co_3O_4 має високу стабільність питомої ємності. Після порівняно швидкого зниження на перших циклах питома ємність Co_3O_4 стабілізується і на 50-му циклі становить 852 мА·год/г за циклування струмом 0,5С. У випадку циклування Co_3O_4 в натрієвій системі (рис. 2, б), питома ємність Co_3O_4 швидко знижується практично до нуля, навіть попри зменшення струмового навантаження більш ніж вдвічі (від 0,2С до 0,08С).

Отримані результати електрохімічних досліджень демонструють перспективність застосування нанорозмірного Co_3O_4 як анодного матеріалу ЛІА та наявність

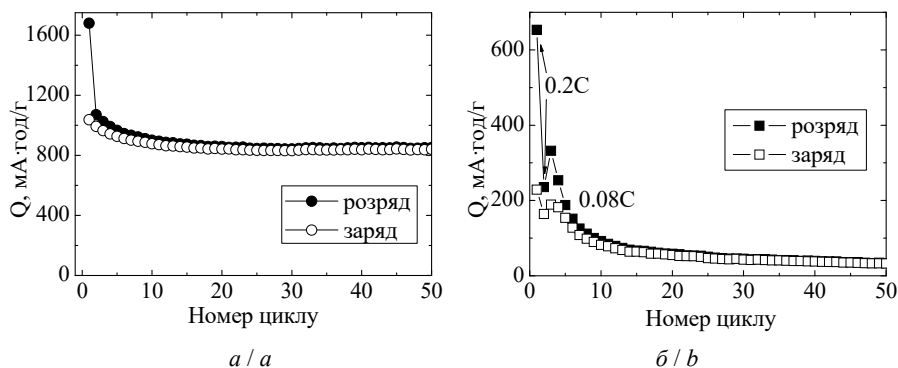


Рис. 2. Зміна питомої ємності Co_3O_4 від номера циклу при гальваностатичному циклуванні у напівелементах з літієм (а) та натрієм (б)

Fig. 2. Cycling characteristics of Co_3O_4 in the lithium (a) and sodium (b) half-cells

значних обмежень для його використанні в натрієвій системі. В той же час, подальша оптимізація структури та морфології Co_3O_4 , а також підбір оптимальних параметрів виготовлення електродів та складу електроліту можуть сприяти отриманню більш високих електрохімічних характеристик Co_3O_4 з натрієм.

1. *Shmatok Yu.V., Globa N.I., Kirillov S.A.* Microwave-assisted citric acid aided synthesis and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 245. – P. 88–98.
2. *Wen J.-W., Zhang D.-W., Zang Y. et al.* Li and Na storage behavior of bowl-like hollow Co_3O_4 microspheres as an anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 132. – P. 193–199.

Yurii Shmatok, Nataliy Globa, Sviatoslav Kirillov

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Co_3O_4 AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION AND SODIUM-ION BATTERIES

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine,
Vernadsky Ave., 38A, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: yu.shmatok@gmail.com*

Co_3O_4 synthesized via microwave-assisted citric acid aided method is investigated as anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. It is shown that Co_3O_4 in the lithium system has high electrochemical activity and stable specific capacity, which is $852 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ after 50 cycles at the current load of 0.5C. The electrochemical characteristics of Co_3O_4 in the sodium cells are very low and characterized by fast decrease of specific capacity upon cycling.

Key words: Co_3O_4 , lithium-ion batteries, sodium-ion batteries

УДК 621.35

*Лариса ЩЕРБАКОВА, Дмитро КРАВЧУК, Юрій СОЛОНІН***ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ І ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇХ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ***Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижановського 3, 03142, Київ-142, Україна, e-mail: dimapatlun@gmail.com*

Висока ефективність роботи Ni -МН акумулятора визначається не тільки роботою МН-аноду, але також і характеристиками нікельоксидного електроду. Оскільки останній має нижчу порівняно з МН електродом питому електрохімічну ємність, актуальним є питання її підвищення шляхом розробки нових технологій отримання гідроксиду нікелю (ГН) і введення домішок. Одним з перспективних шляхів представляється збільшення в електроді вмісту активного компонента (ГН) шляхом зниження вмісту струмопровідних вуглецевих домішок (16–20 мас.%), використовуючи сучасні вуглецеві матеріали, такі як наносажі, нанотрубки і їх композиції.

Метою роботи було вивчення впливу кількості і типу струмопровідної вуглецевої компоненти на електрохімічну поведінку в області потенціалів заряду/розряду і електрохімічну ємність електродів з ГН, виготовленого з використанням різних технологій.

Об'єкти дослідження: електроди з порошоків 2-х модифікацій ГН з додатком різної кількості і типу вуглецевих компонентів. Було використано порошок $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ($a=3,12 \text{ \AA}$; $c=4,6 \text{ \AA}$), виготовлений для акумуляторних батарей (6751, Canada) з розмірами часток $\leq 40 \text{ мкм}$ ($\text{ГН}_{\text{ак}}$), а також спеціально отриманий хімічним синтезом по [1] дрібнокристалічний порошок $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ($a=3,12 \text{ \AA}$; $c=7,5 \text{ \AA}$) ($\text{ГН}_{\text{синт}}$). Активна маса електродів для електрохімічних досліджень містила від 81 до 96 мас.% $\text{Ni}(\text{OH})_2$, від 1 до 16 мас.% електропровідних домішок (саж марки KS-5, PureBlack 205 (PB 205); багатостінні вуглецеві нанотрубки (діаметр 100–150 нм) (НТр)) та 3 мас.% ПТФЕ (по сухій речовині).

Методи дослідження. *Електрохімічні:* потенціодинамічний та гальваностатичний методи, метод пришвидшеного імпульсного розряду [2]; *фізичні:* рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія. Електрохімічні характеристики електродів досліджували в триелектродній комірці з Pt протиелектродом і ртутнооксидним електродом порівняння в 30 % розчині КОН. У дослідженнях використовували потенціостат-гальваностат PGSTAT4-16 та станцію тестування BT2000 компанії Arbin Instruments.

Результати дослідження. Для забезпечення в позитивному ГН електроді провідності дуже важливим є створення в ньому провідної сітки із стабільними електрохімічними властивостями, яка, працюючи колектором мікрострумів, може зменшити опір перенесення заряду. Висунуто припущення про подальше збільшення провідності активної маси ГН шляхом введення в електрод композиції нанотрубок і нанорозмірної сажі. Для дослідження було взято композиції НТр та саж KS-5, PB 205 в наступних співвідношеннях: 3:5, 5:3 відповідно, вміст композиції – 8 мас.%.

Таблиця 1. Електрохімічні характеристики, отримані на електродах із $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з додаванням електропровідних домішок різного складу

Table 1. Electrochemical characteristics obtained on electrodes with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with the addition of electroconductive impurities of various composition

Тип та вміст електропровідних домішок (% мас.)	Ємність активної речовини (ГН), мАгод/г		Коефіцієнт використання активної маси, %		
	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$	$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$	$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	
Промисловий електрод	191,87	-	66,39	-	
16% FS-5	171,85	208,71	59,46	72,22	
16% PureBlack 205	182,66	188,64	63,20	65,27	
8% - НТр:PB205	3:5	211,72	195,53	73,26	67,66
	5:3	186,67	168,10	64,59	58,17
8% - НТр:FS-5	3:5	193,58	201,00	66,98	69,55
	5:3	180,61	216,78	62,49	75,01

Встановлено, що введення 16 мас.% любого типу сажі в електрод з $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ дає кращі результати як по кінетиці, також по ємності (див. таблицю). Водночас виявлено, що, введення в $\text{ГН}_{\text{ак}}$ вуглецевого композиту (НТр+сажа), в якому нано-сажа PB 205 замінена на більшу по розміру сажу FS-5 (біля 5 мкм), призводить до зменшення розрядної ємності електродів при одночасному погіршенню стабільності процесу розряду, незалежно від співвідношення (НТр:сажа) у композиті. Навпаки, сажа FS-5 у складі електропровідних сумішей покращує характеристики синтезованого $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Встановлено, що електрохімічна поляризація при розряді електрода з $\text{ГН}_{\text{синт}}$ значно менша, ніж на електроді з $\text{ГН}_{\text{ак}}$. З отриманих ЦВА кривих також слідує, що на електродах з $\text{ГН}_{\text{синт}}$ як процеси окиснення, так і відновлення протікають зі значно вищими швидкостями, ніж на електроді з $\text{ГН}_{\text{ак}}$. Аналіз отриманих ЦВА кривих дозволяє припустити, що вплив сажі, що вводиться, найімовірніше, пов'язаний з відповідністю її морфології і використаних порошоків ГН. Враховуючи, що розрядний процес залежить від площі контакту між електропровідною домішкою, активною речовиною і електролітом, відповідність форми і розмірів порошоків $\text{ГН}_{\text{ак}}$ і сажі PureBlack 205, та $\text{ГН}_{\text{синт}}$ і сажі FS-5, дозволить отримати більш щільні суміші ГН–струмопровідна домішка і поліпшити ємність електрода.

На тонких електродах (100 мкм) з використання методу пришвидшеного імпульсного розряду було встановлено, що коефіцієнт використання активної маси (К) електродів з $\text{ГН}_{\text{синт}}$ (+16% PureBlack 205) значно вищий, ніж для електродів з $\text{ГН}_{\text{ак}}$ з такою же добавкою (рис. 1)

Кращі показники кінетики і коефіцієнту використання, виявлені на тонких електродах з $\text{ГН}_{\text{синт}}$, мабуть, пов'язані з тим, що він має меншу ступінь кристалічності, ніж промисловий $\text{ГН}_{\text{ак}}$, а отже має більш високу структурну активність. Крім того, враховуючи той факт, що перенесення протонів в структурі активної речовини відбувається по міжшарових ланцюжках води, а $\text{ГН}_{\text{синт}}$ на відміну від $\text{ГН}_{\text{ак}}$, в своїй структурі містить міжшарову воду, швидкість перенесення протонів в даному електроді буде також вищою.

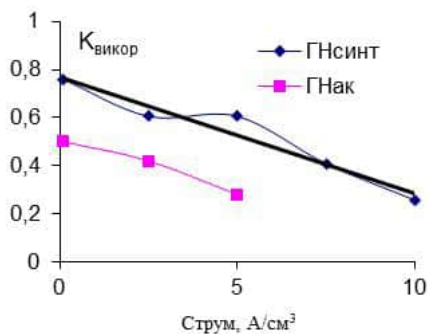


Рис. 1. Залежність коефіцієнта використання активної маси $\text{Ni}(\text{OH})_2$ різних модифікацій від густини струму розряду
Fig. 1. Dependence of the coefficient of using the active mass of the different modifications $\text{Ni}(\text{OH})_2$ from the discharge current density

Висновки. Зниження вмісту струмопровідної домішки удвічі при введенні в електроди $\text{Ni}(\text{OH})_2$ різних модифікацій вуглецевих композитів (НТР+сажа), пов'язано з підвищенням провідності електроду за рахунок створення трирівневої системи провідності. Кращі показники кінетики, ємності та коефіцієнту використання активної маси, виявлені на електродах з ГНСИНТ з добавкою суміші (НТР:FS-5)=(5:3).

1. Jayashree R.S., Kamath V. P., Subbanna G.N. The effect of crystalline on reversible discharge capacity of nickel hydroxide // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147, No 6. – P. 2029–2033.
2. Катко В.А. Метод ускоренного імпульсного розряду для оцінки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ как электродного материала щелочных аккумуляторов. Дис. на соиск. ст. к.т.н. – Днепропетровск, 2009. – 130 с.

Larisa Shcherbakova, Dmytro Kravtchuk, Yuriy Solonin

ELECTROCHEMICAL AND CAPACITY CHARACTERISTICS OF THE ELECTRODES BASED ON $\text{Ni}(\text{OH})_2$ IN DEPENDENCE FROM THEIR STRUCTURE AND COMPOSITION

Institute for problem of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Krzhizhanovsky Str., 3, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: larisa_c@ukr.net

It is shown that the introduction of 8% carbon composite (CNT + soot), with the ratio of components in the composites (3: 5) and (5: 3), respectively, allows us to preserve the kinetics of the electrode processes of oxidation-reduction and the electrochemical capacity of electrodes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ not worse than when introducing 16% soot. It has been established that the synthesized $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, which differs from the structure and degree of defect from GNac, shows the best kinetics, capacity and the coefficient of active mass use, regardless of the type of soot and composition of the composite (CNT + soot), which is more likely to be It is connected with its lower degree of crystallinity and the presence in the structure of interlayer water

Key words: capacity, carbon composites, nickel hydroxide, conductivity

УДК 54-161+544.653.22

***Оксана ГЕРЦИК¹, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Мирослава КОВБУЗ¹,
Ольга ЄЗЕРСЬКА², Софія ШУРКО¹, Надія СЕНЬКІВ³***

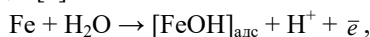
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФІКОВАНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ Fe-Me-(Si)В У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З РІЗНИМ рН

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

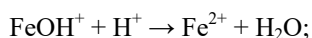
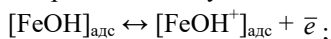
²*Інститут технологій виготовлення та передових матеріалів Фраунгофера,
Відділ технологій адгезійного зв'язування та поверхні, вул. Вінер 12, D-28359 Бремен,
Німеччина*

³*Львівський медичний інститут, вул. Поліщука, 76, 79015, Львів, Україна*

Аморфні металеві сплави (АМС) – особливий клас прецизійних матеріалів, які відрізняються від кристалічних аналогів структурою, способом одержання, областю існування на температуро-часовій діаграмі та своїми фізико-хімічними властивостями [1]. Постійно зростає інтерес до аморфних металевих сплавів на основі заліза, нікелю та кобальту, які володіють кращими магнітними властивостями порівняно з іншими сплавами. Також їхньою важливою характеристикою є підвищена корозійна тривкість у водних розчинах різного складу [2]. У аморфних сплавах відсутні межі зерен, лінійні дефекти типу дислокацій і кристалографічна анізотропія, іншими словами, високолокалізовані області з надлишковою енергією. Ці особливості забезпечують унікальність корозійної й електрохімічної поведінки аморфних сплавів. Взаємодія Fe з водними розчинами відбувається через утворення поверхневих гідроксидів [3]:



які вступають в даліші перетворення та іонізуються:



Характер утворених продуктів залежать від складу водного розчину, в якому знаходиться залізний сплав.

Електрохімічні дослідження стрічкових зразків аморфних металевих сплавів Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}, Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂ (виготовлені і передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ) із розрізненням контактної та зовнішньої поверхонь проведені методом циклічної вольтамперометрії (Jaisse Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R) в умовах циклічного сканування (швидкість 10, 20 та 50 мВ/с) зовнішнього потенціалу з використанням триелектродної схеми. Потенціал (E_{кор.}) та струм (i_{кор.}) корозії визначали з поляризаційних кривих для кожного циклу. Модифікацію АМС змінним магнітним полем здійснювали витриманням у змінному магнітному полі (ЗМП) частотою 50 Гц тривалістю 3 год.

За результатами електрохімічних досліджень АМС Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} (табл. 1) у 0,05 н водному розчині H₂SO₄ методом циклічної вольтамперометрії в

Таблиця 1. Електрохімічні параметри корозії стрічки AMC $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ залежно від кількості циклів сканування потенціалу ($v_{\text{розг.}}=10$ мВ/с) у 0,05 н водному розчині H_2SO_4

Table 1. Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous metallic tape $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ in dependence of potential scanning cycles ($v=10$ мВ/с) in 0,05 N H_2SO_4 aqueous solution

№ циклу	$v_{\text{розг.}}$, мВ/с	Контактна поверхня		Зовнішня поверхня	
		$-E_{\text{кор.}}$, В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^3$, А/см ²	$-E_{\text{кор.}}$, В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^3$, А/см ²
1	10	0.48	3.59	0.49	23.63
5		0.40	34.67	0.40	22.03
10		0.39	134.59	0.39	29.05
1	20	0.49	2.17	0.59	60.10
5		0.41	66.39	0.41	53.35
10		0.40	43.76	0.40	59.46
1	50	0.47	8.78	0.50	20.54
5		0.42	31.15	0.42	28.27
10		0.41	22.88	0.41	64.03

умовах примусового сканування потенціалу в інтервалі $(-1,5 - 0,5)$ В незалежно від швидкості розгортки потенціалу для обох поверхонь стрічки простежується зсув значень потенціалів корозії в анодний бік та деяке збільшення струмів корозії в основному контактної поверхні.

На основі аналогічних досліджень AMC $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ у 0,05 н водному розчині H_2SO_4 встановлено від'ємніші значення потенціалів корозії та їх незначний зсув у анодний бік та зниження струмів корозії в умовах циклічної вольтамперометрії (рис. 1).

Магнітні поля, в яких використовуються аморфні феромагнетики на основі заліза, викликають нестабільність їхніх магнітних, механічних та електрохімічних властивостей, пов'язаних з протіканням зворотних і незворотних процесів струк-

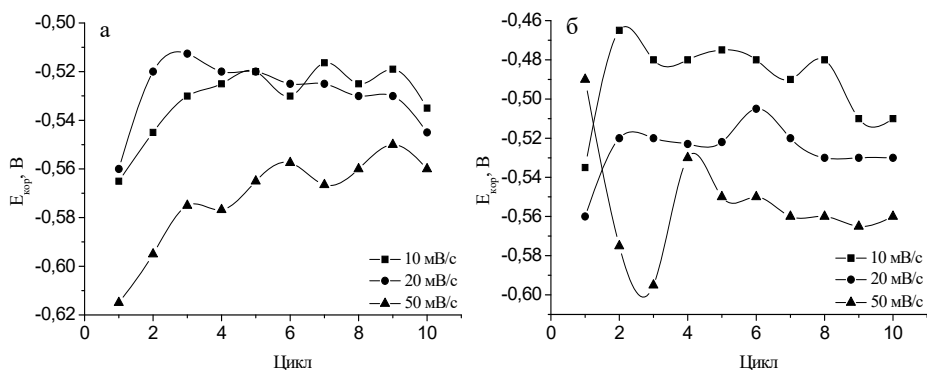


Рис. 1. Зміна потенціалів корозії $E_{\text{кор}}$ контактного (а) та зовнішнього (б) боків стрічки AMC $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ при різних швидкостях розгортки потенціалу 0,05 н водному розчині H_2SO_4

Fig. 2. Change of corrosion potential E_{corr} of contact (a) and external (b) sides of the amorphous metallic tape $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ at different rates of scanning potential in 0,05 N H_2SO_4 aqueous solution

Таблиця 2. Електрохімічні параметри корозії стрічки АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (вихідного зразка та попередньо витриманого у ЗМП протягом 3 годин) у 0,05 н водному розчині H_2SO_4 залежно від кількості циклів сканування потенціалу ($\nu = 20$ мВ/с)

Table 2. Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous metallic tape $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (for initial samples and previous kept in alternating magnetic field during 3 hours) in 0,05 N H_2SO_4 aqueous solution in dependence of potential scanning cycles ($\nu = 10$ мВ/с)

№ циклу	Вихідний зразок				Витриманий у ЗМП 3 год			
	Контактна поверхня		Зовнішня поверхня		Контактна поверхня		Зовнішня поверхня	
	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$
1	0.56	14.38	0.56	27.18	0.45	16.01	0.51	29.75
5	0.52	59.83	0.52	37.59	0.54	39.85	0.53	32.75
10	0.55	6.05	0.53	6.75	0.56	10.00	0.54	26.87

турної релаксації. За результатами дослідження АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (табл. 2) після модифікації у ЗМП встановлено зсув потенціалів у анодний бік та зниження струмів корозії, тобто підвищення корозійної тривкості.

1. Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я. Аморфные металлические материалы // Силовая электроника. – 2009. – № 2. – С. 86–89.
2. Маклецов В.Г. Электрохимические свойства наноструктур на основе железа при кислотной коррозии // Вестник Удмурт. ун-та. Физика. Химия. – 2011. – Вып. 2. – С. 30–42.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.

*Oksana Hertsyk¹, Tetiana Pereverzeva¹, Myroslava Kovbuz¹, Olga Yezerska²,
Sophiia Shurko¹, Nadiia Sen'kiv³*

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE MODIFIED AMORPHOUS ALLOYS

Fe-Me-(Si)B IN AQUEOUS SOLUTIONS WITH DIFFERENT pH

¹Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

²Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Department of Adhesive Bonding Technology and Surfaces, Wiener Str., 12, 28359 Bremen, Germany,

³Lviv medical institute, Polishchuka Str. 76, 79015, Lviv, Ukraine

It was investigated corrosion resistance of the modified by alternating magnetic field amorphous metallic alloys Fe-Me-(Si)B in acidic environment of the 0,05 N H_2SO_4 aqueous solution. For modified $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ sample a potential shifts in the anodic side and corrosion currents are decrease, that's why we can promote better corrosion resistance of doped by rare earth element tape in acids after such magnetic influence.

Key words: electrochemical corrosion, amorphous alloys based on Fe, acidic environment

УДК 544.23

**Марія-Олена ДАНИЛЯК¹, Лідія БОЙЧИШИН¹, Василь АНДРУСИК¹,
Христина ХРУЩИК¹, Алла ЛЕМА²**

**ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗИЙНОЇ СТІЙКОСТІ АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$
(RE = Y, Gd, Tb, Dy) У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: danuliak-olena@ukr.net

²Львівський медичний інститут, вул. В. Поліщука 76, 79000 Львів, Україна

Аморфні сплави на основі Fe з додатками 14 ат. % В та 2 ат. % Nb є корозійно тривкими в агресивних середовищах. Висока міцність у поєднанні з корозійною стійкістю дозволяють використовувати такі аморфні сплави як конструкційні матеріали [1]. Ця особливість аморфних металевих матеріалів поряд з каталітичною активністю в процесі електролізу води є підставою для використання їх в катодних реакціях виділення водню.

Тому одним з першочергових завдань є дослідження впливу концентрації агресивного середовища на корозійну стійкість АМС-електродів під час поляризації. Об'єктом дослідження були аморфні металеві сплави леговані рідкісноземельними металами (RE): $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ у вигляді стрічок з товщиною і шириною $(20-25) \cdot 10^{-6}$ м і $3 \cdot 10^{-3}$ м, відповідно, отримані методом спінінгування розплаву [2]. Досліджені аморфні сплави виготовлені в Інституті металознавства-іонізації НАН України.

Самочинний процес розчинення-іонізації аморфних металевих сплавів систем Fe-Nb-B-RE досліджено методом потенціометрії в 1 М водному розчині КОН при температурах 288 К і 293 К, фіксуючи вільний потенціал поверхні (E). Стабільне значення $E_{\text{поверхні}}$ встановлюється з часом, тому вимірювання проводили протягом 20 хв. Поведінку АМС – електродів в розчині оцінено за наступними параметрами наведеними в таблиці 1: початкове (E_0) та кінцеве ($E_{\text{кін}}$) значення вільного потенціалу, їх різниця (ΔE) та швидкість зміни E за 60 с.

Таблиця 1. Результати хронопотенціометричного дослідження АМС-електродів у 1 М розчині КОН при температурах 288 К і 293 К

Table 1. Results of chronopotentiometric study of AMA electrodes in 1 M KOH solution at temperatures 288 K and 293 K

Склад АМС	288 К				293 К			
	E_0 , В	$E_{\text{кін}}$, В	ΔE , В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с	E_0 , В	$E_{\text{кін}}$, В	ΔE , В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	-0.20	-0.26	0.06	1.67	-0.39	-0.66	0.27	1.67
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	-0.24	-0.23	0.01	1.67	-0.27	-0.41	0.14	1.67
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	-0.24	-0.19	0.05	3.33	-0.30	-0.34	0.04	1.67
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	-0.19	-0.19	0.00	1.67	-0.24	-0.30	0.06	1.67
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	-0.27	-0.18	0.09	1.67	-0.29	-0.38	0.09	1.67

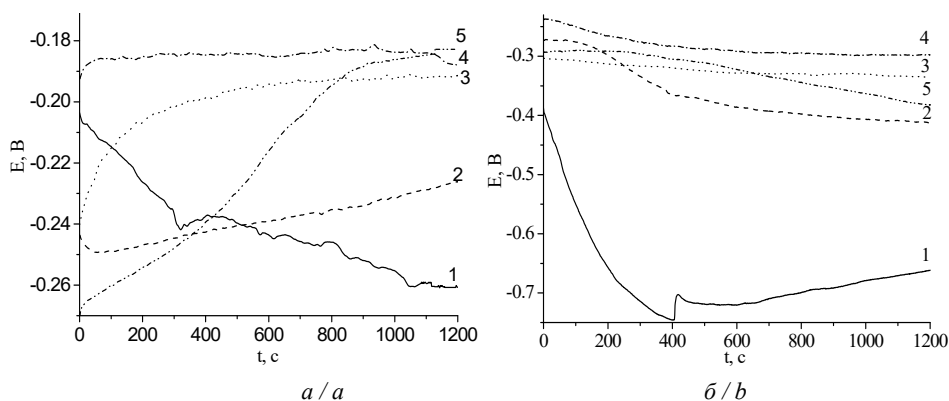


Рис. 1. Встановлення потенціалу АМС-електродів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ з часом у 1 М розчині КОН при температурах 288 К (а), 293 К (б)

Fig. 1. Establishing of the potential of AMA electrodes: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ over time, in 1 M KOH solution at temperatures 288 K (a), 293 K (b)

З отриманих результатів (табл. 1, рис. 1) видно, що легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує значення вільного потенціалу, тобто покращує корозійну тривкість у даному середовищі. Збільшення температури розчину приводить до активації процесів розчинення АМС-електродів, що відбивається на значеннях електродних потенціалів. Визначені $\Delta E \sim (0,04 \div 0,14)$ В дозволяють припускати високу стабільність в часі легованих АМС у водному розчині КОН даної концентрації при температурі 293 К.

1. Шпак А. П., Маслов В. В., Носенко В. К. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука та інновації. – 2005. – № 1 (3) – С. 92–111.
2. Носенко В. К. Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енерго-ефективних технологій // Вісн. НАН України. – 2015. – № 4. – С. 68–79.

Mariia-Olena Danyliak¹, Lidiia Boichyshyn¹, Vasyli Andrusyk¹, Khrystyna Khrushchuk¹, Alla Lema²

RESEARCH CORROSION RESISTANCE OF THE AMA $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, GD, TB, DY) IN ALKALINE MEDIUM

¹Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: danuliak-olena@ukr.net

² Lviv Medical Institute, V. Polischuka St. 76, 79000 Lviv, Ukraine.

The electrochemical activity of samples of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ amorphous metallic alloys (AMA) in alkaline solution have been investigated. It has been shown that all investigated samples were stable in aqueous solutions of KOH at different temperatures.

Key words: amorphous metallic alloys, rare-earth metals, corrosion resistance

УДК 544.623+547.551

Уляна ЦІКО¹, Марія СИДОРКО¹, Михайло ЯЦИШИН¹, Наталія ДУМАНЧУК², Алла ЛЕМА², Олександр РЕШЕТНЯК¹**ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ
КАОЛІНІТ/ПОЛІАНІЛІН***Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: ulyana.ziko@gmail.com**²Львівський медичний інститут, вул. Поліщука, 76, 79015 Львів, Україна*

Поєднанням властивостей поліаніліну (ПАН) і речовин різної природи, особливо природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК), які набувають при цьому ряд відмінних від вихідних компонентів властивостей серед яких питома електропровідність. Серед ПМ, які використовують для синтезу ГК найбільш поширеними є філосілікати три- та двошарової структури, як от монтморилоніт, каолініт (Кт) чи каолін (Кн) [1]. Природні ресурси України багаті каоліном, який інколи відповідає структурі каолініту, однак ці мінерали, практично не досліджують вітчизняні науковці-хіміки для створення ГК з електропровідними полімерами (ЕПП). Завдяки високій гідрофільності ПМ зумовленої наявністю поверхневих гідроксильних –О–Н (силанольних Si–OH) груп, які сприяють утворенню водневих зв'язків з макромолекулами ЕПП, що поліпшує сумісність компонентів в композитних матеріалах. Природа та структура ПМ сприяє їхньому легкому диспергуванню у воді та водних розчинах різних кислот, які зазвичай використовують як середовище для синтезу композитів на основі ПМ і ЕПП.

Мета нашої роботи полягала в синтезі композитних матеріалів на основі каолініту та поліаніліну (Кт/ПАН) окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) *in situ* у водних розчинах H₂SO₄ за наявності колоїдних дисперсій Кт, дослідження їхньої структури та електропровідності.

Таблиця 1. Маси компонентів при синтезі зразків композитів Кт/ПАН
Table 1. The mass of the components in the synthesis the samples composites Кт/ПАН

Зразок	$m(\text{АнСт}), \text{г}$	$m(\text{АПС}), \text{г}$	$m(\text{Кт}), \text{г}$
ПАН	2,863	4,563	–
Кт/ПАН (1)	2,863	4,563	0,125
Кт/ПАН (2)	2,672	4,291	0,250
Кт/ПАН (3)	2,290	3,677	0,500
Кт/ПАН (4)	1,909	3,065	0,750
Кт/ПАН (5)	1,526	2,452	1,000
Кт/ПАН (6)	1,526	2,452	2,000
Кт/ПАН (7)	1,526	2,452	5,000
Кт/ПАН (8)	1,526	2,452	8,000
Кт/ПАН (9)	1,526	2,452	10,000

Для синтезу Кт/ПАН використовували різні кількості АН, співвідношення АН : АПС становило 1 : 1, вміст Кт змінювали в широких межах (див. табл. 1). Для запобігання утворення поліаніліну в реакційному розчині поза поверхнею Кт було значно збільшено вміст Кт в реакційній суміші і, відповідно, в утворених компози-тах (див. табл. 1, зразки Кт/ПАН (6) – Кт/ПАН (9)). Отримані таким чином компо-зити за високих вмістів Кт являли собою фактично каолініт, поверхня частинок якого модифікована поліаніліном (зразки Кт/ПАН (6) – Кт/ПАН (9) (див. табл., зразки 1 і 2).

Готові зразки досліджували за допомогою рентгенівського (Дрон-4) та інфра-червоного з Фуре (ІЧ-ФП) перетворенням (Nicolet IS10) аналізів. Питому електро-провідність зразків ПАН, композитів Кт/ПАН та Кт визначали при 20°C за мето-дику [2].

Поліанілін у формі емеральдинової солі будь-яких кислот володіє електронною провідністю [2]. З результатів визначення питомої електропровідності (σ) отрима-них зразків (див. табл. 2) видно, що електропровідність досліджених зразків змен-шується зі збільшенням вмісту Кт в композитах – від зразка Кт/ПАН (2) і аж до зразка Кт/ПАН (8), зразок Кт/ПАН (9) не є електропровідним. Таке зменшення пи-томої електропровідності зумовлено зменшенням вмісту електропровідного ком-понента ПАН та ізолюючим впливом частинок Кт ($\sigma_{\text{Кт}} = 0,00006 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Таблиця 2. Питома електропровідність зразків ПАН та композитів Кт/ПАН

Table 2. Electrical conductivity of the samples of PAn and composite Kt/PAn

Зразок	$\sigma (\text{См} \cdot \text{см}^{-1})$
ПАН	0,052
Кт/ПАН (1)	0,069
Кт/ПАН (2)	0,096
Кт/ПАН (3)	0,049
Кт/ПАН (4)	0,024
Кт/ПАН (5)	0,007
Кт/ПАН (6)	0,0009
Кт/ПАН (7)	0,0006
Кт/ПАН (8)	0,0004
Кт/ПАН (9)	–

Як видно з табл. 2, найвищим значенням електропровідності серед всіх зразків, включаючи і ПАН, володіє зразок композиту Кт/ПАН (2), для синтезу якого було використано масове співвідношення між компонентами Кт : АН = 1 : 7. Зі збіль-шенням вмісту Кт у синтезованих композитах електропровідність отриманих зраз-ків зменшується. Значення електропровідності зразка Кт/ПАН (5) є у 13,5 разів меншим стосовно зразка Кт/ПАН (2). Зразок Кт/ПАН (9), для синтезу якого було використано співвідношення Кт : АН = 10 : 1 – неелектропровідний.

Електропровідність, отриманих нами композитів з вмістом Кт 0,250 і 0,500 г, є на порядок вищою від значень електропровідностей отриманих авторами праці [3], що очевидно зумовлено значно меншим розміром частинок ПМ.

Очевидно, що ПАН знаходиться на поверхні полідисперсних частинок каолініту у виді тонких плівок. Частинки ПАН, нанесені на поверхню ПІМ у виді плівок, зазвичай, мають гранульну нанорозмірну морфологію подібно як і ПАН, отриманий в розчинах різних кислот [4].

Вищі значення питомої електропровідності зразків Кт/ПАН (1), Кт/ПАН (2) та Кт/ПАН (3) можуть бути зумовлені перколяційним ефектом [5].

Композити Кт/ПАН з високою електропровідністю можуть бути використані як компоненти електрореологічних систем [6].

Результати дослідження показують, що поєднання властивостей каолініту та поліаніліну призводить до утворення органічно-неорганічних та неорганічно-органічних композиційних матеріалів з регульованою електропровідністю.

1. *Макогон В., Яцишин М., Решетняк О.* Природні мінерали – компоненти композитних матеріалів на основі поліаніліну // Праці НТШ. Хім. науки. – 2017. – Т. XLVIII. – С. 17–31.
2. *Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О.* Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2018. – Ч. 2. – (в друці).
3. *Duran N.G., Karakışla M., Aksu L., Saçak M.* Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 118. – P. 93–98.
4. *Zhang L., Wang T., Liu P.* Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol. 255. – P. 2091–2097.
5. *Maxian O., Pedrazzoli D., Manas-Zloczower I.* Conductive polymer foams with carbon nanofillers – Modeling percolation behaviour // eXPRESS Polym. Lett. – 2017. – Vol. 11, No. 5. – P. 406–418.
6. *Wang B., Liu C., Yin Y. et al.* The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber / Kaolinite Hybrid Nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. – Vol. – P. 1104–1113.

*Ulyana Tsiko¹, Mariia Sydorko¹, Mykhaylo Yatsyshyn¹, Nataliya Dumanchuk²,
Alla Lema², Oleksandr Reshetnyak¹*

CONDUCTIVITY PROPERTIES OF KAOLINITE/POLYANILINE COMPOSITES

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

²*Lviv Medical Institute, Polishchuka Str. 76, L'viv 79015, Ukraine*

The composite materials synthesis based on kaolinite and polyaniline (Kt/PAN) were carried out by oxidation of aniline ammonium peroxodisulphate *in situ* in aqueous solutions of H₂SO₄ at the presence of colloidal variances of kaolinite. The composition influence of kaolinite/polyaniline composites on their electrical conductivity was investigated. It was established that at the kaolinite content approximately 0.250 g in the reaction mixture the electrical conductivity is the largest, which is obviously due to the percolation effect.

Key words: kaolinite, polyaniline, composite, conductivity

УДК 621.35/546.59

Мар'яна ШЕПІДА

НАНЕСЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ СРІБЛА НА ПОВЕРХНЮ КРЕМНІЮ ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімії і технологій неорганічних речовин, пл. Святого Юра, 9, 79012 Львів, Україна, e-mail: maryana_shepida@ukr.net

Наноструктуровані осади металів на поверхні кремнію дають змогу модифікувати останню з наданням їй антивідбивних властивостей. Такі поверхні суттєво підвищують ефективність перетворення світла в електрику, що використовується в фото- та наноелектроніці [1]. Одним із перспективних методів такої модифікації є метод гальванічного заміщення, який характеризується широкими можливостями впливу на морфологію осаджуваного наноструктурованого металу [2–6]. Однак, спонтанність процесу ускладнює одержання наночастинок із заданими геометрією та розподілом за розмірами. Тому доцільним є встановлення основних параметрів на зазначені характеристики. Мета роботи – вивчення закономірностей процесу гальванічного заміщення для одержання наноструктурованих осадів срібла на кремнієву підкладку у водних розчинах та в середовищі DMF.

Середовище органічних апротонних розчинників сприяє формуванню сфероподібних частинок металу та 2D заповненню ними поверхні кремнію під час гальванічного заміщення, а також запобігає проходженню побічних процесів [3]. Це забезпечує рівномірний розподіл наночастинок срібла на поверхні підкладки.

Показано, що за гальванічного заміщення срібла на кремнії (див. табл.) з розчинів ціанокомплексу у DMF характерно утворення дискретних частинок сферичної форми з невеликим діапазоном розмірів (60...80 нм) та з рівномірним розподілом їх на поверхні кремнієвої підкладки (рис. 1, а). За відновлення срібла з розчинів AgNO_3 (див. табл.) спостерігається формування наночастинок срібла значно більших за розмірами (80...200 нм) (рис. 1, б).

З'ясовано, що за відновлення металів з ціанідних комплексів, висока стійкість яких спричиняє значну катодну поляризацію, спостерігається тенденція до утворення наночастинок до 100 нм з відносно невеликим діапазоном їх розмірів. У розчинах сольватованих іонів $[\text{Ag}(\text{DMF})_n]^+$ катодна поляризація мала, тому навіть поверхневі комплекси на зародках срібла не запобігають 3D росту осаду. Окрім того, у таких розчинах $\Delta E^0 = 2 \text{ В}$, тоді як у розчинах ціанокомплексу – $(-0,31)(-1,2) =$

Таблиця 1. Умови формування наноструктурованого осаду срібла на поверхні кремнію за температури 20°C

Table 1. Conditions for the formation of nanostructured silver sediment on the surface of silicon at a temperature of 20°C

Склад розчину	Тривалість процесу, с	Розмір частинок, нм
0,1 М AgNO_3	60	80...200
0,1М $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	60	60..80
0,01М $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	30	80...120
0,01М $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	30	100...250

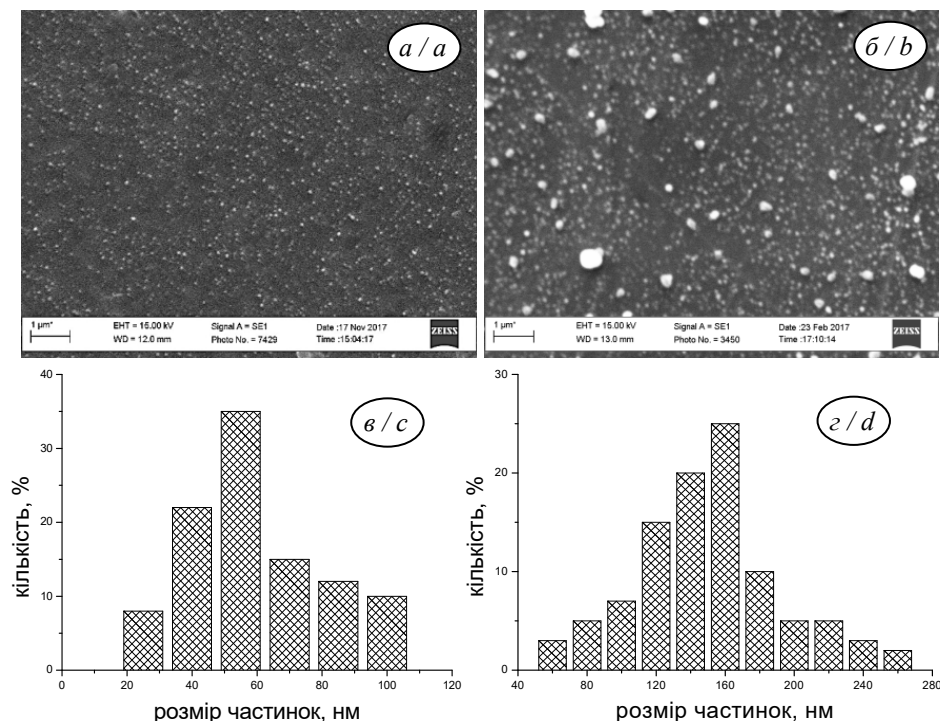


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні кремнію з наночастинками срібла, осадженими з розчинів $0,1 \text{ M } (\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (а) та $0,1 \text{ M } \text{AgNO}_3$ (б) у DMF та відповідні гістограми розподілу їх за розмірами (в, г)

Fig. 1. SEM images of silicon surfaces with silver nanoparticles deposited from solutions of $0.1 \text{ M } (\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (a) and $0.1 \text{ M } \text{AgNO}_3$ (b) in DMF and histograms of their size distribution (c, d)

$=0,89 \text{ В}$. Притому для срібла характерно формування дискретних частинок. Отже, модифікацію кремнію наночастинками срібла доцільно проводити гальванічним заміщенням у розчинах стійких комплексних сполук Аргентуму.

Порівнюючи СЕМ-зображення срібла, сформованого на поверхні кремнію з водних та диметилформамідних розчинів комплексної солі $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, спостерігаємо суттєві відмінності. У водних розчинах формуються частинки значно більших розмірів ніж у середовищі органічних апротонних розчинників з великим діапазоном їх розмірів – від декількох десятків нанометрів до $\sim 200 \text{ нм}$ (рис. 2, а). Водночас під час відновлення срібла у середовищі DMF утворюються дискретні наночастинки осаду ($\sim 100 \text{ нм}$), але з рівномірним розподілом по поверхні кремнію та високою щільністю її заповнення (рис. 2, б). Така відмінність може бути зумовлена високою електродонорністю молекул диметилформаміду, які адсорбуються на поверхні частинок нанорозмірного осаду, утворюючи поверхневі комплекси $\text{Ag}^+ \square \leftarrow \text{DMF}$, які блокують їх та запобігають подальшому росту й агломерації [4]. Це сприяє утворенню нових зародків срібла та поступовому й рівномірному заповненню поверхні кремнію.

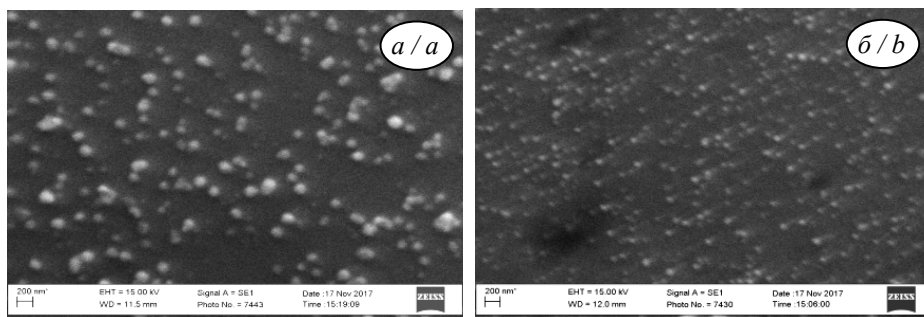


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні кремнію з осадженим сріблом гальванічним заміщенням з 0,01M $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ водних (а) і DMF (б) розчинів

Fig. 2. SEM images of a silicon surface with silver deposited by galvanic replacement from 0,01 M $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ aqueous (a) and DMF (b) solutions

Отже, для забезпечення формування наночастинок срібла, рівномірно розподілених на поверхні кремнію та запобігання проходження побічних процесів гальванічне заміщення доцільно проводити в середовищі органічних апротонних розчинників.

1. *Бережанський Є.І., Нічкало С.І., Срохов В.Ю., Дружинін А.О.* Нанотекстурування кремнію методом каталітичного хімічного травлення // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 140–144.
2. *Djokić S.S., Cadien K.* Galvanic deposition of silver on silicon surfaces from fluoride free aqueous solutions // *ECS Transactions.* – 2015. – Vol. 4. – P. 11–13.
3. *Dobrovets'ka O. Ya., Kuntiyi O. I. et al.* Galvanic deposition of gold and palladium on magnesium by the method of substitution // *Mater. Sci.* – 2015. – Vol.51. – P. 418–423.
4. *Kuntiyi O.I.* Silvering of magnesium by contact deposition in aqueous solutions and DMF Amedium // *Mater. Sci.* – 2006. –Vol. 42. – P. 681–684.
5. *Chen L., Jing Q., Chen J., et al.* Silver nanocrystals of various morphologies deposited on silicon wafer and their applications in ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering // *Mater. Characteriz.* – 2013. – Vol. 85. – P. 48–56.
6. *Polavarapu L. and Liz-Marz'an L.M.* Growth and galvanic replacement of silver nanocubes in organic media // *Nanoscale.* – 2013. – Vol. 5, No 10. – P. 4355–4361.

Mariana Shepida

FEATURES OF NANOSTRUCTURED SILVER PROTECTION ON THE SURFACE OF SILICON BY GALVANIC REPLACEMENT

Lviv Polytechnic National University, Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, St. Yura square, 9, 79012 Lviv, Ukraine, e-mail: maryana_shepida@ukr.net

Nanostructured silver sediments were applied to the silicon surface by galvanic replacement. The conditions of the process are established, in which micro and nanosized silver particles are formed in aqueous solutions and the environment of organic aprotic solvents. The influence of temperature, duration of deposition on the morphology of the modified surface and their size distribution, as well as the nature of the solvent on the course of the galvanic replacement reaction have been studied.

Key words: galvanic replacement, nanoparticles, silver, silicon, DMF

УДК 621.35

Орест КУНТИЙ¹, Андрій КИЦЯ², Олена КАРПЕНКО², Артур МАЗУР¹**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ “РОЗЧИНІВ” НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ СИНТЕТИЧНИМИ ТА ПРИРОДНИМИ ПАР**¹Національний університет «Львівська політехніка»,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин,

пл. Святого Юра, 9, 79012 Львів, Україна, e-mail: kuntu@ukr.net

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3А, 79060 Львів, Україна

Нанохімія колоїдних розчинів металів як матеріалів для каталізаторів хімічного синтезу та антимікробних препаратів широкого спектру дії в останнє десятиліття розвивається у таких основних напрямках: 1) “зелений” синтез; 2) керований вплив на формування геометрії наночастинок, які визначають їх функціональні властивості. Перший напрям охоплює використання прекурсорів природного походження [1, 2], другий – комплекс умов, за яких здійснимий синтез частинок металу заданої геометрії [1-3]. Вони базуються переважно на реакціях хімічного відновлення, що є багатофакторним і складним у керуванні процесом. Окрім того, хімічний синтез не завжди забезпечує відповідну чистоту колоїдних розчинів наночастинок, оскільки містить продукти окиснення відновника та аніони солі металу. Електрохімічний синтез дає змогу мінімізувати кількість прекурсорів, а також запобігти утворення побічних продуктів, а головне – поєднує критерії “зелених” технологій та керованого формування наночастинок [4, 5]. Відтак його можна вважати альтернативним до хімічного. Зважаючи на актуальність такого питання, мета роботи – вивчити процес електрохімічного формування наночастинок срібла залежно від природи поверхнево-активних речовин (ПАР).

Електрохімічний синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла проводили за реверсного струму та використання розчинних срібних анодів за присутності ПАР, які виконували функцію стабілізаторів: 1) натрію поліакрилату (NaPa), 2) рамноліпиду (RL) та 3) рамноліпідного біокомплексу (RBC). NaPa – синтетичний полімерний стабілізатор, RL і RBC – продукти мікробного походження [6]. Показано, що максимуми поглинання колоїдних розчинів наночастинок срібла суттєво залежать від природи стабілізатора (див. табл.).

Відповідно до результатів трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) у розчинах наночастинок срібла, стабілізованих NaPa, спостерігається більший розкид

Таблиця. Максимуми УФ-В спектрів поглинання та розміри електрохімічно синтезованих наночастинок срібла у розчинах NaPa, RL, RBC

Table. Maximums of UV-V absorption spectra and sizes of electrochemically synthesized silver nanoparticles in NaPa, RL, RBC solutions

Стабілізатор	λ_{max} , nm (після електролізу)	λ_{max} , nm (через 7 діб)	\varnothing , nm
NaPa	526	637	< 30
RL	427	без змін	< 25
RBC	428	без змін	< 25

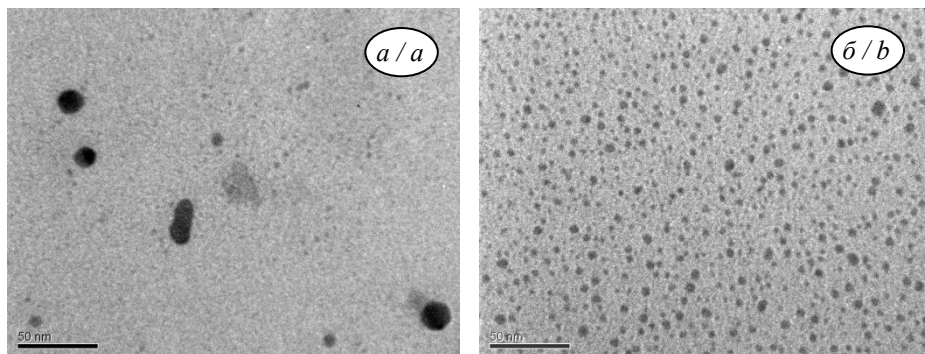


Рис. 1. TEM-зображення наночастинок срібла, електрохімічно одержаних з розчинів $4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ NaPa (а) і RL (б). $U = 6 \text{ В}$, $t = 50^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ хв}$

Fig. 1. TEM images of silver nanoparticles electrochemically synthesized from solutions $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NaPa (a) and RL (b). $U = 6 \text{ V}$, $t = 50^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ min}$

за розмірами, тоді як за стабілізації RL – тенденція до рівномірності (рис. 1). Проте, таку різницю у розмірах не можна вважати головною причиною відмінності у спектрах поглинання та значеннях максимумів (таблиця). Вірогідно, певний вплив має будова молекули стабілізатора. Будова полімерного поліакрилату зумовлює стабілізацію наночастинок з одночасною їх локалізацією, тобто своєрідною агломерацією (рис. 2, а). Стабілізація значно меншими молекулами RL і RBC зумовлює симетричну конфігурацію (рис. 2, б), що дає змогу для рівномірного розподілу частинок у колоїдному розчині та призводить до поглинання світла за менших значень довжин хвиль (рис. 3).

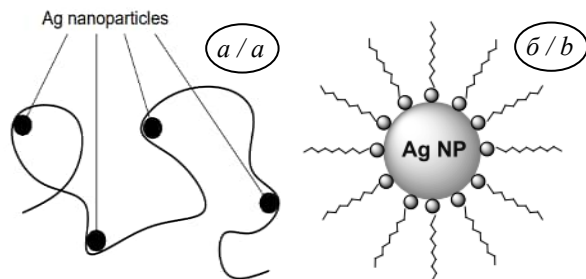


Рис. 2. Схема стабілізації наночастинок срібла аніоном поліакрилату (а) та RL, RBC (б)

Fig. 2. Scheme of stabilization of silver nanoparticles by anion of polyacrylate (a) and RL, RBC (b)

Встановлено, що впродовж електролізу приріст значення максимуму є сталим протягом тривалого часу для RL і RBC (рис. 3, а), що свідчить про стабільність процесів анодного розчинення срібла, відновлення йонів Аргентуму та формування стабілізованих нанокластерів і наночастинок. Значення максимумів у розчинах NaPa (рис. 3, б) зсуваються у довгохвильову область, що можна пояснити агломерацією, як зазначено вище. Такий зсув спостерігається також за тривалого зберігання колоїдних розчинів з NaPa, тоді як дл RL і RBC таке не характерно.

Показано, що з підвищенням концентрації стабілізатора (NaPa, RL і RBC) швидкість процесу формування колоїдних розчинів наночастинок срібла суттєво зростає, що зумовлено, насамперед, збільшенням швидкості розчинення анодів.

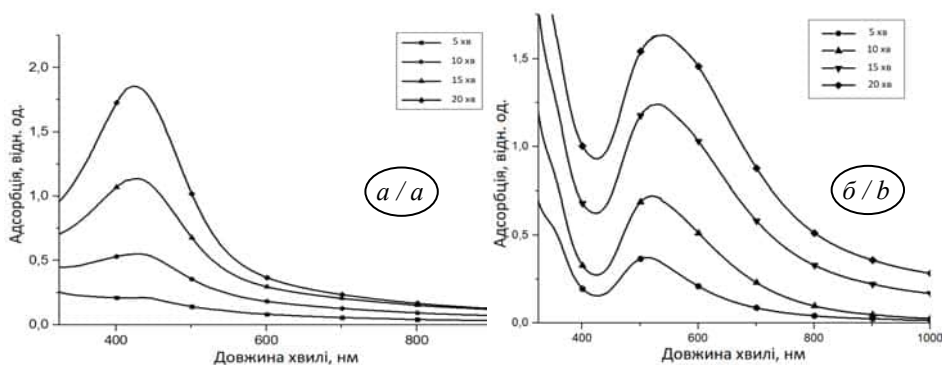


Рис. 3. УФ-В спектри розчинів RL (а) і NaPa (b) впродовж електролізу

Fig. 3. UV-Vis spectra of RL (a) and NaPa (b) solutions during electrolysis

1. Kumar N. I., Kumar R. S., Kumar R. et al. Green Synthesis of Silver Nanoparticles and its Applications – A Review // *J. Nanotechn.Appl.* – 2017. – Vol. 19, Is. 3. – P. 1–22.
2. Jha P., Saraf A., Rath D., et al. Green Synthesis and Antimicrobial Property of Gold Nanoparticles: A Review // *World J. Pharmaceut. Med. Res.* – 2017. – Vol. 3. – P. 431–435.
3. Zhang Z., Shen W., Xue J. et al. Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018. – Vol. 13, Is. 1. – art. id. 54, 18 pp.
4. Rodríguez-Sanchez L., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 9683–9688.
5. Nagaraju D.H., Lakshminarayanan V. Electrochemical Synthesis of Thiol-Monolayer-Protected Clusters of Gold // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 13855–13857.
6. Kłosowska-Chomiczewska I. E., Mędrzycka, K., Hallmann E. et al. Rhamnolipid CMC prediction // *J. Coll. Interface Sci.* – 2017. – Vol. 488. – P. 10–19.

Orest Kuntiy¹, Andriy Kutsya², Elena Karpenko², Artur Mazur¹

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF "SOLUTIONS" OF SILVER NANOPARTICLES, STABILIZED WITH SYNTHETIC AND NATURAL SURFACTURED ORGANIC SUBSTANCES

¹Lviv Polytechnic National University, Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Sv. Yura Sq., 9, 79012 Lviv, Ukraine, e-mail: kuntiy@ukr.net

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Naukova Str., 3A, 79060 Lviv, Ukraine

The method of electrochemical synthesis of colloidal solutions is proposed for using soluble anodes and reverse current. It has been established, a polymeric stabilizer (polyacrylate) causes higher values of maximum in absorption spectra in comparison with monomeric molecules (rhamnolipids) and provides an explanation for this. It is shown that the size of silver particles does not exceed 30 nm, and most of them is up to 5 ... 15 nm. As the stabilizer concentration increases, the speed of the synthesis of solutions of silver nanoparticles increases, which is due to the acceleration of dissolution of the anodes. The speed of synthesis of solutions of silver nanoparticles increases with the concentration of the stabilizer, which is due to the acceleration of dissolution of the anodes.

Key words: electrolysis, silver nanoparticles, colloid solutions, polyacrylate, rhamnolipid.

УДК 621.35

**Артур МАЗУР¹, Галина ЗОЗУЛЯ¹, Андрій КИЦЯ², Марія МАНДИЧ¹,
Юлія ЛЕСЬКІВ¹, Альона БОНДАРЕНКО¹**

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАНИХ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА СТАБІЛІЗОВАНИХ ПОЛІАКРИЛАТОМ

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімії і технології неорганічних речовин, пл. Святого Юра, 9, 79012 Львів, Україна, e-mail: iceberg477@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3А, 79060 Львів, Україна

В останнє десятиріччя особлива увага приділяється “зеленим” синтезам колоїдних розчинів наночастинок срібла (AgNPs), які базуються на використанні нетоксичних відновників і стабілізаторів [1]. Один із його перспективних напрямів – електроліз [2-4]. Зважаючи на малу кількість робіт з такого методу, на сьогодні практично нема експериментальної бази для створення теоретичних основ впливу умов електролізу на геометрію наночастинок. Тому, метою роботи було дослідження залежності розмірів наночастинок срібла та швидкості їх формування за використання розчинних анодів за реверсного струму в розчинах поверхнево активної речовини (ПАР) натрію поліакрилату (NaPA). Останній широко використовують як ефективний полімерний стабілізатор у хімічному синтезі AgNPs [5], тоді як в електрохімічному – його ефективність не вивчали.

Електрохімічний синтез проводили за $U = \text{const} = 6 \text{ В}$, тривалості реверсу 1 с, концентрації NaPA ($M = 2000$) від 1 до 40 г·л⁻¹ в діапазоні температур 30...60°C.

За зазначених умов утворюються розчини, які мають назву “синього срібла” [5]. Показано, що впродовж електролізу спостерігається тенденція до незначного зсуву максимуму поглинання (502 нм) в довгохвильову область (рис. 1, а). Це

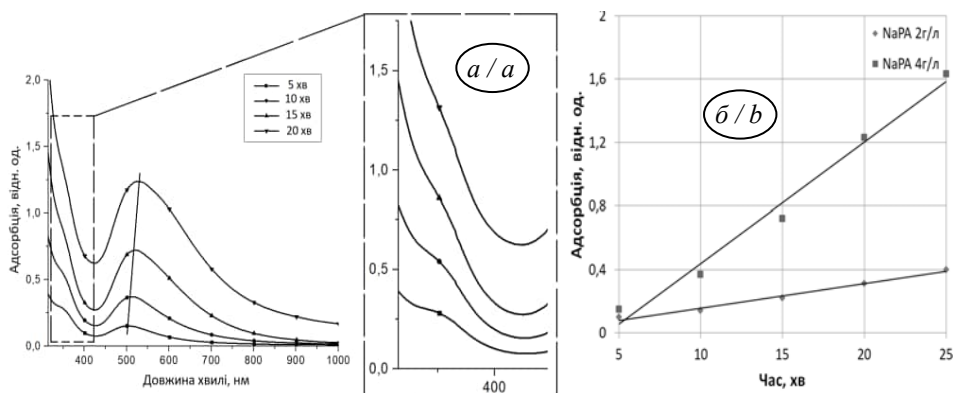


Рис. 1. УФ-В спектри розчинів NaPA впродовж електролізу (а) та швидкість формування наночастинок срібла в часі залежно від концентрації стабілізатора (б)

Fig. 1. UV-Vis spectra of NaPA solutions during electrolysis (a) and the rate of formation of silver nanoparticles in time, depending on the concentration of the stabilizer (b)

можна пояснити формуванням нанокластерів Ag_n^+ чи Ag_m (плече за 340–360 нм), які з часом відновлюються (катіонні кластери) та агломеруються у наночастинки.

Встановлено, що приріст оптичної густини максимуму поглинання за 505...530 нм практично лінійний у часі (рис. 1, б), що тотожно лінійному збільшенню вмісту наночастинок у розчині. Це вказує на стабільність таких послідовних стадій загального процесу формування стабілізованих наночастинок срібла: 1) анодне розчинення з утворенням комплексів йону Аргентуму з аніоном поліакрилату; 2) відновлення Ag^+ до $\text{Ag}_{\text{атом}}$; 3) утворення нанокластерів Ag_m з $\text{Ag}_{\text{атом}}$; 4) агломерація нанокластерів Ag_m у стабілізовані наночастинки AgNPs . Притім суттєвий вплив на швидкість одержання наночастинок має концентрація NaPa (рис. 1, б). Так, з підвищенням концентрації NaPa вдвічі швидкість формування наночастинок зростає в три-чотири рази. Це можна пояснити такими чинниками: зростанням провідності розчину; прискоренням анодного розчинення срібла; запобіганням зворотного до процесу відновлення – анодного розчинення адатомів Аргентуму та адсорбованих на поверхні електрода нанокластерів у період зворотного струму.

Попередні результати досліджень дають підстави вважати, що електрохімічно утворені AgNPs в розчинах NaPa є сферичними (рис. 2). Переважна більшість має діаметр менше 10 нм. Наявні також частинки з діаметром 20...30 нм, проте їх частка невелика. Кореляції між максимумами спектрів поглинання та розмірами наночастинок, їх розподіл не спостерігається. Це, можливо, зумовлено особливістю аніонного стабілізатора Pa^- , який спричиняє “локалізацію” AgNPs у ланках полімерного ланцюга. Останнім також пояснюється стабільність одержаних розчинів протягом тривалого зберігання.

У досліджуваному діапазоні температур не спостерігається чіткої закономірності впливу цього чинника на процес електрохімічного одержання AgNPs та на їх геометрію. Так, з підвищенням температури від 30 до 40°C швидкість процесу стрімко зростає, тоді як за 50 і 60°C вона практично однакова (рис. 3). Це, вірогідно, зумовлено різним впливом температурного фактора на окремі стадії формування розчинів стабілізованих наночастинок.

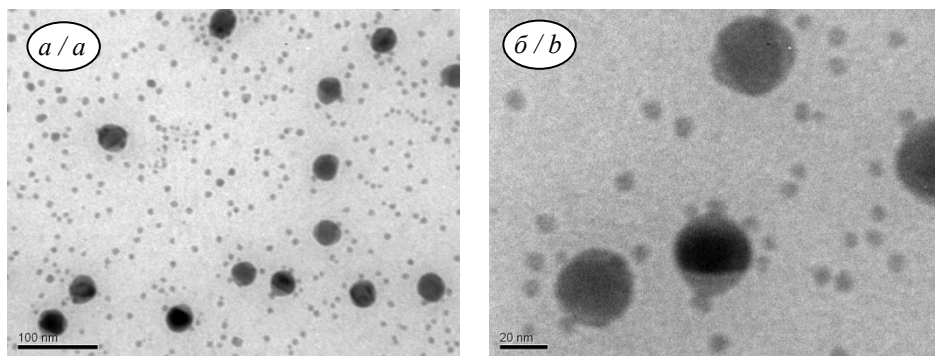


Рис. 2. TEM зображення наночастинок срібла, електрохімічно одержаних з розчинів $4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaPa}$. $U = 6 \text{ В}$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ хв}$

Fig. 2. TEM images of silver nanoparticles electrochemically synthesized from solutions $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaPa}$. $U = 6 \text{ V}$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ min}$

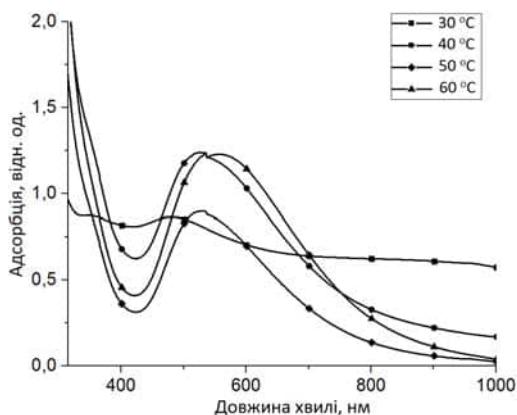


Рис. 3. УФ-В спектри розчинів NaPa ($4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) після електролізу впродовж 20 хв в інтервалі температур 30...60°C

Fig. 3. UV-Vis spectra of NaPa ($4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) solutions after electrolysis during 20 min in the temperature range 30.. 60°C

Отже, під час електролізу з розчинними анодами за реверсного струму в розчинах NaPa формуються сферичні наночастинки розміром до 30 нм.

1. Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B. *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review // Green Sustain. Chem. – 2016. – Vol. 6, Is. 1. – P. 34–56.
2. Blandón L., Vázquez M.V., Benjumea D.M. *et al.* Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles and their Potential Use as Antimicrobial Agent: a Case Study on Escherichia Coli // Portugal. Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 30. – P. 135–144.
3. Dobre N., Petică A., Buda M. *et al.* Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in aqueous electrolytes // U.P.B. Sci. Bull. – 2014. – Vol. 76. – P. 127–136.
4. Haider M.J., Mahdi M.S. Synthesis of Silver Nanoparticles by Electrochemical Method // Tech. J. – 2015. – Vol. 33, Part (B), Is. 7. – 2015. – P. 1361–1373.
5. Лопатина Л.И., Сергеев В.Г. Влияние молекулярной массы и строения полиакриловой кислоты на образование “синего серебра” // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2010. – Т. 51., № 5 – С. 398–401.

Artur Mazur¹, Galyna Zozula¹, Andriy Kytsya², Mariya Mandych¹, Yuliya Leskiv¹, Elena Bondarenko¹

ELECTROCHEMICAL OBTAINING OF COLLOID SOLUTIONS OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY POLYACRYLATE

¹Lviv Polytechnic National University, Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Sv. Yura Sq., 9, 79012 Lviv, Ukraine, e-mail: iceberg477@gmail.com

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Naukova Str., 3A, 79060 Lviv, Ukraine

The dependence of the size of silver nanoparticles and the speed of their formation by use soluble anodes is studied. It was established that the adsorption increment of the absorption maximum at 505-530 nm is practically linear in time, which is identical to the linear increase of concentration of nanoparticles in the solution. It is shown that most of the silver nanoparticles obtained have a diameter of less than 10 nm.

Key words: electrochemistry, silver nanoparticles, colloid solutions, polyacrylate

УДК 621.35/546.59

Галина ЗОЗУЛЯ

**МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ І НАПІВПРОВІДНИКІВ
НАНОСТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЗАМІЩЕННЯ***Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімії і технології
неорганічних речовин, пл. Святого Юра, 9, 79012 Львів, Україна, e-mail: gzozula@ukr.net*

Серед сучасних методів модифікації поверхні наноструктурами гальванічне заміщення розглядають як один із ефективних в аспекті одержання нових матеріалів і нанесення металевих плівок або підшару під гальванічні покриття. Як поверхню (підкладку-відновник) використовують метали з від'ємними значеннями стандартних електродних потенціалів – магній, алюміній, нікель, кобальт [1–3], додатними – мідь, срібло [4, 5], а також напівпровідники – кремній, германій [6]. За електрохімічним механізмом на такій поверхні формується осад металу з додатнішим стандартним потенціалом (Cu, Ag, Au, Pd, Pt) за рахунок “генерованих” електронів на мікроанодах. Проте швидкість таких реакцій і відповідно модифікація поверхні є багатофакторним процесом і залежать від ряду чинників. Це ускладнює кероване формування осаду, зокрема геометрії структурних його частинок. Тому актуальним є вивчення залежностей морфології осаджуваного металу на поверхню напівпровідникової та металевої підкладки від основних факторів процесу гальванічного заміщення.

Метою роботи було дослідження впливу природи підкладки, складу розчину, тривалості процесу на модифікацію поверхні алюмінію та кремнію наноструктурованими осадами міді, срібла, золота та нікелю.

Особливістю відновлення металів на алюмінієвій та кремнієвій підкладках є наявність щільної оксидної плівки, що ускладнює рівномірний розподіл і щільність мікроелектродних ділянок. Тому, гальванічне заміщення на поверхні алюмінію та кремнію доцільно здійснювати у присутності флюорид-іонів.

Встановлено, що головною умовою формування наноструктурованого осаду аналогічно з електролізом є висока катодна поляризація. Це показано на прикладі використання комплексів відновлювальних металів ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) та середовища органічних апротонних розчинників (DMSO та DMF).

У досліджуваних розчинах за низьких концентрацій комплексів на поверхні алюмінію формуються осади з рівномірним розподілом субмікронних і нанорозмірних частинок металів (рис. 1) та доброю адгезією. У розчині аміакатного комплексу ($K_n = 6,25 \cdot 10^{-8}$) формується дендритний осад (рис. 1, а), тоді як у тіокарбамідному ($K_n = 5 \cdot 10^{-12}$) за аналогічних умов – осад із сферичних нанорозмірних частинок (рис. 1, б).

За відновлення металів на поверхні кремнію із комплексних іонів – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($K_n = 8 \cdot 10^{-22}$) та $[\text{AuCl}_4]^-$ ($K_n = 1 \cdot 10^{-19}$), висока стійкість яких спричиняє значну катодну поляризацію, спостерігається тенденція до утворення наночастинок до 100 нм з відносно невеликим діапазоном їх розмірів. Для срібла характерно формування дискретних частинок (рис. 2, а), для золота – наноструктурованих поруватих плівок (рис. 2, б).

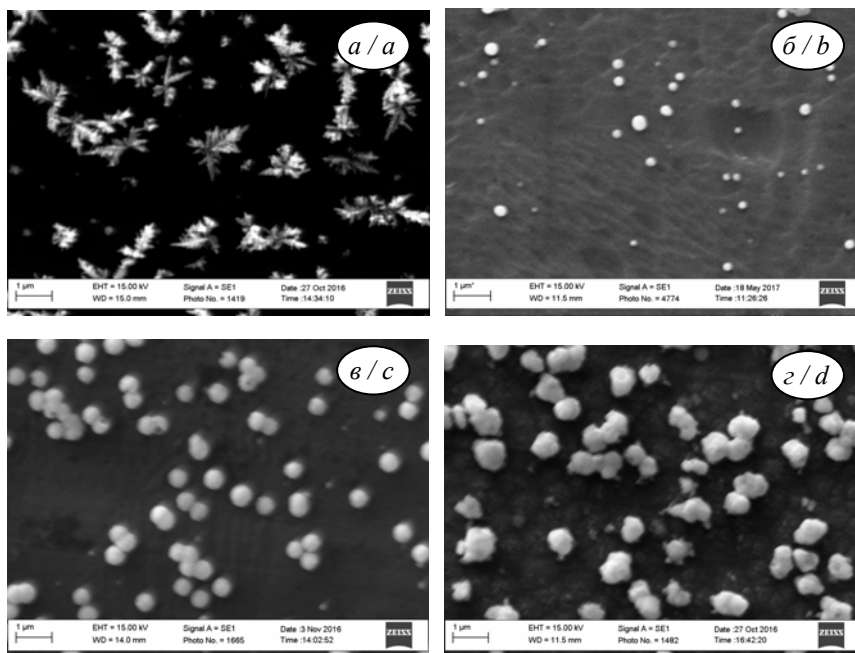


Рис. 1. SEM зображення поверхні алюмінію зі сріблом (а, б), нікелем (в) та міддю (г) осадженими гальванічним заміщенням із розчинів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (а), $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ (б), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (в), $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (г)

Fig. 1. SEM images of the surface of with silver (a, b), nickel (c) and copper (d) sediments by galvanic replacement in solution $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (a), $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ (b), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (c), $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (d)

Отже, зі збільшенням стійкості комплексів, що тотожно зміщенню стандартного електродного потенціалу у від'ємніші значення, спостерігається тенденція до зменшення розмірів частинок металу, що сприяє модифікації поверхні алюмінію та кремнію наноструктурованими осадами.

Показано, що тривалість гальванічного заміщення впливає на щільність заповнення поверхні підкладки. Тому вона є фактором формування осаду з дискретних частинок чи плівкового з доброю адгезією до підкладки. Зі зменшенням концентрації комплексу в розчині, підвищенням їх стійкості та зменшенням тривалості процесу спостерігається тенденція до зменшення розміру частинок відновлюваного металу до 100...70 нм.

Встановлено, що в середовищі органічних апротонних розчинників гальванічне заміщення проходить без побічних процесів. Це сприяє формуванню наночастинок однорідних за розмірами та рівномірності їх розподілу на поверхні (рис. 2).

Окрім того, високодонорні властивості таких розчинників зумовлюють утворення поверхневих комплексів на зародках відновлених металів, що також позитивно впливає на наноструктурність осаду.

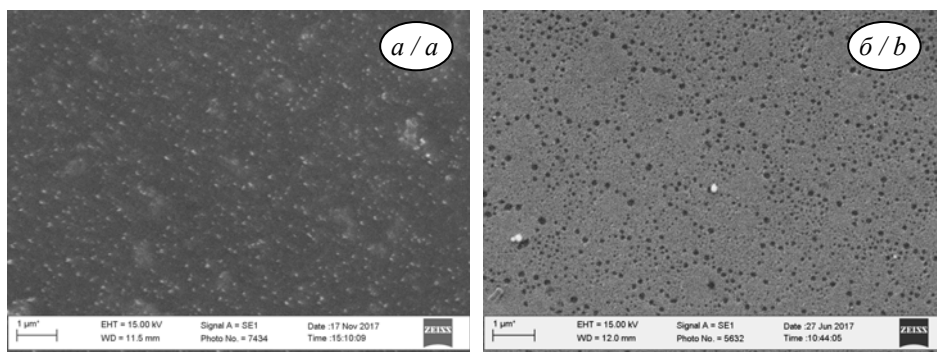


Рис. 2. SEM-зображення поверхні кремнію з осадженими сріблом (а), золотом (б) гальванічним заміщенням з 0,1М $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ у DMF (а) та 0,004М $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ у DMSO (б)
Fig. 2. SEM images silica surface with sediments silver (a), gold (b) by galvanic replasment with 0,1M $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ in DMF (a) and 0,004M $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ in DMSO (b)

1. *Dobrovets'ka O. Ya., Kuntiy O. I., Zozulya G. I., Saldan I. V., Reshetnyak O. V.* Galvanic Deposition of Gold and Palladium on Magnesium by the method of Substitution // *Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 51. – P. 418–423.
2. *Кунтий О., Зозуля Г., Корній С.* Осадження міді на алюмінієву поверхню методом гальванічного заміщення // *Фіз-хімічна механіка матеріалів.* – 2016. – №11. – С. 139–142.
3. *Kang R., Liang J., Qiao Z., Peng Z.* Growth Kinetics of Copper Replacement Deposition on Al and Al-Si from a Deep Eutectic Solvent // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol. 162. – P. D515–D519.
4. *Brevnov D.A., Olson T.S., López G.P., Atanassov P.* Electroless Deposition of Silver by Galvanic Displacement on Aluminum Alloyed with Copper // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 17531–17536.
5. *Ott A., Bhargava S.K., O'Mullane A.P.* A study of the galvanic replacement reaction at surfaces and the role of lateral charge propagation // *Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 606. – P. L5–L9.
6. *Scudiero L., Fasasi A., Griffiths P.R.* Characterization of a controlled electroless deposition of copper thin film on germanium and silicon surfaces // *Appl. Surface Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 4422–4427.

Halyna Zozulia

MODIFICATION OF SURFACE OF METALS AND SEMICONDUCTORS BY NANOSTRUCTURES BY METHOD OF GALVANIC REPLACEMENT

Lviv Polytechnic National University, Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Sv. Yura Sq., 9, 79012 Lviv, Ukraine, e-mail: gzozula@ukr.net

The results of the investigation of galvanic replacement of metals on the surface of aluminum and silicon in solutions of complexes and the environment of organic aprotic solvents DMSO and DMF are presented. It is shown that the main factors influencing the sediment morphology and the geometry of metal particles are the concentration and stability of complex ions and the duration of galvanic replacement. It was established that with decreasing concentration of the complex in the solution, increasing their stability and reducing the duration of the process there is a tendency to reduce the size of the particles of the reducing metal to ~100 nm.

Key words: galvanic replacement, aluminum, silicon, metal complexes, DMF, DMSO

УДК 544.6

Марія ЛОПАЧАК, Лідія БОЙЧИШИН**КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ ЛЕГОВАНИХ Cr I Fe В 0,3% РОЗЧИНІ НАТРІЙ ХЛОРИДУ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

Аморфні металеві сплави (АМС) – це матеріали спеціального призначення, які характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями. Більшість легованих аморфних сплавів мають високу корозійну стійкість, що перевищує на декілька порядків стійкість нержавіючих сталей. Аморфні стрічкові сплави на основі кобальту використовуються в серійних виробництвах телевізійної техніки, приладобудуванні. Останні розробки стосуються проблеми створення АМС з підвищеною каталітичною активністю, зокрема, в процесах доокиснення шкідливих промислових викидів. Однак властивості сплавів та можливості їх практичного застосування визначаються, в першу чергу, структурою та елементним складом. Так, АМС на основі феруму та кобальту з близькою до нуля магнітострикцією, високою початковою магнітною проникністю і надзвичайно низьким рівнем її втрат, є конструкційними матеріалами для виробів електронної та електротехніки. Виготовлення пристроїв електронно-променевої техніки з магнітної стрічки дозволяє збільшити їх ефективність з одночасним зменшенням розміру та маси.

Розширення сфер використання АМС зумовлює необхідність оцінки впливу складу агресивного середовища на зміну їх корозійної стійкості. Комплексне вивчення хімічної активності аморфних сплавів типу Co-Si-B з різними додатками визначає доцільність їх експлуатації в різних областях техніки і є актуальною як науковою, так і прикладною проблемою.

Досліджено корозійні властивості найбільш розповсюджених аморфних сплавів на базі кобальту наступного складу (ат. %): $Co_{72}Si_{18}B_{10}$, $Co_{69}Cr_3Si_{18}B_{10}$, $Co_{75,5}Fe_{4,6}Si_6B_{16,7}$, $Co_{65,5}Fe_{3,5}Cr_3Si_{18}B_{10}$. Корозія зразків АМС досліджувалась електрохімічно у 0,3% водному розчині NaCl відносно насиченого хлоридсрібного електроду. Для дослідження були вибрані аморфні сплави у вигляді стрічки товщиною 40 мкм, шириною 20 мм з площею контактуючої поверхні 0,15 см², допоміжний електрод – платиновий. Поляризація електроду відбувалася в межах $-1,5...+1,0$ В, при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Як відомо, легування металевих сплавів перехідними металами приводить до суттєвого підвищення їх корозійної тривкості в агресивних середовищах. Як видно із результатів наведених в таблиці, легування АМС лише одним перехідним металом, зокрема, Cr або Fe не приводить до підвищення корозійної тривкості. Потенціал корозії ($E_{кор}$) усіх АМС після 100-секундної поляризації електродів є незмінним та становить $-0,58$ В. Внаслідок довготривалої поляризації (500 с) значення $E_{кор}$ електродів $Co_{69}Cr_3Si_{18}B_{10}$ та $Co_{75,5}Fe_{4,6}Si_6B_{16,7}$ зсувається в катодний бік порівняно з $Co_{72}Si_{18}B_{10}$ та становлять $-(0,64...0,68)$ В. Особливу увагу привертають струми корозії ($I_{кор}$) при стосекундній поляризації електроду, значення, яких зростають (таблиця) у 30 та 40 разів для сплавів $Co_{75,5}Fe_{4,6}Si_6B_{16,7}$ та $Co_{69}Cr_3Si_{18}B_{10}$, від-

Таблиця. Корозійні характеристики АМС в 0,3 % водному розчині NaCl

Table. Corrosion characteristics of AMA in 0,3 % solution NaCl

Час, с	Co ₇₂ Si ₁₈ B ₁₀		Co ₆₉ Cr ₃ Si ₁₈ B ₁₀		Co _{75,5} Fe _{4,6} Si ₆ B _{16,7}		Co _{65,5} Fe _{3,5} Cr ₃ Si ₁₈ B ₁₀	
	E _{кор} , В	I _{кор} · 10 ⁶ А/см ²	E _{кор} , В	I _{кор} · 10 ⁶ А/см ²	E _{кор} , В	I _{кор} · 10 ⁶ А/см ²	E _{кор} , В	I _{кор} · 10 ⁶ А/см ²
100	-0,58	0,28	-0,58	10,89	-0,58	8,10	-0,589	0,02
200	-0,561	0,18	-0,66	22,09	-0,79	11,08	-0,584	0,06
300	-0,574	0,15	-0,64	18,93	-0,68	26,78	-0,577	0,05
400	-0,579	0,15	-0,64	14,63	-0,67	14,43	-0,590	0,04
500	-0,594	0,19	-0,64	17,79	-0,68	32,91	-0,587	0,02

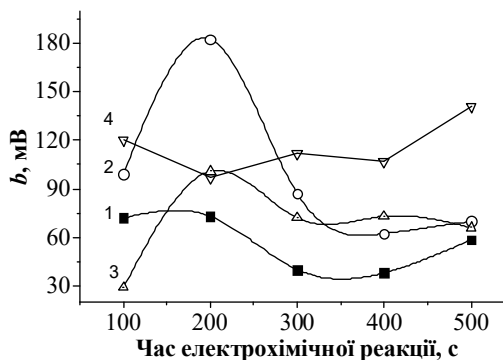


Рис. Залежність швидкості окиснення АМС від часу електрохімічної реакції в 0,3 % розчині NaCl

Fig. Dependence of the oxidation rate of AMA from the time of the electrochemical reaction in an aqueous 0.3% solution of NaCl

1 – Co₇₂Si₁₈B₁₀, 2 – Co₆₉Cr₃Si₁₈B₁₀,
3 – Co_{75,5}Fe_{4,6}Si₆B_{16,7},
4 – Co_{65,5}Fe_{3,5}Cr₃Si₁₈B₁₀

повідно. Однак, сумісна присутність Cr та Fe приводить до зниження струмів корозії у 14 разів. Слід зауважити, що поляризація електродів в межах $-1,5 \dots +1,0$ В в часовому діапазоні 500 с приводить до росту значень струмів корозії електродів із сплавів легованих Cr або Fe, за відсутності легируючих металів значення $I_{\text{кор}}$ зменшуються, а при наявності одночасно обох – залишаються незмінними. На рисунку наведено залежність коефіцієнта b рівняння Тафеля від часу електрохімічної реакції. Видно, що легування обома перехідними металами приводить до підвищення та стабілізації швидкості окиснення АМС.

Отже, аморфні сплави системи Co-Si-B-Me володіють високою корозійною тривкістю в 0,3 % розчині NaCl. Проте введення Cr або Fe як легируючих добавок може суттєво змінити величини струмів корозії таких АМС.

Mariya Lopachak, Lidiya Boichyshyn

CORROSION PROPERTIES OF COBALT-BASED AMORPHOUS ALLOYS DOPED BY Cr AND Fe IN THE 0.3% SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: lboichyshyn@yahoo.com

Amorphous alloys of Co-Si-B-Me system have high corrosion resistance in 0.3% solution of NaCl. Doped of AMA with only one metal, Cr or Fe, leads to an increase in the values of corrosion currents at 30–40 times, and the co-presence of Cr and Fe results in a decreasing of corrosion currents at 14 times compared to the Co₇₂Si₁₈B₁₀ alloy. Doping with both transition metals leads to an increase and stabilization of the oxidation rate of AMA.

Key words: cobalt-based amorphous metallic alloys, corrosion resistance, NaCl solution

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		Бурков А.	285, 323	Губський С.	20
Авдієнко Т.	9	Буряк О.	371	Гупа Л.	118
Аврамут К.	197			Гусейнов А.	139
Аксіментьєва О.	35,	В			
	112, 182	В'юник І.	147	Д	
Ананченко Б.	285, 323	Ведь М.	48, 243,	Давиденко Н.	141
Андрусик В.	394		254, 263, 282	Давиденко О.	276
Андрущенко О.	341	Веліченко О.	81, 121	Данилов М.	288
Атапін О.	42	Вербовицький Ю.	329	Данилов Ф.	54, 133
Ахмад М.	285	Верещагін О.	130	Даниляк М.	394
		Вишневська Ю.	69	Дацко Б.	17
Б		Влад Х.	84	Деабате С.	285
Баб'юк Д.	93, 144	Водолажченко С.	267	Дев'яткін С.	29, 209
Бабенков Є.	223	Волобуєв М.	156, 243	Демченко П.	118
Базиляк Л.	106	Волошин Я.	124	Демчук Д.	206
Байрачний Б.	306, 353	Воробець В.	291	Дерібо С.	317
Байрачний В.	356			Дєдов О.	124
Банніков Л.	326	Г		Джелалі В.	23
Барсуков В.	153, 206	Габ А.	309, 374	Дзязько Ю.	194, 214
Баскевич О.	323	Гаврюкова Є.	171	Дмитрикова Л.	32
Бевзюк К.	211	Галагуз В.	335, 338	Добровецька О.	78
Бентіньє Ж.-Л.	285	Галак О.	243	Дожджаник В.	177
Беспалюк А.	109	Галечко Г.	182	Долинський Г.	63
Белая І.	124	Галій О.	115	Дубенська Л.	66, 87,
Білосорочка Е.	182	Ганзюк А.	251		104, 136, 344
Білоус А.	191, 206	Ганич Д.	270	Думанчук Н.	396
Білоус Т.	257	Генкіна О.	338	Дутка В.	182
Блажеевський М.	20, 104	Герман Н.	177	Дядюн В.	220
Боброва Л.	260	Герус А.	263		
Богданов Д.	350	Герцик О.	391	Є	
Бойко О.	104	Гічан О.	75	Єзерська О.	84, 391
Бойчишин Л.	185,	Глоба Н.	223, 273, 385	Єрмоленко І.	254
	394, 411	Глушак Т.	338		
Болдирєв Є.	380	Головей С.	12	Ж	
Бондаренко А.	405	Голубцов Д.	260	Желавська Ю.	353
Борець А.	4	Гомозов В.	267		
Бофанова М.	263	Гон-Ескар М.	374	З	
Бражник І.	69	Горбенко Ю.	112	Завалій І.	329
Бугаєнко М.	124	Горобець М.	57	Заверач Є.	279
Букет О.	270	Горохівський А.	282	Загорулько С.	32
Буклів Р.	246	Грайворонська К.	115	Запорожець О.	249
Булавін В.	147	Грицай Л.	226	Зінченко В.	38

Зозуля Г.	405, 408	Кравченко О.	294	Мідянко Х.	106
Зюбанова С.	48	Кравчук Д.	388	Міщенко В.	162
		Кропельницька Ю.	203	Молотовська Л.	320
I		Крупеннікова О.	63	Мороз М.	118
Івашків В.	12, 17	Кублановський В.	223	Мотовиліна Я.	93, 144
		Кузнецова Т.	1, 101		
K		Куксенко С.	297	H	
Каздобін К.	51, 109	Кулешов С.	60, 90	Ненастіна Т.	48
Калимон Я.	246	Кунтий О.	78, 402	Нестеренко С.	326
Калін Д.	106	Куриць Я.	300, 303	Нефедов В.	42
Калініченко В.	124	Куций А.	127	Нечипорук В.	162
Калугін В.	368			Ниркова Л.	26
Калугін О.	159,	L		Ничипорук Г.	15
	171, 180	Лавриненко О.	63	Нікітенко В.	223
Камарчук Г.	263	Ларін В.	6, 365	Ніколенко М.	9, 285, 323
Карабцова В.	159	Ледовських В.	276	Новоселова І.	60, 90
Каракуркчі Г.	243, 282	Лема А.	394, 396		
Карпенко С.	291, 402	Леськів Ю.	405	O	
Кирилів Я.	150	Лещенко С.	317	Обловатна С.	291
Кириллов С.	57, 200,	Ліндберг Д.	118	Овчаренко О.	156
	240, 273, 385	Ліннік О.	291	Одосій Л.	203
Кириченко А.	171	Локтєв О.	124	Ожіївська Г.	165
Киця А.	402, 405	Лопачак М.	411	Оленич І.	112
Кітик А.	350	Лук'яненко Т.	81, 121	Омельчук А.	75, 99,
Кобаса І.	203	Лут О.	35		101, 226, 347
Кобилянська С.	206	Лучник Г.	311	Опалева Н.	368
Коваленко В.	285, 323	Лютій П.	329	Оприск В.	329
Коваленко К.	323	Ляшок Л.	267, 332	Османова М.	332
Ковалик А.	4			Остапович Б.	165
Ковалишин Я.	174	M		Ощиповська Н.	182
Ковальський Я.	182	Мазур А.	402, 405		
Ковбуз М.	391	Мазур Д.	300, 303	P	
Козаренко О.	220	Майзеліс А.	306	Павленко Т.	347
Козін Л.	127	Макогон В.	130	Пандяк Н.	84
Койчева А.	211	Малишев В.	309, 320, 374	Панкратов Р.	311
Колбасов Г.	288,	Мальований С.	335, 338	Панов Е.	335, 338
	291, 377, 380	Мальцева Т.	214	Пантелеймонов Р.	294
Коломієць Є.	214	Мандич М.	405	Панчишин Т.	217, 229
Колосовський Я.	217	Манзюк М.	9	Парійська О.	300, 359
Колупасв І.	332	Манілевич Ф.	127	Патлун Д.	45
Коновська М.	174	Мануйлов А.	311	Пацай І.	232, 234
Конопельник О.	112	Марущак А.	136	Переверзєва Т.	391
Копаниця Б.	249	Матвєєв В.	314	Перевізнак О.	106, 168
Корній С.	177	Матикін О.	156	Першина К.	51, 294, 362
Костів В.	84	Матрунчик О.	317	Петришин Н.	168
Коток В.	285, 323	Мерцало І.	78, 246	Петришин Р.	72
Кочетова С.	209	Мизенко О.	341	Петровська С.	115
Кошечко В.	220, 303	Михалець А.	112	Пилипенко О.	341

Писаревська С.	66	Серкіз Р.	84	X	
Підручна І.	1	Сидоренко Д.	368	Хенн Ф.	285
Пірський Ю.	63, 217, 229	Сидорко М.	396	Ходикіна М.	109
Плетньов О.	263	Сидоров Д.	96	Хома М.	12, 17
Плотиця С.	66	Сикчін О.	285, 323	Хоменко В.	206, 382
Плотнікова К.	344	Сиса Л.	150	Хрущик Х.	394
Плюта К.	211, 237	Сінкевич І.	356		
Погоренко Ю.	347	Сірош В.	273	Ц	
Полужин І.	234	Скатков Л.	267	Цех О.	279
Польовий Д.	112	Скіп Б.	93, 144	Ціко У.	177, 396
Пономаренко Т.	40	Скнар І.	54		
Поспелов О.	263	Скнар Ю.	54	Ч	
Посудівський О.	220	Скосар В.	371	Чабан М.	194
Потапенко Г.	240	Скриптур І.	75	Чеботарьов О.	211, 237
Потоцька В.	75	Слободянюк І.	288	Чергинець В.	40
Походенко В.	220, 303	Слюзар А.	246	Чернюх І.	106
Правда А.	6	Смик Н.	249	Чорненька Н.	124
Проскуріна В.	48	Смілик В.	288, 377	Чубар Н.	197
Прохоренко М.	118	Смірнова Н.	291	Чучман М.	12
Проценко В.	133, 350	Снігур Д.	211, 237		
Пуд О.	96	Соловійов В.	1, 101	Ш	
Пшеничний Р.	347	Соловійова Н.	101	Шаповалов С.	6, 365
		Солонін Ю.	45,	Шахнін Д.	320
Р			115, 288, 388	Шворц Л.	66, 87
Ребров О.	40	Солтис М.	15, 72	Шевченко О.	35
Реброва Т.	40	Соляник Л.	1	Шепіда М.	399
Решетняк О.	78, 84, 106, 118, 130, 141, 168, 174, 177, 396	Стезєрянський Е.	99	Шматок Ю.	223, 385
Рождественська Л.	194	Стельмах Л.	136	Шмичкова О.	32
Руденко Н.	353	Стеців Ю.	130	Шпирка З.	15
Рудик Ю.	150	Стремецький О.	251	Штендер В.	329
Руднева С.	156, 243	Стронціцька О.	66	Штефан В.	311
Русецький І.	288, 377			Шурко С.	391
Рутковська К.	356	Т		Шустер Д.	320
Рябокінь О.	362	Тананайко О.	4, 139		
Рябчунова А.	159, 171	Тарасенко Ю.	297	Щ	
		Тарасов С.	371	Щербаківа Л.	45, 288, 388
С		Творинська С.	136		
Савчук О.	54	Тесфайе Ф.	118	Ю	
Салдан І.	78, 174	Ткачук М.	162	Юзькова В.	162
Самойленко С.	356	Тульська А.	317	Юрченко О.	40
Самойлов С.	365	Тульський Г.	257, 332		
Сарахман О.	87	Тупчієнко О.	229	Я	
Сахненко М.	48, 156, 243, 254, 263, 282	Тютюнник В.	368	Яремко З.	72
Сачанова Ю.	48			Яцишин М.	84, 130, 177, 396
Сема О.	203	У			
Семенюк Ю.	78	Ускова Н.	309, 374		
Сеньків Н.	391				
		Ф			
		Федоришена О.	60, 90		
		Фоманюк С.	377, 380		

INDEX OF AUTHORS

- A**
- Ahmad M. 285
 Aksimentyeva O. 35, 112, 182
 Ananchenko B. 285, 323
 Andrushhenko O. 341
 Andrusyk V. 394
 Atapin O. 42
 Avdienko T. 9
 Avramut C. 197
- B**
- Babenkov E. 223
 Babyuk D. 93, 144
 Bairachniy B. 306, 353
 Bairachnyi V. 356
 Bannikov L. 326
 Bantignies J.-L. 285
 Barsukov V. 153, 206
 Baskevich O. 323
 Bazylyak L. 106
 Belaya I. 124
 Belous A. 191, 206
 Bespaliuk A. 109
 Bevziuk B. 211
 Bilosorochka E. 182
 Bilous T. 257
 Blazheyevski M. 20, 104
 Bobrova L. 260
 Bofanova M. 263
 Bogdanov D. 350
 Boichyshyn L. 185, 394, 411
 Boldirev E. 380
 Bondarenko E. 405
 Borets A. 4
 Boyko O. 104
 Brazhnyk I. 69
 Bugaenko M. 124
 Buket O. 270
 Bukliv R. 246
 Bulavin V. 147
 Burkov A. 285, 323
 Buryak O. 371
- C**
- Chaban M. 194
 Chebotarev A. 211, 237
 Cherginets V. 40
 Chernukh I. 106
 Chornenka N. 124
 Chubar N. 197
 Chuchman M. 12
- D**
- Danilov F. 54, 133
 Danilov M. 288
 Danyliak M.-O. 394
 Datsko B. 17
 Davydenko N. 141
 Davydenko O. 276
 Deabate S. 285
 Dedov A. 124
 Demchenko P. 118
 Demchuk D. 206
 Deribo S. 317
 Devyatkin S. 29, 209
 Dmitricova L. 32
 Dobrovetska O. 78
 Dolinskyi G. 63
 Dozhdzhanyk V. 177
 Dubenska L. 66, 87, 104, 136, 344
 Dumanchuk N. 396
 Dutka V. 182
 Dyadun V.S. 220
 Dzyazko J. 194
 Dzyazko Y. 214
- F**
- Fedoryshena O. 60, 90
 Fomanyuk S. 377, 380
- G**
- Gab A. 309, 374
 Galaguz V. 335, 338
 Galak O. 243
 Galiy O. 115
 Ganzzyuk A. 251
- Gaune-Escard M. 374
 Gavriukova Ie. 171
 Genkina O. 338
 German N. 177
 Gichan O. 75
 Globa N. 223, 273, 385
 Glushchak T. 338
 Gorobets M. 57
 Graivoronska K. 115
 Gritzay L. 226
 Gubskii S. 20
- H**
- Halechko H. 182
 Hanich D. 270
 Henn F. 285
 Hertsyk O. 391
 Herus A. 263
 Holovei S. 12
 Holubtsov D. 260
 Homozov V. 267
 Horbenko Yu. 112
 Horokhivskiyi A. 282
 Hupa L. 118
 Huseinov A. 139
- I**
- Ivashkiv V. 12, 17
- J**
- Jelali V. 23
- K**
- Kalin D. 106
 Kalinichenko V. 124
 Kalugin O. 159, 171, 180
 Kalugin V. 368
 Kalymon Y. 246
 Kamarchuk G. 263
 Karabtsova V. 159
 Karakurkchi H. 243, 282
 Karpenko E. 402
 Karpenko S. 291
 Kazdobin K. 51, 109

Khodykina M. 109
 Khoma M. 12, 17
 Khomenko V. 206, 382
 Khrushchuk K. 394
 Kirillov S. 57, 200,
 240, 273, 385
 Kityk A. 350
 Kobasa I. 203
 Kobylanska S. 206
 Kochetova S. 209
 Koicheva A. 211
 Kolbasov G. 288,
 291, 377, 380
 Kolomiyets Y. 214
 Kolosovskiy Y. 217
 Kolupaev I. 332
 Konopelnik O. 112
 Konovska M. 174
 Kopanitsa B. 249
 Korniy S. 177
 Koshechko V. 220, 303
 Kostiv V. 84
 Kotok V. 285, 323
 Kovalenko K. 323
 Kovalenko V. 285, 323
 Kovalskyi Ya. 182
 Kovalyk A. 4
 Kovalyshyn Ya. 174
 Kovbuz M. 391
 Kozarenko O.A. 220
 Kozin L. 127
 Kravchenko A. 294
 Kravtchuk D. 388
 Kropelnitska Y. 203
 Krupennikova O. 63
 Kublanovskiy V. 223
 Kuksenko S. 297
 Kuleshov S. 60, 90
 Kuntiy O. 78, 402
 Kurys Y. 300, 303
 Kutsya A. 402, 405
 Kutsya A. 127
 Kuznetsova T. 1, 101
 Kyrychenko A. 171
 Kyryliv Ya. 150

L

Larin V. 6, 365
 Lavrynenko O. 63
 Ledovskiykh V. 276

Lema A. 394, 396
 Leshchenko S. 317
 Leskiv Yu. 405
 Lindberg D. 118
 Linnik O. 291
 Loktev A. 124
 Lopachak M. 411
 Luchnyk H. 311
 Luk'yanenko T. 81, 121
 Lut O. 35
 Lyashok L. 267, 332
 Lyutyy P. 329

M

Maizelis A. 306
 Makogon V. 130
 Malovanyi S. 335, 338
 Maltseva T. 214
 Malyshev V. 309, 320, 374
 Mandych M. 405
 Manilevych F. 127
 Manuilov A. 311
 Manzyuk M. 9
 Marushchak A. 136
 Matikin O. 156
 Matrunchuk O. 317
 Matveev V. 314
 Mazur A. 402, 405
 Mazur D. 300, 303
 Mertsalo I. 78, 246
 Midyanko Kh. 106
 Mishchenchuk V. 162
 Molotovska L. 320
 Moroz M. 118
 Motovylyna Ya. 93, 144
 Mykhalec A. 112
 Myzenko O. 341

N

Nechyporuk V. 162
 Nefedov V. 42
 Nenastina T. 48
 Nesterenko S. 326
 Nikitenko V. 223
 Nikolenko M. 9
 Nikolenko N. 285, 323
 Novoselova I. 60, 90
 Nychyporuk H. 15
 Nyrkova L. 26

O

Oblovatna S. 291
 Odosiy L. 203
 Olenych I. 112
 Omel'chuk A. 75, 99,
 101, 226, 347
 Opaleva N. 368
 Oprysk V. 329
 Oshchapovska N. 182
 Osmanova M. 332
 Ostapovych B. 165
 Ovcharenko O. 156
 Ozhyiv'ska G. 165

P

Panchyshyn T. 217, 229
 Pandyak N. 84
 Pankratov R. 311
 Panov E. 335, 338
 Pantelejmonov R. 294
 Pariiska O. 300, 359
 Patlun D. 45
 Patsay I. 232, 234
 Pavlenko T. 347
 Pereverzeva T. 391
 Pereviznyk O. 106, 168
 Pershina K. 51, 294, 362
 Petrovska S. 115
 Petryshyn N. 168
 Petryshyn R. 72
 Pidruhna I. 1
 Pirskyi Yu. 63, 217, 229
 Pletnev A. 263
 Pliuta K. 211, 237
 Plotnikova K. 344
 Plotycya S. 66
 Pohorenko Y. 347
 Pokhodenko V. 220, 303
 Poliovyi D. 112
 Polyuzhyn I. 234
 Ponomarenko T. 40
 Pospelov A. 263
 Posudievskiy O.Yu. 220
 Potapenko A. 240
 Pototskaya V. 75
 Pravda A. 6
 Prokhorenko M. 118
 Proskurina V. 48
 Protzenko V. 133, 350
 Pshenychniy R. 347

- Pud A. 96
 Pylypenko O. 341
 Pysarevska S. 66
- R**
- Rebrov O. 40
 Rebrova T. 40
 Reshetnyak O. 78, 84,
 106, 118, 130, 141,
 168, 174, 177, 396
 Riabchunova A. 171
 Rjabokin O. 362
 Rozhdstvenska L. 194
 Rudenko N. 353
 Rudneva S. 243
 Rudniva S. 156
 Rudyk Yu. 150
 Rusetsky I. 377
 Rusetskyi I. 288
 Rutkovska K. 356
 Ryabchunova A. 159
- S**
- Sachanova J. 48
 Sakhnenko M. 48, 156,
 243, 254, 263, 282
 Saldan I. 78, 174
 Samoilov E. 365
 Samoilenko S. 356
 Sarakhman O. 87
 Savchuk O. 54
 Schuster J. 320
 Sema O. 203
 Semenyuk Yu. 78
 Sen'kiv N. 391
 Serkiz R. 84
 Shakhnin D. 320
 Shapovalov S. 6, 365
 Shcherbakova L. 45,
 288, 388
 Shepida M. 399
 Shevchenko O. 35
 Shmatok Y. 223, 385
 Shmychkova O. 32
 Shtefan V. 311
 Shtender V. 329
 Shurko S. 391
 Sinkevich I. 356
- Sirosh V. 273
 Skatkov L. 267
 Skip B. 93, 144
 Sknar I. 54
 Sknar Y. 54
 Skosar V. 371
 Skryptun I. 75
 Slobodyanyuk I. 288
 Slyuzar A. 246
 Smilyk V. 288, 377
 Smirnova N. 291
 Smyk N. 249
 Snigur D. 211, 237
 Solianyk L. 1
 Solonin Yu. 45,
 115, 288, 388
 Soloviev V. 1, 101
 Solovieva N. 101
 Soltys M. 15, 72
 Spyrka Z. 15
 Stelmakh L. 136
 Stetsiv Yu. 130
 Stezeryanskii E. 99
 Stremetskyi O. 251
 Strontitska O. 66
 Švorc L. 66, 87
 Sydorenko D. 368
 Sydorko M. 396
 Sydorov D. 96
 Sykchin A. 285, 323
 Sysa L. 150
- T**
- Tananaiko O. 4, 139
 Tarasenko Y. 297
 Tarasov S. 371
 Tesfaye F. 118
 Tkachuk M. 162
 Tsech O. 279
 Tsiko U. 177, 396
 Tulskaia A. 317
 Tul'skii G. 257, 332
 Tupchienko O. 229
 Tvorynska S. 136
 Tyutunik V. 368
- U**
- Uskova N. 310, 374
- V**
- V'yunyuk I. 147
 Ved' M. 48, 243,
 254, 263, 282
 Velichenko O. 81, 121
 Verbovytsky Y. 329
 Vereshchagin O. 130
 Vlad Kh. 84
 Vodolazhchenko S. 267
 Volobuev M. 156, 243
 Voloshin Y. 124
 Vorobets V. 291
 Vyshnevska Y. 69
- Y**
- Yaremko Z. 72
 Yatsyshyn M. 84,
 130, 177, 396
 Yermolenko I. 254
 Yezerska O. 84, 391
 Yurchenko O. 40
 Yuzkova V. 162
- Z**
- Zahorulko S. 32
 Zavaliy I. 329
 Zaverach Y. 279
 Zhaporozhets O. 249
 Zhelavska Y. 353
 Zinchenko V. 38
 Zozula G. 405, 408
 Zyubanova S. 48

Наукове видання

**VIII Український з'їзд з електрохімії та
VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих
учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»,
присвячені 100-річчю Національної академії наук України
(Львів, 4–7 червня 2018 року):
Збірник наукових праць**

Частина 2

Підписано до друку 11.05.2018 р.
Формат 70×100 $\frac{1}{16}$. Папір офсетний №1.
Умовн. друк. арк. 18,85. Обл.-вид. арк. 14,12.
Тираж 120. Замовлення 05-01/18

Львівський національний університет імені Івана Франка,
Хімічний факультет
79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
Національної академії наук України
03142 Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34

Видруковано в Дослідно-видавничому центрі
Наукового товариства ім. Шевченка
79008 Львів, вул. Винниченка, 26