

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 1



**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 1

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. 1 / А. О. Омельчук, Р. Є. Гладішевський, О. В. Решетняк (ред.). – Львів: Дослідно-видавничий центр Наукового товариства ім. Шевченка, 2018. – 188 + *xi* с.

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 першої частини збірника увійшли результати досліджень, які доповідалися на секції «Фундаментальні проблеми електрохімії та електрохімічна кінетика». Статті відображають досягнення вчених-електрохіміків України за останні роки в царині фундаментальних досліджень. Вони присвячені питанням електрохімічної термодинаміки, теорії провідності розчинів та розплавів електролітів, кінетики та механізмів електрохімічних процесів, фотоелектрохімії, створенню наукових основ сучасних електрохімічних методів аналізу, технологій електрохімічних виробництв 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

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ

VIII Українського з'їзду з електрохімії та VI Науково-практичного семінару студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячених 100-річчю Національної академії наук України

Співголови:

Омельчук А. О. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Гладишевський Р. Є.** – Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів; **Решетняк О. В.** – Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів.

Члени комітету:

Аксiментьєва О. І. – Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів; **Андрійко О. О.** – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", м. Київ; **Байрачний Б. І.** – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків; **Барсуков В. З.** – Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ; **Берсірова О. Л.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Білоус А. Г.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Варгалюк В. Ф.** – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро; **Ведь М. В.** – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків; **Веліченко О. Б.** – Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро; **Галюс З.** – Варшавський університет, м. Варшава, Польща; **Данилов Ф. Й.** – Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро; **Дзензерський В. О.** – Інститут транспортних систем і технологій Національної академії наук України "Трансмаг", м. Дніпро; **Дікусар А. І.** – Інститут прикладної фізики Академії наук Молдови, м. Кишинів, Молдова; **Єдловські П.** – Університет Кароля Естерхазі, м. Егер, Угорщина; **Зінченко В. Ф.** – Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського Національної академії наук України, м. Одеса; **Ідріссі А.** – Університет м. Лілль 1, Франція; **Каздобін К. О.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Калугін О. М.** – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків; **Кириллов С. О.** – Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук України, м. Київ; **Колбасов Г. Я.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Кошель М. Д.** – Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро; **Кошечко В. Г.** – Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної академії наук України, м. Київ; **Кублановський В. С.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Ларін В. І.** – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків; **Лінючова О. В.** – Національний технічний університет України "Київський

політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", м. Київ; **Малетін Ю. А.** – Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України, м. Київ; **Мчедлов-Петросян М. О.** – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків; **Панов Е. В.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Пірський Ю. К.** – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Похмурський В. І.** – Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка Національної академії наук України, м. Львів; **Пуд О. А.** – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України, м. Київ; **Сахненко М. Д.** – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків; **Сейтонен А. П.** – *École normale supérieure Paris*, м. Париж, Франція; **Татішвілі Г.** – Тбіліський державний університет імені Іване Джавахішвілі, м. Тбілісі, Грузія; **Тульський Г. Г.** – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків; **Хома М. С.** – Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка Національної академії наук України, м. Львів; **Шольц Ф.** – Університет м. Грайфсвальд, Німеччина.

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

Співголови:

Омельчук А. О. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ; **Решетняк О. В.** – Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів.

Заступники голови:

Аксіментьєва О. І., Дубенська Л. О. – Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів.

Вчений секретар:

Глушак Т. С. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ.

Члени організаційного комітету:

Бодаковська Ю. В., Бойчишин Л. М., Герцик О. М., Горбенко Ю. Ю., Даниляк М.-О. М., Дмитрів Г. С., Дутка В. С., Жак О. В., Каличак Я. М., Ковалишин Я. С., Ковбуз М. С., Кунтий О. І., Макогон В. М., Остапович Б. Б., Переверзєва Т. Г., Ридчук П. В., Солтис М. М., Стеців Ю. А., Тимошук О. С., Хома М. С., Червінська Н. Р., Яцишин М. М.

ЗМІСТ

Секція 1. Фундаментальні проблеми електрохімії та електрохімічна кінетика

<i>Ірина Підручна, Веніамін Соловійов, Тетяна Кузнецова, Людмила Соляник.</i> Ресурсозбе- рігаючі способи переробки відходів твердих сплавів карбід вольфраму – кобальт . . .	1
<i>Анастасія Ковалик, Анна Борець, Оксана Тананайко.</i> Вольтамперометричні характер- ристики планарних вуглецевих електродів, модифікованих оксидом мангану(IV) . . .	4
<i>Алла Правда, Василь Ларін, Сергій Шаповалов.</i> Вплив трилону Б на процеси електро- відновлення в низькоконцентрованих розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	6
<i>Марина Манзюк, Тетяна Авдієнко, Микола Ніколенко.</i> Перспективи використання біамперометрії в аналізі благородних металів	9
<i>Мирослав Хома, Василь Івашків, Світлана Головей, Марян Чучман.</i> Корозійно-елек- трохімічні властивості та наводнювання сталей різної структури в хлоридно-аце- татних розчинах за наявності сульфідвмісних плівок	12
<i>Галина Ничипорук, Зіновія Шпирка, Михайло Солтис.</i> Деякі аспекти вивчення елек- трохімії у шкільному курсі хімії	15
<i>Мирослав Хома, Богдан Дацко, Василь Івашків.</i> Вплив концентрації сірководню на корозійно-електрохімічні властивості покриттів на основі цинку	17
<i>Mykola Blazheyevskii, Serhij Gubskii.</i> Coulometric determination of L-cystine by oxidation reaction with electrogenerated chlorine	20
<i>Vladimir Jelali.</i> Impedance of dependent stages of adsorption	23
<i>Людмила Ниркова.</i> Електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі різної категорії міцності	26
<i>Сергій Дев'яткін.</i> Електрохімічний синтез силіцидів танталу з хлоридно-фторидних розплавів	29
<i>Svitlana Zahorulko, Olesia Shmychkova, Larisa Dmitrikova.</i> Electrochemical oxidation of substitutedphenoxy acetic acids on modified lead dioxide anodes	32
<i>Олена Лут, Олена Аксіментьєва, Олександр Шевченко.</i> Кінетика електрохімічного окиснення тирозину в кислому середовищі	35
<i>Віктор Зінченко.</i> Особливості електрохімії розплавлених систем з йонно-електро- нною провідністю	38
<i>Віктор Чергинець, Тетяна Реброва, Олександр Ребров, Олег Юрченко, Тамара Поно- маренко.</i> Потенціометричне дослідження перебігу процесу розкислення розтопів на основі хлоридів калію та стронцію у реактивному газовому середовищі	40
<i>Олександр Атапін, Володимир Нефедов.</i> Вплив факторів на параметри газових буль- башок, які виділяються при електролізі води	42
<i>Дмитро Патлун, Лариса Щербакова, Юрій Солонін.</i> Дослідження каталітичної актив- ності добавок в реакціях перетворення кисню на композитних катодах	45
<i>Тетяна Ненастіна, Марина Ведь, Микола Сахненко, Валерія Проскуріна, Юлія Сача- нова, Світлана Зюбанова.</i> Електрокаталітичне окиснення метанолу на тернарних сплавах кобальту	48
<i>Katherine D. Pershina, Konstantin A. Kazdobin.</i> Perspective materials for “green” electro- chemistry	51
<i>Олександра Савчук, Ірина Скнар, Юрій Скнар, Фелікс Данилов.</i> Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO_2	54

<i>Маргарита Горобець, Святослав Кириллов.</i> Іонний та молекулярний склад електролітних розчинів для літій-іонних джерел струму	57
<i>Сергій Кулешов, Інесса Новоселова, Олена Федоришена.</i> Особливості електровідновлення дивольфрамат-аніона і діоксиду вуглецю в хлоридному розплаві	60
<i>Юрій Пірський, Оксана Крупеннікова, Геннадій Долинський, Олена Лавриненко.</i> Електровідновлення кисню на оболонкових нанокompозитах FeFe_2O_4 & Ag^0	63
<i>Лілія Дубенська, Соломія Писаревська, Оксана Стронціцька, Сергій Плотиця, Любомир Шворц.</i> Вольтамперометричне визначення деяких місцевих анестетиків як альтернатива традиційним методам їхнього аналізу	66
<i>Yuliya Vyshnevskaya, Igor Brazhnyk.</i> Kinetic regularities of the surface modification processes with phase metalorganic layers	69
<i>Роман Петришин, Зіновій Яремко, Михайло Солтис.</i> Подвійний електричний шар у висококонцентрованих нанодисперсних системах	72
<i>Валентина Потоцька, Ольга Гічан, Ігор Скрипун, Анатолій Омельчук.</i> Аналіз дифузійного імпедансу Варбурга приелектродного шару обмеженої товщини	75
<i>Олександр Решетняк, Оксана Добровецька, Іван Салдан, Юрій Семенюк, Орест Кунтий, Іванна Мерцало.</i> Каталітична активність наночастинок Pd-Au щодо електроокиснення метанолу у 0,5 М водному розчині NaOH	78
<i>Олександр Величенко, Тетяна Лук'яненко.</i> Вплив ПАР та поліелектролітів на електроосадження, склад та властивості композиційних матеріалів на основі PbO_2	81
<i>Віра Костів, Христина Влад, Михайло Яцишин, Роман Серкіз, Ольга Єзерська, Наталія Пандяк, Олександр Решетняк.</i> Електрохімічне осадження поліаніліну на алюмініймісні електроди різної природи з водного розчину сульфатної кислоти	84
<i>Olha Sarkhman, Lilia Dubenska, Lubomir Švorc.</i> Perspective electrochemical sensor for determination of dipyrindamole based on miniaturized boron-doped diamond electrode	87
<i>Сергій Кулешов, Олена Федоришена, Інесса Новоселова.</i> Каталітична активність електролітичного карбиду вольфраму в реакції виділення водню	90
<i>Борис Скіп, Дмитро Баб'юк, Ярина Мотовиліна.</i> Обробка та аналіз даних циклічної вольтамперометрії методом головних компонент	93
<i>Дмитро Сидоров, Олександр Пуд.</i> Електрохімічний синтез полі(3-метилтіофену-ко-3,4-етилендіокситіофену)	96
<i>Едуард Стезеряньський, Анатолій Омельчук.</i> Кінетика електрохімічного відновлення іонних ПАР	99
<i>Тетяна Кузнецова, Наталія Соловійова, Анатолій Омельчук, Веніамін Соловійов.</i> Антиоксидантна активність мелатоніну і глутатіону на основі порівняльного аналізу результатів квантовохімічних та електрохімічних досліджень	101
<i>Оксана Бойко, Микола Блажеєвський, Лілія Дубенська.</i> Використання реагенту оксону для полярографічного визначення фамотидину	104
<i>Ігор Чернюх, Денис Калін, Орест Перевізнак, Христина Мідянка, Лілія Базиляк, Олександр Решетняк.</i> Амперометричний сенсор для визначення гідразину на основі нанокompозиту паладій-поліанілін	106
<i>Марія Ходикіна, Костянтин Каздобін, Анатолій Беспалюк.</i> Рослинна сировина як основа для створення систем перетворення енергії	109
<i>Олена Аксіментьєва, Оксана Конопельник, Ігор Оленич, Дмитро Польовий, Юлія Горбенко, Анна Михалець.</i> Фізико-хімія електрооптичних явищ у спряжених полімерних системах	112

<i>Юрій Солонін, Оксана Галій, Катерина Грайворонська, Світлана Петровська.</i> Вплив хімічного стану поверхні витриманого на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-Al на електрохімічні властивості	115
<i>Mykola Moroz, Fiseha Tesfaye, Pavlo Demchenko, Myroslava Prokhorenko, Daniel Lindberg, Olexandr Reshetnyak, Leena Hupa.</i> Determination of the thermodynamic properties of the Ag ₇ SnSe ₅ I superionic phase by the solid-state electrochemical cell method . . .	118
<i>Тетяна Лук'яненко, Олександр Величенко.</i> Кристалізація пльомбум діоксиду	121
<i>Nina Chornenka, Yan Voloshin, Valery Kalinichenko, Irina Belaya, Margarita Bugaenko, Alexey Loktev, Alexey Dedov.</i> Electrochemical properties of the iron (II) clathrochelates with terminal (poly)aromatic group(s)	124
<i>Федір Манілевич, Андрій Куций, Леонід Козін.</i> Закономірності виділення водню з розчину сірчаної кислоти на катодах на основі монокарбиду вольфраму з добавками металів Ib, IVb, та Vb підгруп	127
<i>Михайло Яцишин, Вікторія Макогон, Юлія Стеців, Олег Верещакін, Олександр Решетняк.</i> Електропровідність композитів глауконіт/поліанілін та плівок поліаніліну, осаджених на полімерних субстратах	130
<i>Фелікс Данилов, Вячеслав Проценко.</i> Електроосадження покриттів з нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників	133
<i>Sofiya Tvorynska, Liliya Stelmakh, Anna Marushchak, Liliya Dubenska.</i> Rare elements electrochemistry: study on the electrochemical behaviours and determination of Ho(III) and Y(III) ions at Mercury electrode using mordant blue 13	136
<i>Артур Гусейнов, Оксана Тананайко.</i> Вольтамперометричний біосенсор третього покоління для визначення гідроген пероксиду в молоці	139
<i>Олександр Решетняк, Наталя Давиденко.</i> Застосування композитів поліаніліну з вторинно-модифікованими частинками срібла як платформ глюкозних амперометричних сенсорів	141
<i>Ярина Мотовиліна, Дмитро Баб'юк, Борис Скін.</i> Електрохімічна поведінка <i>n</i> -аміносаліцилової кислоти та її електрохімічна полімеризація	144
<i>Viktor Bulavin, Ivan V'yunyuk.</i> Near solvation of singly charged anions in primary alcohols	147
<i>Леонід Суса, Юрій Рудик, Ярослав Кирилів.</i> Гетерогенна кристалізація з розчинів електролітів на поверхні алюмосилікатних сорбентів під впливом мікрохвильового випромінювання	150
<i>В'ячеслав Барсуков.</i> Особливості електрохімічних процесів у системах з твердофазним реагентом	153
<i>Ольга Овчаренко, Микола Сахненко, Світлана Руднева, Олексій Матикін, Максим Волобуєв.</i> Кінетичні закономірності електросадження композиційних систем	156
<i>Вікторія Карабцова, Анастасія Рябчунова, Олег Калугін.</i> Мікроскопічна будова бінарних систем іонна рідина – пропіленкарбонат	159
<i>Михайло Ткачук, Василь Нечипорук, Віталій Міщенчук, Валентина Юзькова.</i> Врахування нерівноважності дифузного шару при описанні макрокінетики електродного процесу	162
<i>Богдан Остапович, Галина Ожйівська.</i> Катодні матеріали для ЛХДС на основі композитів (поліпірол + поліанілін) – MnO ₂	165
<i>Наталя Петришин, Орест Перевізник, Олександр Решетняк.</i> Електрохімічно одержані співполімери аніліну та ізомерних меркаптоанілінів як основа Au-полімерних композитів з електрокаталітичними властивостями	168

<i>Anastasiia Riabchunova, Ievgeniia Gavriukova, Alina Kyrychenko, Oleg Kalugin.</i> Electrical conductivity of the binary systems room temperature ionic liquid / propylene carbonate	171
<i>Ярослав Ковалишин, Мирослава Коновська, Олександр Решетняк, Іван Салдан.</i> Синтез та властивості композитів на основі поліаніліну та терморозширеного графіту	174
<i>Ульяна Ціко, Вероніка Дожджаник, Михайло Яцишин, Нестор Герман, Сергій Корній, Олександр Решетняк.</i> Електропровідні властивості механохімічно та хімічно синтезованих композитів цеоліт/поліанілін	177
<i>Олег Калугін.</i> Іонна рухомість та динаміка сольватованого іона в електролітних розчинах: від феноменології до мікроскопічного опису	180
<i>Володимир Дутка, Олена Аксіментьєва, Ярослав Ковальський, Наталія Ощановська, Галина Галечко, Ельза Білосорочка.</i> Електропровідність полімер-полімерних та полімер-мінеральних композитів	182
<i>Лідія Бойчишин.</i> Електрохімічна імпедансна спектроскопія у дослідженнях між фазової межі АМС / корозійне середовище	185

Секція 2. Хімічна енергетика та технічна електрохімія

<i>Анатолій Білоус.</i> Літійпровідні тверді електроліти на основі оксидних систем	191
<i>Марія Чабан, Людмила Рождественська, Юлія Дзязько.</i> Електродеіонізація літій-вмісних розчинів з використанням іоніту TiO_2-MnO_2	194
<i>Natalia Chubar, Cristina Avramut.</i> Polarographic determination of the most bioavailable species of heavy metals in environmental samples	197
<i>Sviatoslav Kirillov.</i> Materials for lithium-ion battery: current landscape	200
<i>Ігор Кобаса, Оксана Сема, Любомира Одосії, Юлія Кропельницька.</i> Електрохімічні та енергетичні характеристики катіонних поліметинових барвників-сенсibilізаторів	203
<i>Софія Кобилянська, Володимир Хоменко, В'ячеслав Барсуков, Дмитро Демчук, Анатолій Білоус.</i> Твердотільний літійовий акумулятор на керамічному твердому електроліті зі структурою Nasicon	206
<i>Світлана Кочетова, Сергій Дев'яткін.</i> Електрохімічна поведінка оксиду молібдену та його сполук в карбамідних розплавах	209
<i>Анастасія Койчева, Катерина Бевзюк, Костянтин Плюта, Олександр Чеботарьов, Денис Снігур.</i> Силікагель, імпрегнований хлоридом цетилпіридинію, як модифікатор вугільно-пастового електроду для сумісного визначення деяких азобарвників	211
<i>Євген Коломієць, Тетяна Мальцева, Юлія Дзязько.</i> Органо-неорганічні іоніти для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів	214
<i>Юрій Пірський, Тарас Панчишин, Ярослав Колосовський.</i> Високоєфективний електролізер на основі протонпровідної мембрани для генерації водню та кисню	217
<i>Олег Посудієвський, Ольга Козаренко, Вячеслав Дядюн, Вячеслав Кошечко, Віталій Походенко.</i> Механохімічне одержання та електрохімічні властивості нових гібридних нанокompозитів на основі двовимірних структур та поліаніліну як електродів суперконденсаторів	220
<i>Валерій Кублановський, Наталія Глоба, Василь Нікітенко, Євген Бабенков, Юрій Шматок.</i> Дослідження електрохімічних параметрів тонких плівок олова як анодних матеріалів літій-іонних акумуляторів	223
<i>Анатолій Омельчук, Лариса Грицай.</i> Електрохімічне відновлення оксидів тугоплавких металів	226

<i>Юрій Пірський, Тарас Панчишин, Олександр Тупчієнко.</i> Вплив синтезу нанорозмірних платинових каталізаторів на електрохімічні характеристики паливної комірки	229
<i>Ігор Пацай.</i> Універсальний потенціостат-гальваностат на основі мікроконтролера C8051F410	232
<i>Ігор Пацай, Ігор Полюжін.</i> Потенціостат MTechCOR-410 для дослідження корозійних процесів	234
<i>Костянтин Плюта, Денис Снігур, Олександр Чеботарьов.</i> Вольтамперометричне визначення морину на електрохімічно активованому вугільно-пастовому електроді	237
<i>Anna Potapenko, Sviatoslav Kirillov.</i> High rate properties of core/shell lithium manganese spinels	240
<i>Микола Sakhnenko, Maryna Ved', Hanna Karakurkchi, Olexandr Galak, Maxym Volobuev, Svitlana Rudneva.</i> Mixed titania with Co(Mn) nano-composite coatings	243
<i>Андрій Слюзар, Ярослав Калимон, Іванна Мерцало, Роксоляна Буклів.</i> Циклічна вольтамперометрія хінгдронного окисника-каталізатора на різних електродних потенціалах	246
<i>Наталія Смик, Ольга Запорожець, Богдана Копаниця.</i> Потенціометричне визначення співвідношення $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ для оцінки якості води в морських акваріумах	249
<i>Олександр Стремецький, Алла Ганзюк.</i> Осадження сульфідів цинку електролізом з сірко-графітовим катодом	251
<i>Марина Ведь, Микола Сахненко, Ірина Єрмоленко.</i> Фазовий склад електролітичних сплавів заліза і кобальту з тугоплавкими металами	254
<i>Тетяна Білоус, Геннадій Тульський.</i> Вибір промоторів для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти	257
<i>Lina Bobrova, Dmytro Holubtsov.</i> Electrodeposition of chromium-carbon coatings using electrolyte on the basis of deep eutectic solvents	260
<i>Марія Бофанова, Олександр Поспелов, Анна Герус, Геннадій Камарчук, Микола Сахненко, Марина Ведь, Олександр Плетньов.</i> Моделювання точково-контактної динамічної системи	263
<i>Сергій Водолажченко, Лариса Ляшок, Валерій Гомозов, Леонід Скатков.</i> Електрохімічний синтез пористого кристалічного оксиду танталу	267
<i>Денис Ганич, Олександр Букет.</i> Електрохімічний діод: переваги і проблеми	270
<i>Наталія Глоба, Віталій Сірош, Святослав Кирилов.</i> Заряд-розрядні характеристики FeS_2 в сіль-сольватних електролітах	273
<i>Олександр Давиденко, Володимир Ледовських.</i> Електрохімічна регенерація спрацьованих олиव	276
<i>Євгенія Заверач, Олег Цех.</i> Електроосаджені нікель-мідні сплави як каталізатори окиснення метанолу у лужному середовищі	279
<i>Ганна Каракуркчі, Микола Сахненко, Марина Ведь, Андрій Горохівський.</i> Особливості плазмово-електролітичної обробки силумінів у лужних електролітах	282
<i>Vadym Kovalenko, Valerii Kotok, Aleksei Sykchin, Boris Ananchenko, Andrei Burkov, Stefano Deabate, Mehdi Ahmad, Francois Henn, Jean-Louis Bantignies, Nikolai Nikolenko.</i> Study of parameters which definite the electrochemical properties of nickel hydroxides for a hybrid supercapacitors	285
<i>Геннадій Колбасов, Ігор Русецький, Іван Слободянюк, Лариса Щербакова, Михайло Данилов, Віталій Смілик, Юрій Солонін.</i> Модифіковані електроди на основі графенових матеріалів для отримання «сонячного» водню	288

<i>Геннадій Колбасов, Віра Воробець, Світлана Обловатна, Сергій Карпенко, Наталія Смірнова, Оксана Ліннік.</i> Електродні матеріали для електрохімічного мульти-сенсора селену та кисню	291
<i>Alexandr Kravchenko, Radyslav Pantelejmonov, Katherine Pershina.</i> Effect electrolyte redox activity on thermoelectric properties of the Fe-Fe ₃ O ₄ -C electrochemical system	294
<i>Сергій Куксенко, Юрій Тарасенко.</i> Алюмінієва фольга як багатофункціональний матеріал для високоенергоємних літій-іонних акумуляторів із низькою собівартістю виготовлення	297
<i>Ярослав Курись, Денис Мазур, Олена Парійська.</i> Біфункціональні Co-N-C електрокаталізатори, що одержані з використанням спряжених полімерів, для процесів відновлення кисню та виділення водню	300
<i>Денис Мазур, Ярослав Курись, Вячеслав Кошечко, Віталій Походенко.</i> Наноконпозиційний електрокаталізатор виділення водню на основі MoS _x , полі-о-фенілендіаміну та відновленого оксиду графену	303
<i>Антоніна Майзеліс, Борис Байрачний.</i> Можливості анадної вольтамперометрії при аналізі плівок сплавів	306
<i>Віктор Малишев, Ангеліна Габ, Наталія Ускова.</i> Електрохімічне дослідження зародження кристалів карбідів молібдену та вольфраму в оксидних розплавах	309
<i>Andrii Manulov, Viktoriia Shtefan, Hanna Luchnyk, Rostyslav Pankratov.</i> Complex testing of the device for the electrochemical generation of the antiseptic	311
<i>Вадим Матвеев.</i> Закон Пейкерта. Теорія і перевірка	314
<i>Ольга Матрунчик, Альона Тульська, Світлана Дерібо, Сергій Леценко.</i> Анодні процеси в електрохімічному синтезі метансульфонової кислоти	317
<i>Лілія Молотовська, Дмитро Шахнін, Віктор Малишев, Джуліус Шустер.</i> Силіциди хрому: методи одержання та оксидційна здатність	320
<i>Kseniia Kovalenko, Vadym Kovalenko, Valerii Kotok, Aleksei Sykchin, Boris Ananchenko, Andrei Burkov, Oleksand Baskevich, Nikolai Nikolenko.</i> Solid state mechanochemical synthesis of Ni, Ni-Co and Ni-Al hydroxide from hydrate and anhydrous precursors as an hybrid supercapacitors active substance	323
<i>Сергій Нестеренко, Леонід Банніков.</i> Дослідження розчинів миш'яково-содового сіркоочищення методом циклічної вольтамперометрії	326
<i>Володимир Оприск, Юрій Вербовицький, Віталій Штендер, Павло Лютий, Ігор Завалій.</i> Вплив елементного заміщення на електрохімічні характеристики сплавів R _{1-x} R _x 'MgNi _{1-y} Co _y (R, R' = La, Pr, Nb)	329
<i>Марина Османова, Геннадій Тульський, Лариса Ляшок, Ігор Колупаєв.</i> Електрохімічна поведінка псевдосплаву WC – Co в розчинах сульфатної кислоти	332
<i>Вадим Галагуз, Сергій Мальований, Едуард Панов.</i> Раманівська спектроскопія наноконпозиту LiFePO ₄ /C та його електрохімічні властивості	335
<i>Сергій Мальований, Едуард Панов, Вадим Галагуз, Олена Генкіна, Тамара Глушак.</i> Синтез наноконпозитів C/Fe ₃ O ₄ , C/Fe ₂ CrO ₄ , C/Li _{0.5} Fe _{1.5} CrO ₄ , C/MoO ₂ та властивості анодних матеріалів на їх основі	338
<i>Олексій Пиліпенко, Олена Андрущенко, Ольга Мизенко.</i> Одержання оксидних плівок на сплаві ВТ6 в умовах анодної поляризації у розчинах органічних кислот	341
<i>Катерина Плотнікова, Лілія Дубенська.</i> Перевірка надійності методики полярографічного визначення метронідазолу	344

<i>Юлія Погоренко, Роман Пшеничний, Тамара Павленко, Анатолій Омельчук.</i> Залежність фторид-іонної провідності від типу кристалічної структури	347
<i>Anna Kityk, Dmytro Bogdanov, Vyacheslav Protsenko.</i> Electrochemical deposition of composite Ni-TiO ₂ coatings from an electrolyte based on deep eutectic solvent	350
<i>Наталія Руденко, Юлія Желавська, Борис Байрачний.</i> Синтез водню розчиненням сплаву алюмінію (АМГ) в лужнохлоридних розчинах	353
<i>Катерина Рутковська, Володимир Байрачний, Ірина Сінкевич, Сергій Самойленко.</i> Застосування газодифузійного катода в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію	356
<i>Олена Парійська.</i> Со-N-C електрокаталізатори відновлення кисню на основі N-вмісних спряжених полімерів та електрохімічно одержаних графенових матеріалів	359
<i>Олег Рябокiнь, Катерина Перишина.</i> Оцінка механічних пошкоджень поверхні електродів хімічних джерел струму методом спектроскопії електрохімічного імпедансу	362
<i>Євгеній Самойлов, Василь Ларін, Сергій Шаповалов.</i> Складові термічних ефектів електрохімічної реакції	365
<i>Дмитро Сидоренко, Вадим Тютюник, Володимир Калугін, Ніна Опалева.</i> Особливості хімічного розчинення алюмінію в розчинах різного складу і технологічних параметрів процесу	368
<i>Сергій Тарасов, Олександр Буряк, Вячеслав Скосар.</i> Установка для екологічного оздоровлення прісних водних систем	371
<i>Наталія Ускова, Ангеліна Габ, Віктор Малишев, Марсель Гон-Ескар.</i> Синтез інтерметалідів нікель (кобальт) - молібден (вольфрам) електролізом оксидних розплавів	374
<i>Сергій Фоманюк, Віталій Смілик, Ігор Русецький, Геннадій Колбасов.</i> Електроосадження та фотоелектрохімічні властивості плівок $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$	377
<i>Євгеній Болдирєв, Сергій Фоманюк, Геннадій Колбасов.</i> Наноструктурований композитний матеріал на основі оксидних сполук хрому та молібдену, допованих літєм	380
<i>Володимир Хоменко.</i> Сучасні композиційні матеріали для високоенергоємних літєвих джерел струму	382
<i>Юрій Шматок, Наталія Глоба, Святослав Кириллов.</i> Електрохімічні характеристики Co_3O_4 як анодного матеріалу для літій-іонних та натрій-іонних акумуляторів	385
<i>Лариса Щербакова, Дмитро Кравчук, Юрій Солонін.</i> Електрохімічні і смнісні характеристики електродів на основі $\text{Ni}(\text{OH})_2$ залежно від їх структури та складу	388
<i>Оксана Герцик, Тетяна Переверзева, Мирослава Ковбуз, Ольга Єзерська, Софія Шурко, Надія Сеньків.</i> Електрохімічні характеристики модифікованих аморфних сплавів Fe-Me-(Si)B у водних розчинах з різним рН	391
<i>Марія-Олена Даниляк, Лідія Бойчишин, Василь Андрусик, Христина Хруцик, Алла Лема.</i> Дослідження корозійної стійкості АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі	394
<i>Ульяна Ціко, Марія Сидорко, Михайло Яцишин, Наталія Думанчук, Алла Лема, Олександр Решетняк.</i> Електропровідні властивості композитів каолініт/поліанілін	396
<i>Мар'яна Шепіда.</i> Нанесення наноструктурованих осадів срібла на поверхню кремнію гальванічним заміщенням	399
<i>Орест Кунтий, Андрій Киця, Олена Карпенко, Артур Мазур.</i> Електрохімічний синтез "розчинів" наночастинок срібла, стабілізованих синтетичними та природними ПАР	402
<i>Артур Мазур, Галина Зозуля, Андрій Киця, Марія Мандич, Юлія Леськів, Альона Бондаренко.</i> Електрохімічне одержаних колоїдних розчинів наночастинок срібла стабілізованих поліакрилатом	405

<i>Галина Зозуля. Модифікація поверхні металів і напівпровідників наноструктурами методом гальванічного заміщення</i>	408
<i>Марія Лопачак, Лідія Бойчишин. Корозійні властивості аморфних сплавів на основі кобальту легованих Ст і Fe в 0,3% розчині натрій хлориду</i>	411
<i>Авторський покажчик</i>	413
<i>Index of Authors</i>	416

УДК 544.18.143

***Ірина ПІДРУЧНА, Веніамін СОЛОВЙОВ, Тетяна КУЗНЕЦОВА,
Людмила СОЛЯНИК***

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ КАРБІД ВОЛЬФРАМУ-КОБАЛЬТ

*Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка,
кафедра фізики, просп. Першотравневий, 24, 36011 м. Полтава, Україна,
e-mail: KZT7@ukr.net*

Тверді сплави карбід вольфраму – кобальт були першими металокерамічними твердими сплавами (ТС), які отримали промислове застосування. Значення їх не слабшає для сучасної техніки. З метою повернення у виробництво цінних компонентів ТС необхідно вишукувати можливість вторинної переробки відходів, що містять ці компоненти. Для виробництва ТС як такі можуть бути використані матриці відпрацьованого бурового і ріжучого інструменту, лом. У зв'язку з дефіцитом вольфраму і кобальту останнім часом питання розробки нових методів переробки кускових відходів твердих сплавів дуже актуальні.

Існуючі методи виділення компонентів ТС відрізняються один від одного не тільки режимом обробки, а й природою застосовуваних хімічних реагентів. Тому актуальним є розробка методів які дозволять при переробці відходів твердих сплавів карбід вольфраму-кобальтату отримувати на виході високий відсоток WO_3 .

Експериментально було встановлено оптимальні склади розплаву з максимальною ефективністю вилучення вольфраму (у вигляді WO_3) з галогенідно-вольфраматної фази [2] і його відділення від оксидів заліза і марганцю. Концентрації $NaCl$, Na_2SiO_3 , $(Fe, Mn)WO_4$ для поділу двох рідин, що змішуються обрані відповідно до рекомендацій [1]. На рис. 1 та 2 представлені результати вивчення впливу концентрацій хлориду натрію в інтервалі 35–60 мас.% та метасилікату натрію в інтервалі 10–40 мас.% [3,5].

Ступінь екстракції WO_3 до 99% і найвищі коефіцієнти розподілу отримані в розплаві, що містить 45 мас. % $NaCl$, 20 мас. % Na_2SiO_3 , і 35 мас.% $(Fe, Mn)WO_4$. Хімічний склад фаз і розподіл основних компонентів між ними після ВТСЕ (високотемпературна селективна екстракція) представлені в табл. 1

Таблиця 1. Хімічний склад фаз та розподіл основних компонентів (% мас) між ними

Table 1. Chemical compositions of phases and the distribution of major components between them

Найменування фази	Компоненти, мас. %		
	WO_3	FeO	MnO
Хімічний склад:			
Галогенідна фаза	31,20	0,21	0,33
Силікатна фаза	0,35	10,31	27,70
Розподіл:			
Галогенідна фаза	99,61	7,32	3,65
Силікатна фаза	0,39	92,68	96,35

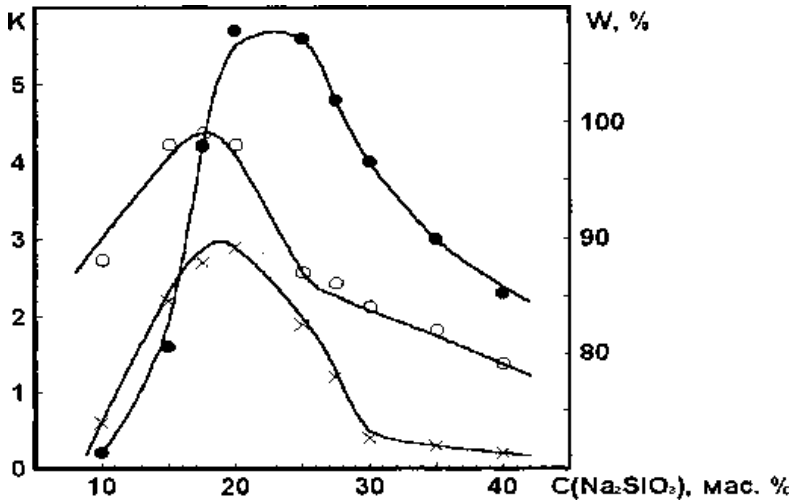


Рис. 1. Вплив концентрації NaCl на коефіцієнт поділу (K) (1,2) і ступінь екстракції WO_3 (3) в галогені дну фази

Fig. 1. Effect of the concentrations of NaCl on (1, 2) separation ratio k and (3) efficiency W of WO_3 extraction into the halide phase

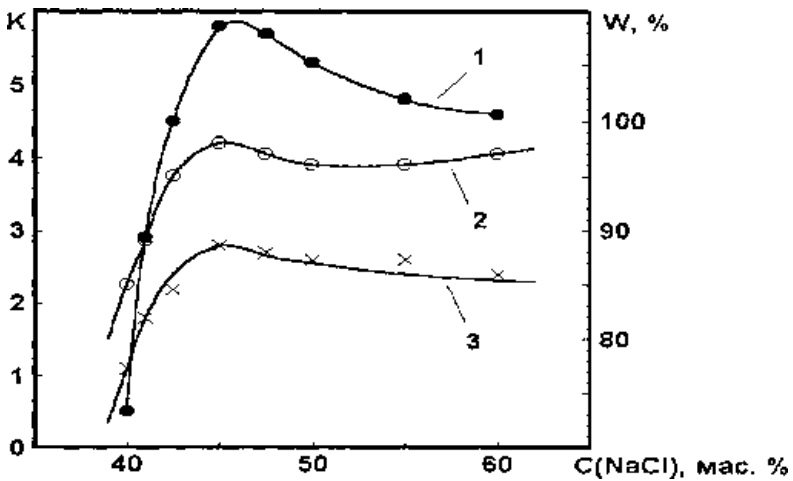


Рис. 2 - Вплив концентрації Na_2SiO_3 на коефіцієнт поділу (K) (1,2) і ступінь екстракції WO_3 (3) в галогені дну фази

Fig. 2. Effect of the concentrations of Na_2SiO_3 on (1, 2) separation ratio k and (3) efficiency W of WO_3 extraction into the halide phase

Висока технологічність ВТСЕ обумовлена, очевидно, двома обставинами:

- 1) здатністю вольфрамату натрію змішуватися з хлоридом натрію в будь-яких співвідношеннях [5, 6];

- 2) незмішуваністю силікатної фази, що має температуру плавлення нижче 1000°C, з галогені дно-вольфраматною.

Найбільш ефективний спосіб переробки шеелітових концентратів полягає в ВТСЕ його суміші з вольфрамітом в співвідношеннях від 1:4 до 2:1. Застосування цих сумішей дозволяє здійснювати процес ВТСЕ без введення флюсів (зазвичай у вигляді фторидів лужноземельних металів та оксиду алюмінію, що необхідно при обробці шееліту. Використання сумішей у вищевказаних пропорціях дозволяє витягувати більше 96% WO_3 в галогенідно-вольфраматну фазу.

Таким чином, приведений метод високотемпературної селективної екстракції відходів твердих сплавів карбід вольфраму-кобальтату дозволяє отримувати на виході від 96% до 99% WO_3 .

1. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Неупор В.С. Физическое материаловедение карбидов. - К.: Наук. думка, 1986. – 456 с.
2. Malyshev V.V., Pisanenko A.D., Soloviev V.V. Electrodeposition of tungsten and molybdenum carbide onto the surfaces of disperse dielectric and semiconductor materials // Materials Science and Engineering Technology. – 2014. – Vol. 45, No. 1. – P. 51.
3. Соловьев В.В., Габ А.И., Малышев В.В. Ресурсосберегающий способ переработки отходов твердых сплавов карбид ниобия-кобальта в растворах фосфорной кислоты // Новые технологии. – 2003. – № 2 (3). – С. 92–95.
4. Onischenko V., Soloviev V., Solianyk L. Okologiche und ressourcenschonende Methode zum Recycling von Wolframschrott. Niob-Kobaltkarbid Cermets und Extraktion von Wolfram und Niob sus Konzentraten // Materials Science & Engineering Technology. – 2016. – No. 9. – P. 852–857.
5. Makhosoev M.V., Alekseev F.P., Lutsyk V.I. State Diagrams of Molybdenum and Tungsten Systems. – Novosibirsk: Nauka, 1978. (in Russian).
6. Masloboeva S.M., Lebedev V.N., Arutunjan L.G. Extraction processing fluoridnosernokislyh decomposition solutions the plumbomicrolits concentrate // Vestnik MGU. – 2010. – Vol. 13. – P. 902.

Irina Pidruhna, Veniamin Soloviev, Tatiana Kuznetsova, Lyudmila Solianyk

RESOURCE-SAVING METHODS OF WASTE PROCESSING HARD ALLOY TUNGSTEN CARBIDE-COBALT

*Yuriy Kondratyuk Poltava National Technical University, avenue Pershotravnevyi, 24,
36011 Poltava, Ukraine, e-mail: KZT7@ukr.net*

It is shown that tungsten ores and concentrates are decomposed at temperatures of 1050 to 1100°C in sodium chloride–sodium metasilicate melts to form two immiscible phases: halide–tungstate, which contains 96 to 99%, and silicate, which contains 90% of the ore components. The high technological effectiveness of the high temperature selective extraction may be attributed to the capability of sodium tungstate to mix with sodium chloride in any proportions and immiscibility of the silicate phase having a melting point lower than 1000°C with the halide–tungstate phase.

Key words: high-temperature selective extraction, tungsten, sodium chloride–sodium metasilicate melts

УДК 543.55

*Анастасія КОВАЛИК, Анна БОРЕЦЬ, Оксана ТАННАЙКО***ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПЛАНАРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ,
МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДОМ МАНГАНУ(IV)***Київський національний університет імені Тараса Шевченка
кафедра аналітичної хімії, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна
anastasiakovalyk@ukr.net*

Сучасним та перспективним напрямом аналітичної хімії є розробка амперометричних біосенсорів для аналізу біологічних рідин та продуктів харчування. Як чутливий елемент використовують покриття з іммобілізованим ферментом, наприклад, класу оксидоредуктаз. Ферментативна реакція забезпечує високу селективність. Реєструється аналітичний відгук продукту реакції, в даному випадку гідроген пероксиду. Недоліком вже розроблених сенсорів є недостатня чутливість та вибірковість визначення H_2O_2 . Задля усунення проблеми перспективним є застосування гібридних покриттів на основі наночасточок оксидів перехідних металів. Відомо, що часточки MnO_2 проявляють електрокаталітичні властивості при окисненні гідроген пероксиду. Каталітична активність частинок зростає при переході від макро- до нанорозмірів.

Метою роботи була розробка чутливого елементу вольтамперометричного сенсора на основі планарних вуглецевих електродів (ПВЕ), модифікованих частинками діоксиду мангану і плівкою SiO_2 .

Синтез частинок MnO_2 було проведено двома способами. Перший метод – гідролітичне осадження з розчинів $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $MnSO_4$. До розчину прикапували $NaOH$ при нагріванні. Отриманий осад фільтрували та прожарювали у муфельній печі. Другий метод – електрофоретичне осадження з водного розчину $MnSO_4$ та CH_3COOK на поверхні планарного вуглецевого електроду при накладанні позитивного потенціалу протягом 10 секунд. Структуру одержаних частинок досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Частинки, що отримані за гідротермальним методом, мали форму циліндра, їх середній діаметр становив 50–550 нм, частинки MnO_2 , одержані методом електрофоретичного осадження, мали форму кулі, середній діаметр 190–250 нм і були рівномірно розташовані по поверхні електроду.

Гібридне покриття на основі оксиду силіцію одержували методом електрогенерованого каталізатора [1]. На один з досліджених ПВЕ наносили суміш отриманих гідротермальним методом частинок MnO_2 і золю SiO_2 , накладали негативний потенціал. Одержували електрод, модифікований плівкою ПВЕ- MnO_2 - SiO_2 . Другий електрод, на поверхні якого були електроосаджені частинки MnO_2 , покривали шаром SiO_2 за методом електроосадження і отримували електрод ПВЕ/ MnO_2 / SiO_2 .

Електроди досліджували методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА), в діапазоні потенціалів 0 – 1,0 В, швидкість сканування 0,1 В/с, у фосфатному буфері рН 8, у присутності та за відсутності H_2O_2 . На ПВЕ- MnO_2 - SiO_2 у буферному розчині піків окиснення-відновлення MnO_2 не спостерігалось. На модифікованому

ПВЕ/MnO₂/SiO₂ електроді спостерігається поява піків окиснення - відновлення Mn(IV)/Mn(II) при E=0,4 В. У присутності гідроген пероксиду, струм окиснення на ПВЕ/MnO₂/SiO₂ при E=0,4 В значно зростає, що свідчить про його каталітичну природу. На ПВЕ-MnO₂-SiO₂ у присутності H₂O₂ спостерігається анодний пік при E = +1,0 В, аналогічно немодифікованому ПВЕ. Лінійний діапазон (ЛД) визначення гідроген пероксиду на ПВЕ/MnO₂/SiO₂: 1·10⁻⁵ – 1·10⁻³ М, межа виявлення (МВ): 0,8·10⁻⁵ М, для ПВЕ-MnO₂-SiO₂ ЛД: 1·10⁻⁵ - 1·10⁻⁴ М, МВ: 0,9·10⁻⁵ М. Для немодифікованого ПВЕ ЛД: 1·10⁻⁴ – 5·10⁻⁴ М, МВ: 5·10⁻⁵ М. При визначенні 0,5 мМ H₂O₂ похибка для ПВЕ, і ПВЕ/MnO₂/SiO₂ становила 22 і 2% відповідно.

Досліджено вплив заважаючих речовин, а саме: аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини. При порівнянні циклічних вольтамперограм для ПВЕ та ПВЕ/MnO₂ спостерігається значне зменшення заважаючого впливу відновників, особливо з боку аскорбінової кислоти та тіосечовини при застосуванні ПВЕ/MnO₂. Визначенню H₂O₂ за допомогою електрода ПВЕ/MnO₂ заважають еквімолярні кількості аскорбінової кислоти. При зменшенні концентрації аскорбінової кислоти у 10 разів її заважаючий вплив зникає. На немодифікованому ПВЕ та ПВЕ-MnO₂-SiO₂ визначення H₂O₂ в присутності відновників, наведених вище, неможливе.

Таким чином, частинки MnO₂, отримані методом електрофоретичного осадження, проявляють електрокаталітичні властивості по відношенню до H₂O₂, на відміну від частинок, синтезованих гідротермальним методом. Зроблено висновки про перспективність застосування планарних вуглецевих електродів, модифікованих MnO₂ за методом електрофоретичного осадження та плівкою SiO₂, для отримання чутливих елементів амперометричних сенсорів з використанням іммобілізованих оксидазних ферментів.

1. *Nadzhafova O., M. Etienne M. and Walcarius A.* Direct electrochemistry of hemoglobin and glucose oxidase in electrodeposited sol-gel silica thin films on glassy carbon. // *Electrochem. Comm.* - 2007. – Vol. 9. – P. 1189–1195.

Anastasiia Kovalyk, Anna Borets, Oksana Tananaiko

VOLTAMPEROMETRIC CHARACTERISTICS OF CARBON SCREEN PRINTED ELECTRODES MODIFIED BY MANGANESE (IV) OXIDE

*Kyiv National Taras Shevchenko University, Department of Analytical Chemistry
Volodymirska street 64, Kyiv 01601, Ukraine, e-mail: anastasiikovalyk@ukr.net*

A simple and novel hydrogen peroxide sensor based on hybride of MnO₂ particles and SiO₂ film on the carbon screen printed electrodes was developed. Manganese dioxide particles were synthesized by two methods. The first method was hydrolytic precipitation of MnO₂ from the solutions of MnC₂O₄ and MnSO₄, after addition of NaOH following by heating of the precipitate. The second method included electrodeposition of MnO₂ particles on the surface of carbon screen printed electrode from MnSO₄/CH₃COOK solution. The morphology of the MnO₂ particles was compared by scanning electron microscopy. MnO₂ particles were covered by silica film obtained by electro-assisted deposition process onto the electrode surface. The carbon screen printed electrodes modified by electrodeposited MnO₂ particles demonstrated stable intensive electrocatalytic current in the presence of H₂O₂ at pH 8.0. The detection limit for the H₂O₂ on the developed electrode was found 8·10⁻⁶ M.

Key words: voltamperometry, carbon screen printed electrodes, MnO₂

УДК 544.654

*Алла ПРАВДА, Василь ЛАРІН, Сергій ШАПОВАЛОВ***ВПЛИВ ТРИЛОНУ Б НА ПРОЦЕСИ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ
В НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНАХ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$**

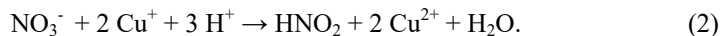
*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
науково-дослідний інститут хімії, м. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: aopravda@karazin.ua*

Важливими проблемами сучасної гальванотехніки є здешевлення електролітів, зниження токсичності гальванічного виробництва і отримання покриттів із заданими функціональними властивостями. Зокрема, актуальною є задача виключення із сфери виробництва ціанідних електролітів. Вирішення цих задач призводить до необхідності створення електролітів нового покоління – низькоконцентрованих розчинів. Нові технології дозволяють знизити енерговжиток, матеріаломісткість, забруднення навколишнього середовища, забезпечуючи при цьому збереження якості покриттів.

Отримання мідних покриттів із низькоконцентрованих розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ є перспективним. Дослідниками помічено, що добавки іонів нітрату покращують розподіл металу на катоді, а їх здатність легко відновлюватися дає змогу розширити межі допустимої щільності струму при електроосажденні металів [1, 2]. Але реакції відновлення цих іонів, що перебігають в розчині $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ паралельно з розрядом купро-іонів, порушують процес електрокристалізації міді [3]. Крім того, при контакті металевої міді з водним розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ відбувається реакція утворення Cu^+ (це підтверджують результати аналізу розчинів після електролізу):



Диспропорціонування іонів Cu^+ приводить до утворення на катодному осаді нальоту у вигляді порошку міді. Прискорення реакції диспропорціонування відбувається під дією іонів нітрату:



Перебіг цих процесів є причиною виділення металу в окисленому вигляді з нальотом дрібнодисперсного порошку міді. Очевидно, що отримання щільних шарів міді з розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ є можливим за умови усунення вищевказаних реакцій. Цього можна досягти при використанні добавок, що адсорбуються на катоді, утворюючи з купро-іонами комплексні сполуки, і витісняють іони нітрату з подвійного електричного шару. Мета даної роботи – вивчення впливу Трилону Б на процеси електровідновлення в низькоконцентрованих нітратних розчинах.

Трилон Б є одним із лігандів, надзвичайно схильних до комплексоутворення з металами. Він може проявляти високі значення координативної ємності – за рахунок прикріплення до атому металу чотирьох карбоксильних атомів кисню та двох атомів азоту. Остання властивість у поєднанні з достатньою стійкістю комплексів робить цю добавку цінним реагентом для створення розчинів із практично постійною концентрацією іонів цього металу, що є особливо актуальним для нашої системи. Розрахунки рівноважного складу нітратного розчину з $0,005$ моль/дм³

Трилому Б показали, що концентрація протонowanego комплексу CuHL^- є доволі суттєвою: $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Це свідчить про те, що адсорбція добавки на катоді відбувається у вигляді комплексу. Виходячи із сучасних уявлень про механізм електродних процесів, можна припустити, що адсорбовані комплекси міді приймають участь у електроосажденні міді.

Радіометричні дослідження мідних покриттів, отриманих із розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з Трилоном Б, підтвердили включення досліджуваної добавки в шари міді. Як видно з табл. 1, кількість включень залежить від катодної щільності струму (зразки 1-8): зі збільшенням j_k кількість включеної добавки зменшується. Присутність поверхнево-активної речовини ОП-7 у розчині збільшує швидкість осаждення міді та інтенсифікує включення Трилому Б в покриття (зразки 9-12). Цей факт підтверджує утворення комплексів міді з добавкою в об'ємі розчину, а не на поверхні катоду.

Таблиця 1. Залежність кількості включень Трилому Б від j_k і складу розчину (моль/дм³):
0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,005 Тр. Б (1-8);
0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,005 Тр. Б + 0,1 г/дм³ ОП-7 (9-12)

Table 1. Dependence of the number of inclusions of Trilon B on j_k and the composition of the solution (mol/dm³): 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,005 Trilon B (1-8); 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,005 Trilon B + 0,1 г/дм³ OP-7 (9-12)

Зразок	j_k , А/дм ²	ВС _к Сu, %	δ , мкм	Кількість включень трилому Б в осаді, мг/см ²	Швидкість осаждення міді, мг/хв·см ²
1	1	45,2	2,5	0,333	0,075
2	1	46,1	5,1	0,513	0,077
3	1	47,3	7,8	0,676	0,078
4	1	48,1	10,6	0,742	0,080
5	2	41,7	2,3	0,234	0,140
6	2	42,9	4,8	0,405	0,150
7	2	43,2	7,2	0,531	0,150
8	2	43,8	9,7	0,622	0,150
9	2	50,6	2,8	0,404	0,170
10	2	47,9	5,4	0,598	0,160
11	2	50,2	8,5	0,775	0,170
12	2	50,9	11,0	0,852	0,170

З метою більш детального вивчення механізму електровідновлення міді в нітратних розчинах з Трилоном Б було проведено хронопотенціометричні дослідження. На відміну від карбонових кислот [4] збільшення концентрації трилому Б приводить до зміни кута нахилу $j\tau^{1/2}$ -залежностей. Цей факт свідчить про те, що в нітратному розчині з Трилоном Б утворення комплексів міді відбувається в об'ємі розчину і їх розряд відбувається з адсорбованого стану.

Спектрофотометричні дослідження екстрактів мідних покриттів, отриманих із базового розчину і розчину з Трилоном Б, показали, що шари міді, одержані в присутності добавки не містять включень іонів нітрату і нітриту, а кількість іонів амонію є на порядок більшою, ніж з осадів, виділених із базового розчину.

Таким чином, Трилон Б змінює механізм електроосадження міді з кислого низькоконцентрованого розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ внаслідок утворення комплексів міді в об'ємі розчину. Це проявляється у зменшенні кількості продуктів відновлення іонів нітрату в розчині після електролізу; відсутності іонів нітрату і нітриту в шарах міді; зростанні катодного виходу міді за струмом ($\text{BC}_k \text{ Cu}$) з $18 \div 20\%$ до $45 \div 50\%$; виділенні міді у вигляді блискучих шарів різного відтінку залежно від товщини покриття.

1. Grigin A. P., Davydov A. D. Limiting current of copper deposition from a solution of copper sulfate and nitric acid under conditions of natural convection // *Electrochemistry*. – 2003 – Vol. 39, Is. 6. – P. 732–737.
2. Ramos A., Miranda-Hernandez M., Gonzalez I. Influence of chloride and nitrate anions on copper electrodeposition in ammonia medium // *J. Electrochem. Soc.* – 2001 – Vol. 148, Is. 4. – P. C315–C321.
3. Особенности разряда-ионизации меди из растворов нитрата: монография / А. Правда, Т. Лукашук, В. Ларин. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. – 202 p. – ISBN: 978-3-659-88609-6.
4. Лукашук Т.С., Правда А. О., Ларин В. І. Вплив добавок карбонових кислот на механізм осадження міді з низькоконцентрованих нітратних розчинів // *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: зб. наук. праць*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 208–209.

Alla Pravda, Vasil Larin, Serghiy Shapovalov

TRILON B INFLUENCE ON ELECTROREDUCTION PROCESSES IN LOW CONCENTRATED $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ SOLUTIONS

*V. N. Karazin National University of Kharkiv, Research Institute of Chemistry,
Svoboda Sq., 4, 61022 Kharkiv, Ukraine, e-mail: aopravda@karazin.ua*

The effect of Trilon B on the electroreduction of copper and nitrate ions in acidic low-concentrated solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ has been studied. Complexes of copper with Trilon B displace ions of nitrate from the double electrical layer and partially eliminate side reactions. This is evidenced by a decrease in the number of nitrite and ammonium ions that are formed during the electrolysis of the solutions under study. In order to clarify the role of the additive in the electroreduction of copper, a radiometric determination of the amount of the additive is carried out, which is included in the copper coating as an impurity and affects the characteristics of the coating. Studies have shown that copper coatings contain varying amounts of additive. This depends on the composition of the electrolyte and j_k . The results of the studies indicate that copper complexes with Trilon B are formed in the volume of the nitrate solution and they are directly involved in the electrochemical copper precipitation process.

Key words: electrodeposition of copper, Trilon B, copper complexes, low concentrated solutions

УДК 543.553.4

Марина МАНЗЮК, Тетяна АВДІЄНКО, Микола НІКОЛЕНКО**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ БІАМПЕРОМЕТРІЇ
В АНАЛІЗІ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ**

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів, пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро, Україна, e-mail: manzyuk.marina@gmail.com

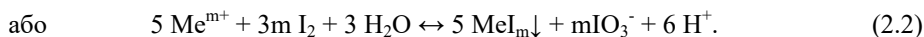
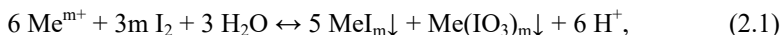
Одним з перспективних фізико-хімічних методів в аналізі благородних металів є амперометричне титрування з двома платиновими електродами (біамперометричне титрування), оскільки він має ряд переваг: простота апаратурного оформлення, чіткість фіксації точки еквівалентності. Особливістю методу є можливість покращення чутливості за рахунок збільшення поверхні електродів. При цьому, якщо в розчині є оборотні системи, втрат речовини, що визначається, в процесі електролізу не буде. Оскільки збільшення розміру електродів приводить до більш різко вираженої кінцевої точки титрування, то таким прийомом зазвичай користуються при роботі з розбавленими розчинами. Цей метод володіє також рядом переваг перед звичайним амперометричним титруванням з одним індикаторним електродом: відсутність каломельного електроду; своєрідна форма кривих титрування дає можливість диференційного визначення декількох компонентів, які присутні у розчині сумісно. До переваг методу треба віднести і той факт, що різка зміна сили струму в кінці титрування створює умови для автоматизації процесу.

Окрім практичного застосування для аналітичних цілей, біамперометричне титрування може бути використано і як метод дослідження, оскільки метод поєднує у собі електрохімічні явища, які протікають на електроді, з чисто хімічними, які протікають в об'ємі розчину, що титрується. Спостереження за зміною сили струму на платинових електродах дозволяє робити висновки про стан досліджуваного іону у розчині, титранту, дозволяє у ряді випадків більш глибоко дослідити реакції комплексоутворення, окислення-відновлення, осадження; судити про склад осадів, що утворюються, їх розчинність; дослідити кінетику процесів, що протікають. Розглядаючи ці питання потрібно мати на увазі, що платинові електроди є досить чутливим інструментом та відображає не лише ті явища, які обумовлені складом розчину, але і залежать від стану їх поверхні, поляризації та інших факторів.

Як титранти у біамперометричному титруванні використовують органічні та неорганічні реагенти, які утворюють електрохімічно оборотну пару в процесі титрування. Так, калій трийодид, який містить у своєму складі оборотну окисно-відновну пару $I_2/2I^-$, було використано в аналізі таких металів, як ртуть(I, II), срібло(I), паладій(II), золото(III), платина(IV). При цьому, благородні метали в реакції з KI_3 можна розділити на дві групи:

I група – іони Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , які утворюють малорозчинні осадки йодидів і йодатів (реакції 1 і 2.1);

II група – іони $PdCl_4^{2-}$, $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$, які утворюють осадки тільки з йодид-іонами і не реагують з іонами IO_3^- (реакції 1 і 2.2):



Проведені дослідження для реакції Pt(IV) з калій трийодидом методом біамперометричного титрування дозволили встановити, що у сульфатнокислому середовищі реакція протікає дуже повільно (постійне значення сили струму встановлюється протягом 2–3 хв.), при цьому витрата титранту у точці еквівалентності відповідає заміщенню лише одного хлорид-іону. Повільне заміщення хлорид-іонів ускладнює використання реакції взаємодії Pt(IV) з KI₃ в аналізі, але форма кривої титрування дозволяє використовувати цю реакцію для фіксації точки еквівалентності більш швидких реакцій.

Перевірено, що Pd(II) і Au(III) кількісно титруються калій трийодидом не лише в оцтовокислому, але і у сульфатнокислому середовищі. Це дозволило здійснити титрування цих металів у різних бінарних сполученнях з Pt(IV). Зміни забарвлення розчину, які фіксувалися при вивченні взаємодії суміші Pt(IV)–Au(III) з калій трийодидом, використано при розробці методики визначення Au(III) у присутності Pt(IV) з візуальною фіксацією точки еквівалентності.

Досліджено умови електротитриметричного визначення Hg(I) і Hg(II) з використанням як титранту KI₃. Як фонові електроліти використовували ацетатні розчини. Утворення продуктів реакції Hg(II) з KI₃ – йодидів та йодатів ртуті(II) – протікає з утворенням проміжних різнолігандних ацетатних комплексів, що підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями.

Проведені дослідження дозволили встановити закономірності та індивідуальні особливості взаємодії благородних металів з калій трийодидом. Вперше експериментально доказано, що диспропорціонування йоду, яке зазвичай спостерігається у лужних середовищах, проходить і в кислому середовищі внаслідок зсуву рівноваги реакції при утворенні малорозчинних осадів MeI_m та Me(IO₃)_m для іонів Hg₂²⁺, Hg²⁺ і Ag⁺, та осаду MeI_m для іонів PdCl₄²⁻, AuCl₄⁻ і PtCl₆²⁻.

Для біамперометричного титрування використовують і сірковмісні органічні сполуки, використання яких значно розширило можливості застосування методу. Більшість сірковмісних реагентів, наприклад, диетилдитіокарбамінат, 8-меркаптохінолін та інші, утворюють у водних розчинах “змішані” електрохімічно зворотні пари O₂ розчинний у H₂O/RSH. Системи RS-SR/2RSH електрохімічно незворотні.

Для визначення ряду благородних металів в умовах електротитриметрії виявлялось перспективним використання як реагенту бензолдитіокарбоксилату тетраетіламонію (БДТК ТЕА) в ролі комплексоутворюючого ліганда або відновника. Аналіз вольтамперних кривих показав, що бензолдитіокарбоксилат утворює сполучену електрохімічно зворотню пару з розчиненим у воді киснем. Тому реагент можна рекомендувати і для використання в біамперометричному методі. Зростання току після моменту еквівалентності у більшості випадків обумовлений “роботою” змішаної пари розчинений O₂/надлишок БДТК ТЕА.

Використання БДТК ТЕА як реагенту дозволило розробити методики біамперометричного визначення таких благородних металів, як срібло(I), паладій(II), золото(III), іридій(IV), рутеній(VI), осмій(VI). Показано, що Pd(II) утворює з реагентом міцні малорозчинні комплексні сполуки з БДТК ТЕА. Для золота(III) ви-

явлено формування, у присутності хлорид-іонів, різнолігандного комплексу $\text{AuCl}(\text{БДТК})_2$. Іридій(IV) окислюють бензолдитіокарбоксілат до ди- або тетра-сульфіду, при цьому продукт реакції Ir(III) не утворює комплексів з титрантом. Рутеній(VI) та осмій(VI) кількісно титруються БДТК ТЕА у солянокислих розчинах у різних співвідношеннях – 2:1 та 1:4 відповідно.

Вперше БДТК ТЕА використаний для аналітичного визначення срібла(I). В залежності від природи фонового електроліту мольне співвідношення Ag(I):БДТК у точці еквівалентності різне: 1:1 для сірчано-, соляно-, оцтовокислих середовищ; 2:1 для роданіду амонію та ацетатного буферного розчину. Знайдено оптимальні умови і допустимі співвідношення металів для диференційних титрувань систем: Ag(I)-Ru(VI) ; Ag(I)-Ir(IV) .

Проведені дослідження дозволили встановити хімізм процесів взаємодії ряду метало-іонів з БДТК ТЕА при використанні різних по природі та кислотності фонових електролітів. Знайдено оптимальні умови визначення благородних металів та їх сполучень реагентом БДТК ТЕА методом біамперометричного титрування.

Таким чином, завдяки використанню біамперометричного методу, розширено відомості про взаємодію благородних металів з калій трійодидом та БДТК ТЕА. Аналіз відомих літературних даних та проведених досліджень показав, що перспективи розвитку використання біамперометричного методу в аналізі благородних металів пов'язані з розробкою більш чутливих та селективних методик, які поєднують експресність та можливість автоматизації.

Maryna Manzyuk, Tetyana Avdienko, Mykola Nikolenko

PERSPECTIVES OF THE USE OF BIAMPEROMETRY IN ANALYSIS OF NOBLE METALS

*Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Analytical Chemistry and
Chemical Technology of Nutritional Supplements and Cosmetics
8 Gagarin Ave., 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: manzyuk.marina@gmail.com*

Biamperometric titration is a promising method in the analysis of noble metals using inorganic and organic titrants, which form an electrochemically reversible pair in the titration process. The advantages of using potassium triiodide as a titrant in analytical practice for the determination of metals forming poorly soluble compounds studied using the biamperometric method for fixing the equivalence point. For the first time, BDTK TEA used as a complexing ligand or reducing agent in the biamperometric determination of a number of noble metals.

Keywords: electrochemical methods; biamperometric titration; noble metals; benzodithiocarboxylate tetraethylammonium; potassium triiodide

УДК 620.194

Мирослав ХОМА, Василь ІВАШКІВ, Світлана ГОЛОВЕЙ, Мар'ян ЧУЧМАН

КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛЕЙ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ В ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНИХ РОЗЧИНАХ ЗА НАЯВНОСТІ СУЛЬФІДВМІСНИХ ПЛІВОК

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна, e-mail: khomams@gmail.com*

Вступ. Руйнування матеріалів, які працюють в контакт з сірководневими середовищами, відбувається внаслідок корозії та наводнювання сталей [1-3]. Розвиток цих процесів залежить від хімічного складу та структури сталі, а також продуктів корозії, що формуються на їх поверхні. Відомо, що на сталях в середовищах з сірководнем утворюються сульфідні і оксиди заліза у послідовності: сталь – Fe_3O_4 – Fe_{1+x}S – FeS_{1+x} [4]. Зі збільшенням концентрації сірководню і рН розчину в продуктах корозії переважають пірит (FeS_2), троїліт (FeS) і канзит (Fe_9S_8). На армко залізі пірит і троїліт зменшують, а канзит збільшує швидкість корозії [5, 6]. Однак, вплив цих сполук на наводнювання сталей не досліджено.

Схильність до водневого окрихчення вуглецевих сталей залежить в основному від термообробки та вмісту вуглецю [7, 8]. Тому метою роботи було встановити сумісну дію сульфідів заліза, які будуть визначати швидкість електродних процесів і хімічного складу та структури сталей, від яких буде залежати ступінь цього впливу.

Методика експерименту. Досліджували армко залізо, сталі У8 і 45. Робочу частину зразків сталі і армко заліза ($S = 0,79 \text{ cm}^2$) зачищали наждаковим папером Р1200. Сульфідні заліза FeS_2 , FeS , Fe_9S_8 формували анодною поляризацією відповідно за концентрацій сірководню 1, 10 і 100 мг/л у розчинах з рН3,2; 7,2; 11,2 протягом однієї години [5]. Потім зразки промивали дистильованою водою і знежирювали ацетоном. Вольтамперні дослідження сталі виконували у розчині 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{ NaCl}$ за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Використовували потенціостат ІРС-Pro з триелектродною коміркою. Швидкість розгортки потенціалу 20 mV/s , оскільки за таких умов природа сульфідної плівки та її морфологія не змінюються. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння і перераховували за водневим. Допоміжний електрод – платина. Наводнювали зразки у вільноаерованому розчині 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{ NaCl}$ за однакової перенапруги $\sim 400 \text{ mV}$ протягом однієї години. Концентрацію абсорбованого металом водню визначали вакуумно-екстракційним методом за температури 200°C (C_{H}). За таких умов визначають вміст дифузійно-рухливого водню, який найбільше впливає на схильність сталей до корозійного розтріскування.

Результати досліджень. Електрохімічні дослідження корозійної тривкості досліджуваних зразків показали, що ефективність корозійних процесів залежить від хімічного складу сталі: корозія армко заліза перетікає за катодного контролю, сталі У8 за змішаного, а сталі 45 за анодного зі швидкостями 0,042, 0,083 та $0,218 \text{ mA/cm}^2$ відповідно (рис. 1). Перенапруга катодних реакцій за струму 1 mA/cm^2 на сталі У8 – $\sim 174 \text{ mV}$, а на армко залізі і сталі 45 є меншою на ~ 70 та 80 mV від-

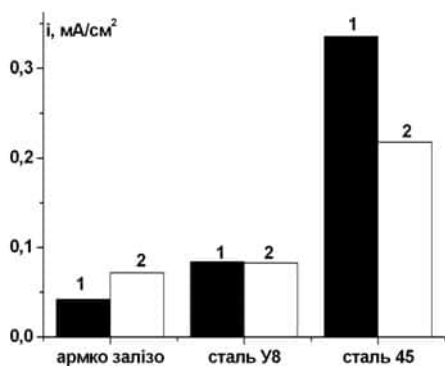


Рис. 1. Швидкість катодних (1) й анодних (2) процесів у розчині 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\%\text{NaCl}$ на армко залізі і сталях У8 і 45

Fig. 1. The rate of cathode (1) and anode (2) processes in a solution of 0.5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ on armco iron and 0.8% C and 0.45% C steels

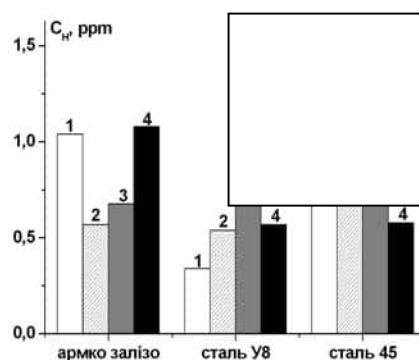


Рис. 2. Концентрація абсорбованого водню армко заліза, сталей У8 і 45 за наявності на поверхні сульфідів заліза: 1 – без плівки; 2 – FeS_2 ; 3 – FeS ; 4 – Fe_9S_8

Fig. 2. Concentration of absorbed hydrogen of armco iron, 0.8% C and 0.45% C steels in the presence of iron sulfide on the surface: 1 – no film; 2 – FeS_2 ; 3 – FeS ; 4 – Fe_9S_8

повідно. Отже, перенапряга водню на перліті є майже в два рази вищою, ніж на фериті. На сталі 45 її визначає якраз наявність феритної складової. Кількість абсорбованого металом водню найменша в сталі У8 (0,34 ppm), а в армко залізі і сталі 45 є майже втричі більшою (рис. 2).

За формування на поверхні сталі У8 піриту її швидкість корозії зменшується в $\sim 4,0$, троїліту $\sim 7,5$, а канзиту $\sim 2,2$ рази. За наявності на поверхні сталі У8 сульфідів швидкість корозії визначають переважно анодні процеси, які уповільнюються, у той час як катодні пришвидшуються. Сульфід заліза сформовані на поверхні сталі 45 збільшують швидкість її корозії: пірит в $\sim 1,5$, троїліт $\sim 1,3$, а канзит $\sim 1,1$ рази. Електрод Сталь 45– FeS_2 кородує за катодного контролю, Сталь 45– FeS – змішаного, а Сталь 45– Fe_9S_8 анодного.

На армко залізі пірит і троїліт зменшують, а канзит збільшує кількість абсорбованого водню [7]. За катодної поляризації сталь У8 з плівкою піриту поглинає $\sim 0,55$ ppm водню, а сталь 45 майже вдвічі більше. Троїліт на сталі 45 незначно

Таблиця 1. Швидкість окисно-відновних процесів на сталях У8 і 45 за наявності на їх поверхні сульфідів заліза

Table 1. The rate of oxidation-reducing processes on 0.8% C and 0.45% C steels in the presence of iron sulfide on their surface

Сульфідна плівка	Сталь У8		Сталь 45	
	Швидкість катодних та анодних процесів, mA/cm^2			
	Катод.	Анод.	Катод.	Анод.
Пірит	0,101	0,021	0,330	0,928
Троїліт	0,097	0,011	0,293	0,394
Канзит	0,096	0,037	0,778	0,247

зменшує концентрацію абсорбованого металом водню, а на сталі У8 його кількість зростає в ~4,4 рази. Канзит на сталі У8 збільшує кількість абсорбованого металом водню на ~68 %, а на сталі 45 його зменшує на ~42%.

Таким чином, сульфідні плівки впливають на ефективність катодних й анодних процесів, зокрема на перенапругу водневої деполяризації і відповідно на кількість виділеного водню при корозії, а структура сталі визначає ступінь її наводнювання.

Висновки. Армко залізо кородує за катодного контролю, сталь 45 – анодного, а корозія сталі У8 відбувається за змішаного контролю. Формування на їх поверхні сульфідів заліза переважно призводить до зміни природи лімітуючої стадії корозії. Вони також можуть впливати на реакцію каталітичної або електрохімічної рекомбінації атомів водню змінюючи їх поверхневу концентрацію. Її зростання теж може сприяти наводнюванню металів, схильність до якого буде визначатися їх структурою.

1. Хома М. С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 55 – 66.
2. Carter T.J., Cornish L.A. Hydrogen in metals // Engineering Failure Analysis. – 2001. – Vol. 8. – P. 113–121.
3. Barannikova S.A., Lunev A.G., Nadezhkin M.V., Zuev L.B. Effect of hydrogen on plastic strain localization of construction steels // Adv. Mater. Res. – 2014. – Vol. 880. – P. 42–47.
4. Радкевич О. І., Похмурський В. І. Вплив сірководню на робоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 157 – 169.
5. Sardisco J. B., Pitts R. E. Corrosion of iron in an H₂S–CO₂–H₂O-system. Composition and protectiveness of the sulphide film as a function of pH // Corrosion. – 1965. – Vol. 21, Is. 11. – P. 350–354.
6. Хома М.С., Головей С., Івашків В. Окисно-відновні процеси на армко залізі в сульфідвмісних лужних середовищах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – №5. – С. 38-43.
7. Świek J. Hydrogen degradation of high-strength steels // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. – 2009. – Vol. 37. – P. 193–212.
8. Винар В., Василів Х., Мардаревич Р., Похмурський А., Вороняк Т., Стасишин І. Трансформація у поверхневих шарах матеріалів з феритною та перлітною структурою після електролітичного наводнювання // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – Спец. вип., №11. – С. 88–93.

Myroslav Khoma, Vasyli' Ivashkiv, Svitlana Holovei, Mar'yan Chuchman

CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND DIFFERENT STRUCTURES OF STEELS IN CHLORIDE-ACETATE SOLUTIONS UNDER THE PRESENCE OF SULPHIDES FILMS

*H.V. Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine, e-mail: khomams@gmail.com*

The influence of chemical composition and steel structure on the rate of oxidation-reducing processes was investigated. The rate of corrosion increases in the low armko iron, 0.8%C steel, 0.45%C steel was established. The amount of metal absorbed by hydrogen is greatest in 0.45%C steel. The influence of sulfide films on electrode processes and flooding in a chloride-acetate solution determines not only their chemical composition, but also the structure of steels on the surface of which they are formed.

Key words: steel, structure, corrosion, overvoltage, hydrogenation, sulfides

УДК 371.134+372.854

Галина НИЧИПОРУК¹, Зіновія ШПИРКА¹, Михайло СОЛТИС²

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЇ У ШКІЛЬНОМУ КУРСІ ХІМІЇ

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра неорганічної хімії*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail : halyna.nychporuk@lnu.edu.ua*

За сотні тисяч років свого існування людство все ширше використовує досягнення хімії та фізики. Сьогодні велику популярність здобули пристрої, які живляться від автономних і малогабаритних джерел струму: автомобілі, електроінструменти, транзисторні приймачі, ліхтарики, годинники, телефони, комп'ютерна техніка тощо.

Слово “батареяка” відоме усім. Проте, далеко не кожен користувач знає принцип роботи таких батарейок.

Навчальна програма з хімії передбачає вивчення у 9 класі теми “Хімічні реакції” [1]. У ній розглядають суть електролітичної дисоціації кислот, основ, солей у водних розчинах, реакції обміну між розчинами електролітів й умови їхнього перебігу, вивчають окисно-відновні процеси.

Щоб зацікавити учнів вивченням окисно-відновних реакцій та допомогти зрозуміти суть цього процесу, показати їхнє значення у житті людини, природі й техніці та зв'язати даний матеріал з фізикою чи біологією, необхідно щоб учні знали, що реально перенесення електронів від відновника до окисника можна спостерігати в хімічних джерелах струму – гальванічних елементах і акумуляторах. У темі 2 “Електричні явища. Електричний струм” (фізика, 8 клас) вивчають джерела електричного струму, акумулятори, гальванічні елементи [2]. У повсякденному житті ми здебільшого маємо справу з хімічними джерелами електричного струму. Тема 3 “Хімічні реакції” (хімія, 11 клас, рівень стандарту) передбачає вивчення поняття про гальванічний елемент як хімічне джерело електричного струму [3].

Більшість користувачів не розуміє принципової різниці між роботою гальванічного елемента й акумулятора: перший одноразовий у використанні, другий – багаторазовий, здатний накопичувати енергію циклічно, використовує оборотну електрохімічну реакцію. Тому, на нашу думку, на міжпредметній основі з фізикою необхідно пояснювати питання, що пов'язані зі взаємними перетвореннями хімічної та електричної форм енергії.

У більшості шкільних підручників з хімії ці питання висвітлено недостатньо або взагалі не висвітлено. У підручниках [4, 5] коротко описано принцип роботи батарейки, згадано про гальванічні елементи, однак немає жодної інформації про вплив відпрацьованих джерел струму, на довкілля, не зроблено наголос на важливості їхньої утилізації, що також має велике значення для екологічного виховання учнів.

Ми вважаємо, що окремі питання електрохімії у шкільному курсі можна розглядати під час виконання міжпредметних навчальних проєктів. Наприклад, непо-

ганою ілюстрацією роботи гальванічних елементів буде їхнє виготовлення в домашніх умовах з овочів (картоплі, огірків, цибулі) та фруктів (лимонів, яблук, апельсинів), мідного дроту (монети) і залізного цвяха. Такий експериментальний проєкт завжди можна виконати під наглядом батьків, він є достатньо безпечним, не займає багато часу, недорогий. Це сприятиме поглибленню знань учнів, формуванню ключових компетентностей та пізнавального інтересу до вивчення хімії.

1. Хімія. 7–9 класи: програма для загальноосвітніх навчальних закладів (оновлена), затверджена наказом МОН України від 07.06.2017 № 804.
2. Фізика. 7–9 класи: програма для загальноосвітніх навчальних закладів (оновлена), затверджена наказом МОН України від 07.06.2017 № 804.
3. Хімія. 10–11 класи: рівень стандарту. Навчальна програма для закладів загальної середньої освіти. (наказ МОН України № 1407 від 23.10.2017 р.).
4. Григорович О. В. Хімія: підруч. для 9 кл. загальноосвіт. навч. закл. – Харків: Ранок, 2017. – 256 с.
5. Попель П. П., Крикля Л. С. Хімія: підруч. для 9 кл. загальноосвіт. навч. закл.. – Київ: Академія, 2017. – 240 с.

Halyna Nychporuk¹, Zinoviya Spyrka¹, Mykhaylo Soltys²

**SOME ASPECTS OF THE STUDY ELECTROCHEMISTRY
IN THE SCHOOL COURSE OF CHEMISTRY**

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Inorganic Chemistry,*

²*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua*

Some aspects of the study of electrochemical processes in the course of chemistry of high school are described. The programs of school courses of chemistry and physics are analyzed.

The principles of the operation of galvanic elements and accumulators can be presented during realization of interdisciplinary educational projects.

Key words: electrochemistry, school courses of chemistry

УДК 544.653

Мирослав ХОМА, Богдан ДАЦКО, Василь ІВАШКІВ**ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНЮ НА
КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ ЦИНКУ***Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна, e-mail: vasy1-1@ukr.net*

Особливості процесу морської корозії полягають у високій агресивності середовища: як самої води, так і навколишньої атмосфери. Склад морської води іноді може зіграти досить велику роль в розвитку корозії. Наприклад, присутність у воді сірководню полегшує перебіг як катодного, так і анодного процесів корозії. На поверхні металу утворюються важкорозчинні сульфідні, крім того йде підкислення середовища. Іони хлору, бром, йоду навіть при дуже малому їх вмісті теж прискорюють процес морської корозії металів. Рух водних мас впливає на швидкість дифузії кисню. При інтенсивному перемішуванні води процес проходить переважно з кінетичним контролем, а при нерухомій воді – з дифузійним. Дуже часто в морських умовах посилюється контактна корозія металів, що зумовлено високою електропровідністю морської води. Дуже багато металів, знаходячись в морській воді, стають катодами по відношенню до сталі. Морська корозія поблизу ватерлінії завжди носить посилений характер [1-3].

Одним з методів захисту корозійно-нестійких металів (вуглецеві сталі) є нанесення на їх поверхню шару іншого металу, що володіє меншою швидкістю корозії в даному середовищі (хромування або нікелювання), або зумовлює протекторний захист металу (цинкування).

Для встановлення можливості захисту сталей від сірководневої корозії та корозійного розтріскування досліджено цинкові покриття нанесене з розплаву.

Мета роботи – дослідження корозійно-електрохімічних властивостей цинкового покриття, для можливого захисту від сірководневої корозії

Матеріали та методики досліджень. Досліджували цинкове покриття, нанесене шляхом занурення зразків зі сталі 20 в розплав цинку за температури 590°C. Товщина покриття – 100 мкм.

Дослідження проводили у модельній морській воді (МВВ) 3%-ий розчин морської солі: ($\text{NaCl} \leq 86,5\%$; $\text{Ca}^{2+} \leq 1,5\%$; $\text{Mg}^{2+} \leq 2,0\%$; нерозчинні у воді речовини $\leq 3,0\%$), без сірководню та з різним його вмістом : 15 мг/л; 75 мг/л; 150 мг/л; 2,8г/л.

Електрохімічні дослідження виконані за загальноприйнятими методиками з використанням потенціостату ПИ-2МК-10А. Електродом порівняння служив насичений хлоридсрібний електрод, а допоміжним – платиновий дріт. Поляризаційні криві знімали із швидкістю розгортки потенціалу 1,0 мВ/с.

Результати досліджень та їх обговорення. Форма поляризаційних анодних кривих у морській воді з сірководнем та без нього (рис. 2, а, криві 1'–6') практично однакова, що вказує на неістотний вплив сірководню на анодні процеси. Отже цинку сульфід не пасивує поверхню цинку в цих розчинах. Він може утворюватися у приелектродному шарі, або на поверхні електрода але внаслідок нещіль-

ності та поганій адгезії з металом на анодній кривій це не відображається. Утворення сульфиду цинку спостерігається візуально і він легко механічно знімається з поверхні. Процес, переважно, проходить за реакцією $Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$, оскільки за pH 4 весь сірководень знаходиться переважно у молекулярному стані. Оскільки ZnS та $Zn(OH)_2$ візуально практично не відрізняються, висновок про те, що за pH 4 у морській воді, насиченій сірководнем, утворюється саме цинку сульфід зроблено на основі діаграми Пурбе [4]. Згідно з нею в межах pH 2...5,5 у розчині можуть знаходитись іони цинку, а за pH > 5,5 може утворюватись $Zn(OH)_2$. Отже, за pH 4 стійким є лише ZnS, який є продуктом корозії.

Отже швидкість корозії у морській воді насиченій сірководнем та без нього визначається природою та швидкостями катодних процесів, які залежать від pH середовища (концентрації сірководню) та наявності або відсутності розчиненого кисню.

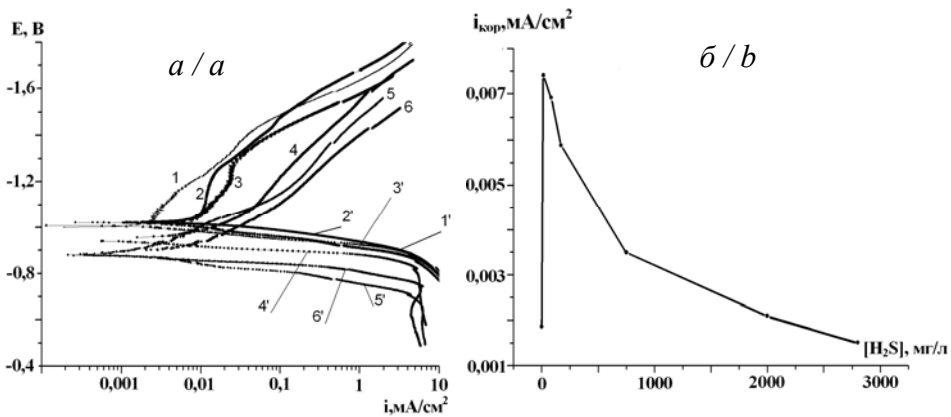


Рис. 1. Поляризаційні криві гарячого цинкового покриття у морській воді деаерованій аргонем (1 1') природно аерованій (2 2'); і морській воді з сірководнем концентрацією (мг/л): 15 (3 3'); 75 (4 4'); 150 (5, 5'); 2,8 г/л (6, 6') (а) та крива зміни швидкості корозії залежно від концентрації сірководню (б)

Fig. 1. Polarization curves of hot zinc coating in sea water deaerated with argon (1, 1') naturally aerated (2 2'); and seawater with hydrogen sulfide at concentration (mg/l): 15 (3 3'); 75 (4 4'); 150 (5, 5'); 2,8 g/l (6, 6') (a) and the curve of changing rate of corrosion depending on the concentration of hydrogen sulfide (b)

Це підтверджують дослідження у морській воді, насиченій аргонем. За відсутності кисню суттєво знижується швидкість катодного процесу (рис. 2, а, крива 1) і швидкість корозії становить $\sim 0,0020$ mA/cm². Швидкість анодних процесів при цьому практично не змінюються, що підтверджує попередній висновок.

Електрохімічні дослідження в морській воді з різним вмістом сірководню показали що за незначної концентрації сірководню (15 мг/л) у морській воді швидкість корозії зростає майже у 4 рази (рис. 2, б). Це зумовлено зменшенням pH розчину від 6,4 до 5,2 і відповідно зростанням кількості деполіаризатора за рахунок H₂S.

Подальше збільшення концентрації сірководню супроводжується зменшенням pH розчину, при цьому зменшується і швидкість корозії цинкового покриття. Це

може бути зумовлено зростанням кількості ZnS в приелектродному шарі, який блокуючи поверхню, зменшує швидкість водневої деполяризації.

Висновки

1. Наявність сірководню у морській воді практично не впливає на характер анодних процесів і суттєво змінює ефективність катодних, які і визначають швидкість корозії.

2. Із зростанням концентрації сірководню швидкість корозії зменшується, що може бути зумовлено зростанням кількості ZnS в приелектродному шарі, який блокуючи поверхню, зменшує швидкість водневої деполяризації.

1. *Василенко И.И., Мелехов Р.К.* Коррозионное растрескивание сталей. – К.: Наук. думка, 1977. – 271 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник в 2-х томах под. ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987,–688 с.
3. Морская коррозия. Справочник под. ред. Л.Л. Шрайера М.; Металлургия, 1981. – 632с.
4. Справочник химика: / [ред. Никольский Б. П.] – М.: Химия, 1965, Т 3. – 1004 с.

Myroslav Khoma, Bogdan Datsko, VasyI Ivashkiv

INFLUENCE OF HYDROGEN SULFIDE CONCENTRATION ON THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES COATING OF ZINC BASIS

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine,
Naukova Str., 5, 79060 Lviv, Ukraine, e-mail: vasyI-1@ukr.net*

The corrosion-electrochemical properties of zinc coatings deposited from the melt in natural aeration and deaerated argon in sea water, as well as in seawater with different concentrations of hydrogen sulfide were studied. It is shown that the rate of corrosion of the investigated coating is determined by the speed of cathode processes. Also, the rate of corrosion depends on the concentration of hydrogen sulfide and decreases with its growth.

Key words: corrosion-electrochemical properties, zinc coatings, hydrogen sulfide, rate of corrosion

УДК 615.2/3:547] 074

Mykola BLAZHEYEVSKI¹, Serhij GUBSKII**COULOMETRIC DETERMINATION OF L-CYSTINE BY OXIDATION
REACTION WITH ELECTROGENERATED CHLORINE**

¹ *National University of Pharmacy, Department of Physical and Colloid Chemistry,
4 Valentynivs'ka Str., 61168 Kharkiv, Ukraine, e-mail: blazejowski@ukr.net*

² *Kharkiv State University of Food Technology and Trade,
Department of Chemistry, Microbiology and Hygiene of Nutrition,
333 Klochkivskaya Str., 61051 Kharkiv, Ukraine*

L-Cystine is one of the well-known substitutable alpha-amino acids, a stable (oxidized) form of the amino acid of cysteine. The amino acids of L-Cystine and L-Cysteine are involved in the formation of peptides (insulin and immunoglobulins) and proteins in the formation of their structure. The body easily converts them into one another, in the metabolism they are equivalent. Most of these two amino acids are contained in the proteins of the human and animal's covering tissues: hair (up to 14%), horns (up to 7%), and skin. L-Cystine provides elasticity of keratin. Therefore, this substance is included in the vitamin complexes to improve the appearance (skin and hair), biologically active additives and shampoos. But this is not the only application of cystine. The spectrum of drugs is wide and encompasses not only illnesses associated with worsening of the skin, but also cases of intoxication with heavy metals (due to the ability to form complexes with metal ions, L-Cystine and Cysteine, were effective in poisoning with copper and other metal salts, and therefore help to deduce them from an organism). As a food additive (E921) for the improvement of flour products, sodium and potassium salts of L-cystine are used. A drug with the same name L-Cystine exhibits antioxidant; hepatoprotective; detoxification immunomodulatory wound healing; mucolytic and expectorant actions. Often, cystine is used to treat diabetes, Alzheimer's disease, bronchitis and protein deficiency. This substance is involved in the metabolism and helps with violations of connective tissues; it is also prescribed during the period of rehabilitation after operations and in diseases of the joints. The drug has two forms of release: capsules and ampoules. L-Cystine is also part of other combined medications. Thus, one hypoxic tablet of the drug "Eltacin" contains as active substances L-Cystine 70 mg, glycine 70 ml, L-glutamic acid; Excipients: Methylcellulose 7.8 mg, Magnesium stearate 2.2 mg. A mixture of these substitutable amino acids is metabolic regulators: increase the intracellular concentration of glutathione and the activity of glutathione dependent enzymes, normalize oxidation-reduction processes and utilization of oxygen in tissues, and therefore the drug exhibits antioxidant, antihypoxic, increasing the processes of ATP synthesis, increases efficiency, etc. The European Pharmacopoeia 8.0 [1] for the quantitative determination of L-Cystine recommends the method of inverse bromometry with visual fixation of cl. T. However, the interaction with bromine runs long, the interaction time should be no less than 10 minutes, and there is also a very large spread of the values obtained. The need for prior standardization of titrant (sodium thiosulfate) leads to an additional increase in analysis time. In addition, the sensitivity of the recommended method is limited by a relatively high concentration of titrant (0.05 mol/L). Therefore, a decision was taken to determine the L-Cystine by electrically generated free chlorine used the procedure described in [2].

It was established that L-Cystine interacts with electrically generated Chlorine rapidly and in a ratio of 1 to 5. L-Cystine spend 10 electrons during oxidation. The preliminary results of the measurements show that optimum determination conditions are the following: 2 mol/L NaCl in 0.5 mol/L sulfate acid solution. The results obtained are in agreement with the literature data [3]. The electrogeneration of chlorine was performed on a platinum electrode under a constant current of 2.5 mA. The end-point of titration was established potentiometrically with platinum and silver chloride electrodes [2]. The coefficients of the regression equation, evaluation of precision and accuracy, *LOD* and *LOQ* of the proposed method are given in the Tables 1–3. The proposed method was applied for the analysis of of L-Cystine in tablets "Eltacin" (Table 4).

Table 1. Regression output ($Y=a+b\cdot X$)

Таблиця 1. Коефіцієнти рівняння регресії $Y=a+b\cdot X$

Parameter	Data
Range, $\mu\text{g/g}$	0,8-87,9
Regression equation:	$Y=a+bX$
Slope, b	0,0402
Intercept, a	0,0005
Regression coefficient, r	0,999
Standard deviation of the analytical signal, S_a	0,0031
<i>LOD</i> , $\mu\text{g/g}$	0,25
<i>LOQ</i> , $\mu\text{g/g}$	0,76

Table 2. Results of analysis of model solutions of L-Cystine ($n = 4$, $P = 0.95$)

Таблиця 2. Результати аналізу модельних розчинів L-Цистину ($n = 4$, $P = 0.95$)

Amount taken, $\mu\text{g/g}$	Amount found, $\bar{x}\pm t_{\alpha}\cdot S$, $\mu\text{g/g}$	Recovery \pm RSD, %	δ , %
1,99	2,01 \pm 0,08	101,0 \pm 1,25	+1,00
15,9	16,0 \pm 0,8	100,4 \pm 1,57	+0,63
59,2	59,7 \pm 0,6	100,9 \pm 0,32	+0,84
65,9	65,5 \pm 0,6	99,5 \pm 0,29	-0,61
87,9	87,2 \pm 0,7	99,2 \pm 0,25	-0,80

Table 3. Evaluation of systematic error by the method of "additives"

Таблиця 3. Оцінювання систематичної похибки методом «добавок»

Amount founded L-Cystine in <i>Eltacine</i> , μg	Amount added L-Cystine, μg	Calculated amount L-Cystine, μg	Total amount found L-Cystine, μg	Recovery \pm RSD, %	δ , %
165,1	46,2	211,3	209,7	99,87 \pm 0,51	- 0,13%
99,2	46,6	145,8	145,8		
33,3	47,9	81,2	81,4		

Table 4. Results of analysis of L-Cystine in tablets "Eltacin" by the proposed method ($n = 4, P = 0.95$)

Таблиця 4. Результати кількісного визначення L-Цистину в пігулках «Елтацин» запропонованим методом ($n = 4, P = 0.95$)

<i>Labelled amount, mg</i>	<i>Permissible interval, mg</i>	<i>Amount found, mg</i>	<i>Recovery \pm RSD, %</i>
70,0	64,7–75,3	71,2 \pm 0,4	101,7 \pm 0,35

Thus, the method of quantitative determination of L-Cystine in a substance and tablets "Eltacin" is proposed with the help of coulometric titration, which allows obtaining accurate results with RSD \leq 1.6%.

1. *Council of Europe, EDQM.* European Pharmacopoeia 8.0. – Strasbourg: Council of Europe, 2013. – 3655 p.
2. *Gubsky S. , Nikitin I., Evlash V., Nemirich O.* Iodine content determination in dried talli of laminaria by galvanostatic coulometry // Ukrainian Food Journal. – 2015.– Vol. 4, Is. 2. – P. 320–327.
3. *Ciesielski W., Skowron M.* Coulometric Titration of Disulfides with Electrogenerated Chlorine. // Chem. Anal. – 2005.– Vol. 50. – P. 47–53.

Микола БЛАЖЕЄВСЬКИЙ¹, Сергій ГУБСЬКИЙ²

**КУЛОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ L-ЦИСТИНУ ЗА РЕАКЦІЮ ОКИСНЕННЯ
ЕЛЕКТРОГЕНЕРОВАНИМ ХЛОРОМ**

¹*Національний фармацевтичний університет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Валентинівська, 4, 61168 Харків, Україна, e-mail: blajejowski@ukr.net*

²*Харківський державний університет харчування та торгівлі, кафедра хімії, мікробіології та
гігієни харчування, вул. Клочківська, 333, 61051 Харків, Україна*

Запропонований новий метод кількісного визначення вмісту основної речовини у субстанції L-Цистину та препараті «Елтацин», котрий ґрунтується на кулонометричному титруванні L-Цистину електрогенерованим хлором у кислому середовищі. Оптимізовано умови електрогенерації титранта з мінімальної похибкою визначення: фоновий електроліт - 0,5 моль/л розчин сульфатної кислоти та 2,0 моль/л натрій хлориду, силу струму $I=2-3$ мА. Здійснена процедура валідації опрацьованої методики за такими параметрами: робочий діапазон з межами визначення, правильність та відтворюваність, межа виявлення та межа кількісного визначення. Показано, що запропонована методика дозволяє отримувати достатньо точні (правильні та відтворювані) результати визначення вмісту L-Цистину як у субстанції L-Цистину, так і у пігулках «Елтацин», з RSD \leq 1.6%.

Ключові слова: кулонометрія, L-Цистин, хлор, Елтацин

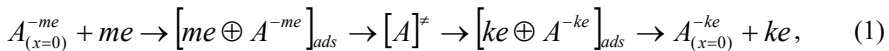
УДК 541.13

*Vladimir JELALI***IMPEDANCE OF DEPENDENT STAGES OF ADSORPTION**

61129 Kharkiv, Ukraine. e-mail: vvdgelali@gmail.com

In accordance with modern concepts of electrochemical kinetics, the mechanism of electrode processes can be limited both by delayed stages of adsorption and (or) discharge-ionization, and by slower stages of supply (removal) of ions to (from) the electrode surface. In this paper, we present the derivation of equations describing the dependence of the parameters of the adsorption impedance, when diffusion limitations are absent (both at the stage of approach and the removal of ions to (from) the electrode surface ($Z_W = 0$)).

For this we consider the following reaction scheme:



where $A_{(x=0)}^{-ke}$ and $A_{(x=0)}^{-me}$ both the reduced and oxidized forms, the index $x = 0$ signifies the ions in the inner Helmholtz plane, the index *ads* – signifies the ions in the adsorbed state, $[A]^\ddagger$ – a reactive activated complex. For simplicity, we assume that the rate of the discharge stages - ionization is high, and the adsorption-desorption processes are the rate determining. In this case, as shown by Frumkin and Melik-Gaikazyan, the equation [1] is valid:

$$Y_A = -A\omega^2 C_{i(\omega=0)} / (\omega^2 + A^2) + jA^2 \omega C_{i(\omega=0)} / (\omega^2 + A^2), \quad (2)$$

where Y_A is adsorption admittance. It follows from (2) that the adsorption process is characterized by adsorption capacity $C_{i(\omega=0)}$.

According to the theory of similarity $Z \equiv Y^{-1}$. Then the adsorption impedance is:

$$Z_A = -1 / C_{i(\omega=0)} A - j / \omega C_{i(\omega=0)}, \quad (3)$$

therefore, the adsorption resistance and the adsorption capacity are:

$$R_A = -1 / C_{i(\omega=0)} A, \quad (4)$$

$$C_{i(\omega=0)} = (\partial q / \partial \Pi)_E (\partial \Pi / \partial E)_c. \quad (5)$$

According to [1], $A = \text{const}$ and has a negative value, and the value $C_{i(\omega=0)}$ for a constant E does not change.

However, both the Frumkin-Melik-Gaikazyan theory and the Armstrong theory, based on the theory [1], do not allow us to find the dependence of the adsorption capacity on the potential. Sotnikov and Esin derived the equation for the $C_A = f(E)$ dependence in the case of the generalized Temkin's isotherm [2]. Therefore, it is the fundamental interest to find the relationship between $Re Z$ and $-Im Z$ of the adsorption impedance Z and the potential for systems with adsorption control.

However, both the Frumkin-Melik-Gaikazyan theory and the Armstrong theory, based on the theory [1], do not allow us to find the dependence of the adsorption capacity on the potential. Sotnikov and Esin derived the equation for the $C_A = f(E)$ dependence in the case of the generalized Temkin's isotherm. Therefore, it is the fundamental interest to find the relationship between ReZ and $-ImZ$ of the adsorption impedance Z and the potential for systems with adsorption control.

Since the charge of the metal liner of the DES is written as equation

$$q = nF\Pi = nF(\Pi_{Red} - \Pi_{Ox}), \quad (6)$$

and at the edges of the polarization curve for large cathode and anodic polarizations as:

$$dq / d\Pi = (\partial q / \partial \Pi_{Red})_E = nF \quad (7)$$

and

$$dq / d\Pi = -(\partial q / \partial \Pi_{Ox})_E = -nF, \quad (8)$$

so

$$C_{i(\omega=0)} = nFd\Pi / dE. \quad (9)$$

According to [2]

$$C_A = \pm(nF / s)d\theta / dE \quad (10)$$

where θ – is the degree of filling of the surface, nF – the amount of electricity consumed for the formation of 1 mole of adsorbate, s is the molar surface of the adsorbate. In view of the fact that the total filling of the electrode surface

$$\theta = (\Gamma_{Red} + \Gamma_{Ox}) / \Gamma_{\infty} = \Gamma / \Gamma_{\infty} \quad (11)$$

the differential of the total degree of filling is

$$d\theta = d(\Gamma_{Red} + \Gamma_{Ox}) / \Gamma_{\infty} = d\Gamma / \Gamma_{\infty} \quad (12)$$

then (11) can be written as

$$C_A = \pm(nF / s\Gamma_{\infty})d\Gamma / dE \quad (13)$$

and finally

$$C_A = \pm nFd\Gamma / dE. \quad (14)$$

It is easy to see that equations (9) and (14) are equivalent. Therefore, it becomes obvious that the theory of Sotnikov and Yesina operates with the adsorption capacity of Frumkin – Melik-Gaikazyan.

Substituting (14) into (4) we have

$$R_A = -1 / A(\pm nFd\Gamma / dE) \quad (15)$$

The adsorption isotherms used in this work were taken from the Parsons table given by Delahay in [3]. We have obtained for all these cases the analytical form of the components of the adsorption impedance of the reduced potential.

Adsorption impedance for the Langmuir's isotherm

$$Z_A = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{A\Gamma_{\infty}} \frac{(1 + \exp(-\Gamma_{\infty} / RT)) \exp(\nu)}{[-1 - \exp(-\Gamma_{\infty} / RT) + \nu \exp(-\Gamma_{\infty} / RT)]} \left(\frac{\omega + Aj}{\omega} \right). \quad (16)$$

Adsorption impedance for the Temkin's isotherm

$$Z_A = -2 \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{\sqrt{g}}{A\Gamma_\infty} e^{-0.5\nu} \left(\frac{\omega + Aj}{\omega} \right). \quad (17)$$

Adsorption impedance for the generalized Temkin's isotherm

$$Z_A = -\frac{RT}{n^2 F^2} \frac{f}{A\Gamma_\infty} \frac{(ch(0.5\nu)^2 - 1 + ch(0.25f))^2}{sh(0.25f)ch(0.25f)} \frac{\omega + jA}{\omega}. \quad (18)$$

Adsorption impedance for the Frumkin's isotherm

$$Z_A = -\frac{RT}{n^2 F^2} \frac{g}{A\Gamma_\infty} \frac{\left(2RT\Gamma_\infty - 2RT\Gamma_\infty \ln(\beta/\Gamma_\infty) - \frac{RT^2}{g} \ln(\beta/\Gamma_\infty)^2 \right)}{(2\Gamma_\infty g + RT \ln(\beta/\Gamma_\infty))} \exp(-\nu) \frac{\omega + jA}{\omega}. \quad (19)$$

Consequently, knowing the dependence of C_A and R_A on the polarizing potential, various experimental data for ν can be explained. It is shown that the $\ln C_A / C_A^{min} = f(E)$ and $\lg C_A = f(E)$ dependences have linear sections with slopes of the inverse dependences $\ln R_A / R_A^{min} = f(E)$ and $\ln R_A = f(E)$.

Conclusions: The mechanism of electrochemical *Red-Ox* reaction proceeding through two adsorbed states and an activated intermediate reaction complex with a limited delayed adsorption stage is proposed. A theory has been constructed for the adsorption mechanism of the reaction, which makes it possible to describe the dependence of the real and imaginary components of the adsorption impedance on the polarizing potential in the case of different types of adsorption isotherms. The existence of linear $\ln R_A = f(E)$ and $\ln C_A = f(E)$ dependences for the adsorption mechanism of electrode processes is theoretically established.

1. Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И. Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод – раствор переменным током // ДАН СССР. 1951. – Т. 77. – № 5. – С. 855 – 858.
2. Сотников Н.И., Есин О.А., Симкин Н.М. Зависимость адсорбционной pseudоемкости от потенциала в случае применимости изотермы Темкина // ДАН СССР. 1971. – В. 201. – С. 148 – 151.
3. Делакхей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М.: Мир. – 1967. – 351 с.

Володимир Джелалі

ІМПЕДАНС УПОВЛІНЕННЯ СТАДІЙ АДСОРБЦІЇ

61129 Харків, Україна, e-mail: vvdgelali@gmail.com

Запропоновано механізм електрохімічної *Red-Ox* реакції, що протікає через два адсорбованих стана і активований проміжний комплекс з лімітуючою сповільненою адсорбційною стадією. Побудована теорія для адсорбційного механізму реакції, що дає можливість описати залежність реальної і уявної компонент адсорбційного імпедансу від поляризуючого потенціалу в разі різних типів ізоTERM адсорбції. Теоретично встановлено існування лінійних $\ln R_A = f(E)$ і $\ln C_A = f(E)$ залежностей для адсорбційного механізму електродних процесів.

Ключові слова: електрохімія, адсорбційний імпеданс, ізоТерма адсорбції, активований комплекс, уповільнена стадія

УДК 620.194.22

*Людмила НИРКОВА***ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТРУБНОЇ СТАЛІ РІЗНОЇ КАТЕГОРІЇ МІЦНОСТІ**

Інститут електрозварювання імені Е.О. Патона, відділ «Зварювання нафтогазопровідних труб», вул. Казимира Малевича, 11, 03150 Київ, Україна, e-mail: lnyrkova@gmail.com.

Використання труб зі сталі підвищеної міцності в теперішній час набуває все більшого розповсюдження, як в видобувній промисловості, так і в газо транспортній системі. Однак, в умовах комплексного протикорозійного захисту, зокрема електрохімічного, спостерігається втрата пластичних властивостей сталі тим більше, чим більша її міцність [1-3].

Тому мета роботи полягала у порівнянні електрохімічних та корозійно-механічних властивостей сталі різного рівня міцності, з метою аналізу перспектив застосування високоміцної сталі для магістральних трубопроводів в умовах комплексного протикорозійного захисту.

Дослідження проводили на зразках трубною сталі типу X70 та X80, виготовлених з труб діаметром 1420 мм з товщиною стінки 15,7 мм. Границі їх міцності дорівнювали 640 МПа і 691 МПа, відповідно. За хімічним складом сталі відрізнялися незначно: масова частка елементів (%) для сталі X70 та X80, відповідно, становила – 0,08 і 0,06 С; 1,52 і 1,64 Мп; 0,036 V (для обох сталей); 0,039 і 0,040 Nb; 0,018 і 0,015 Ti; 0,05 і 0,07 Cu; 0,015 і 0,012 Мо; 0,03 Cr (для обох сталей). Дослідження проводили у модельному ґрунтовому електроліті (МГЕ) складу, г/л: 0,037KCl + 0,559 NaHCO₃ + 0,008CaCl₂ + 0,089 MgSO₄, рН 8,2, електропровідність 0,087 См/см. Схильність до КРН оцінювали за коефіцієнтом K_{τ} , який обчислювали за формулою

$$K_{\tau} = (\tau_{руйн} - \tau_{з.т.})_n / (\tau_{руйн} - \tau_{з.т.})_p,$$

де $\tau_{руйн.}$, $\tau_{з.т.}$ – час до руйнування зразків і час до зародження тріщини у годинах, відповідно. Індеси n і p відносяться до повітря та розчину [4].

Порівнюючи мікроструктуру сталі X70 та X80 можна відмітити, рис. 2, що мікроструктура сталі X70 ферито-бейніто-перлітна, сталі X80 – бейніто-феритна. Мікроструктура сталі X80 більш дрібнозерниста, порівняно з X70, (величина зерна дорівнює 9-11 і 10-12 номерам, відповідно), має меншу смугастість; орієнтування зерен відносно прокату не спостерігається. Зерна фериту в сталі X70 мають поліедричну або витягнуту уздовж прокату форму, бейніто-перлітні зерна, в основному, витягнуті уздовж прокату. Для сталі X80 зерна фериту і бейніту мають, як близьку до поліедричної, так і неправильну форму.

Корозія сталі обох категорій міцності, як видно з поляризаційних кривих, рис. 2, а, перебігає з дифузійним контролем; швидкість корозії сталі X80 дещо вище ніж X70, про що свідчать більші значення граничних дифузійних струмів (0,02 і 0,03 А/м², відповідно), і значення швидкості корозії, визначені методом масометрії

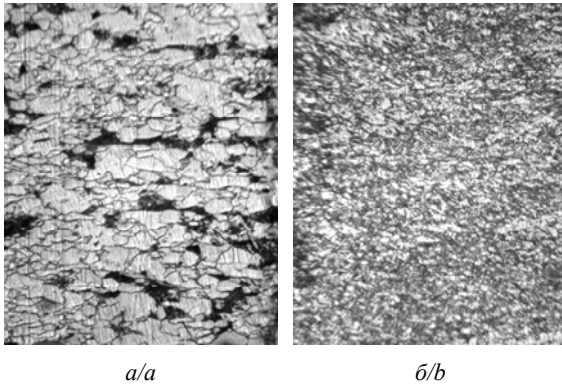


Рис. 1. Мікроструктура сталі X70 (а) та X80 (б), $\times 500$
Fig. 1. Microstructure of X70 (a) and X80 (b) steel, $\times 500$

(0,0216 і 0,0227 мм/рік, відповідно). Область активного анодного розчинення сталі X70 менше (близько 0,110 В) ніж для X80 (0,170 В), рис. 2, а, що корелює з більшою швидкістю корозії сталі X80. Спостережувана більша швидкість корозії сталі X80 може бути зумовлена незначно меншим вмістом титану і молібдену порівняно із вмістом цих легуючих елементів в сталі X70.

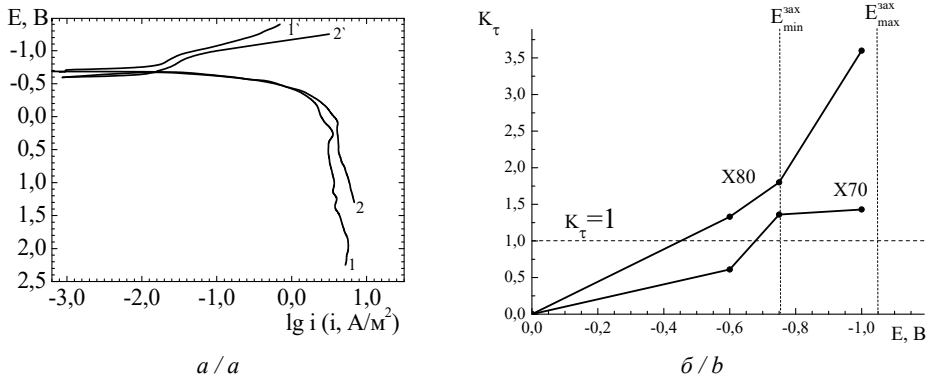


Рис. 2. Поляризаційні криві трубної сталі X70 (1) та X80 (2) у МСЕ (а) та залежність коефіцієнту схильності до КРН від потенціалу (б)

Fig. 2. Polarization curves of pipe steel X70 (1) and X80 (2) in MSE (a) and dependence of coefficient of inclination to SCC versus potential (b)

Потенціал початку виділення водню сталі X80 близько на 0,1 В менше за абсолютним значенням, ніж на сталі X70, відповідно, -0,85 В та -0,95 В, рис. 2, а. Зменшення (за абсолютним значенням) потенціалу виділення водню може створювати умови для більш інтенсивного наводнювання сталі X80 порівняно із X70 при інших однакових умовах під час експлуатації.

Порівняльні дослідження схильності трубної сталі категорії міцності X70 та X80 до КРН в умовах змінного змочування за різних потенціалів показали, що схожими рисами в їх поведінці при зміні потенціалу від потенціалу корозії до максимального захисного (за абсолютним значенням) є зміна характеру руйнування від в'язкого до крихкого з в'язким доломом. Однак, чисельні значення коефіцієнту схильності до КРН для X80 зростають більш різко, ніж для X70, рис. 2, б, зі збільшенням потенціалу, що вказує на її більшу схильність до КРН за таких самих умов. Як випливає з результатів, із збільшенням границі міцності різниця у чутливості

до КРН починає проявлятися за мінімального захисного потенціалу та збільшується при зміщенні потенціалу у негативний бік, рис. 2, б.

Таким чином, для більш міцної сталі X80 властиві дещо більша швидкість суцільної корозії і полегшення виділення водню порівняно із менш міцною сталлю X70, що може бути обумовлено меншим вмістом титану і молібдену в ній порівняно із вмістом цих легуючих елементів в сталі X70. В умовах прикладеного напруження та катодного потенціалу при однаковій комбінації стрес-корозійних чинників сталь X80 більш схильна до розвитку крихкого руйнування, ніж X70.

Подяки. Автор висловлює подяку співробітникам відділу № 28 «Зварювання нафтогазопровідних труб» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України – зав. гр. Мельничуку С.Л., м.н.с. Осадчук С.О. за участь в проведенні досліджень та обробленні результатів, пров. наук. співр., к.т.н. Рибаків А.О. – в обговоренні отриманих результатів.

1. *Nanninga E., Levy Y.S., Drexler E.S., Condon R.T., Stevenson A.E., Slička A.J.* Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments // *Corrosion Sci.* – 2012. – Vol. 59. – P. 1–9.
2. *Xue H.B., Cheng Y.F.* Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking // *Corrosion Sci.* – 2011. – Vol. 53 (4). – P. 1201–1208.
3. *Huang F., Liu J., Deng Z.J., Cheng J.H., Lu Z.H., Li X.G.* Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel // *Mater. Sci. Engin. A.* – 2010. – Vol. 527. – P. 6997–7001.
4. *Ниркова Л., Мельничук С., Рибаків А., Осадчук С.* Вплив підвищення характеристик міцності трубної сталі на корозійні властивості магістральних трубопроводів в умовах комплексного протикорозійного захисту // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2016. – Спец. випуск, №11. – С. 312–318.

Lyudmila Nyrkova

ELECTROCHEMICAL AND CORROSION-MECHANICAL PROPERTIES OF PIPE STEEL WITH DIFFERENT STRENGTH CATEGORY

Ye. O. Paton Electric-Welding Institute of the NAS of Ukraine, Department of Welding of gas- and oil pipes 11, Kazimir Malevich Str., 03150 Kyiv, Ukraine, e-mail: lnyrkova@gmail.com

According to results of corrosion and electrochemical studies, it was shown that more high-strength steel X80 exhibits a slightly higher corrosion activity in the model soil electrolyte than X70 steel (corrosion rate values equal to 0.0227 mm/year and 0.0216 mm/year, respectively). The relief of hydrogen reduction on that steel is taking place (the potential of the initiation of hydrogen reduction is about -0.850 V for X80 and -0.950 V for X70), which is favorable to more intensive absorption of hydrogen compared with less strength steel under other identical conditions during operation.

According to experimental results in conditions of slow rate deformation, it was established that pipe steel of different strength category at the potential range approaching to maximum protective potential (in magnitude value) under other identical combination of stress-corrosion factors, shows a different tendency to SCC, which indicated by difference in time of crack development. Unique feature of destruction of high strength steel type X80 in that potential range consists in significant decreasing of time development of the crack due to destruction occurs almost at maximum stress.

Key words: high-strength steel grades, corrosion, polarization, stress corrosion cracking (SCC)

УДК 544.653.1

Сергій ДЕВ'ЯТКІН**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СИЛІЦИДІВ ТАНТАЛУ З
ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Вернадського Національної Академії Наук
України, просп. Палладіна 32/34, 03680 Київ, Україна
e-mail: devyatkin@yahoo.com*

Силіциди танталу: Ta_3Si ($T_{пл.}=2613$ К), Ta_2Si ($T_{пл.}=2783$ К), Ta_5Si_3 ($T_{пл.}=2833$ К) і $TaSi_2$ ($T_{пл.}=2313$ К) відносяться до тугоплавких сполук. Серед тугоплавких сполук їх виділяє висока хімічна стійкість при високих температурах, тому силіциди знайшли широке застосування як захисні матеріали в хімічній промисловості. Завдяки напівпровідниковим властивостям і термічній стабільності силіциди танталу є перспективним матеріалом для заміни кремнію в мікросхемах [1].

Метод електрохімічного синтезу в розплавах має ряд переваг порівняно з іншими методами синтезу, що застосовуються: 1) нижча температура ($700^{\circ}C$) порівняно з методами прямого синтезу ($> 1200^{\circ}C$); 2) економічність; 3) можливість одержання порошків і покриттів.

На відміну від процесу синтезу боридів, електрохімічний синтез силіцидів перехідних металів недостатньо досліджений. В роботі [2] електролізом фторидних розплавів були отримані покриття силіцидів танталу. Склад одержаного силіциду танталу варіювався від Ta_2Si до Ta_3Si і не залежав від складу розплаву. Механізм процесу не було визначено.

Завданням даного дослідження було вивчення процесу електрохімічного синтезу силіцидів танталу з хлоридно-фторидних розплавів і визначення складу продуктів електролізу.

Електрохімічні експерименти проводили в герметичній кварцовій комірці в атмосфері аргону при температурі $700^{\circ}C$. Всі солі, які використовували для досліджень, були марки х.ч. Вольтамперні дослідження проводили в скловуглецевому тиглі, який слугував допоміжним електродом. Робочим електродом був стрижень з скловуглецю ($S = 0.4-0.6$ см²), як квазіелектрод порівняння також використовували скловуглець. Вольтамперні дослідження проводилися з використанням потенціостату Elektroflex EF453 (Угорщина). Як катоди при електролізі використовували нікелеві пластини, анодом і одночасно ємністю для розплаву слугував скловуглецевий тигель. Катодний продукт аналізували методами електронної мікроскопії (JEM-2100F SE, JEOL, Японія) і рентгенофазового аналізу (ДРОН-3м).

Термодинамічний розрахунок проводили на підставі даних, наведених в довіднику [3]. Результати розрахунків зведені в табл. 1. На їх підставі можна зробити висновок, що найбільш електропозитивним є процес електрохімічного синтезу Ta_2Si .

Електрохімічну поведінку танталу в розплаві $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ при температурі 973 К вивчено в цілому ряді робіт [4–7] і представлено наступною схемою:



Таблиця 1. Результати розрахунків термодинамічних характеристик реакцій при 973 К

Table 1. Results of calculations of thermodynamic characteristics of reactions at 973 K

№	Реакція	ne	$\Delta G / \text{кДж}$	$\Delta E / \text{В}$
1	$2\text{Ta}_2\text{O}_5 = 4\text{Ta} + 5\text{O}_2$	20	3214.549	-1.666
2	$\text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{O}_2$	4	729.931	-1.891
3	$2\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{Ta}_2\text{Si} + 7\text{O}_2$	28	4417.704	-1.635
4	$2\text{Ta}_2\text{O}_5 + 8\text{SiO}_2 = 4\text{TaSi}_2 + 13\text{O}_2$	52	8668.569	-1.727
5	$10\text{Ta}_2\text{O}_5 + 12\text{SiO}_2 = 4\text{Ta}_5\text{Si}_3 + 37\text{O}_2$	148	23434.499	-1.640

Коефіцієнт дифузії Ta (V) в розплаві NaCl-KCl-K₂TaF₇, визначений в роботі [7], склав $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$.

Електрохімічну поведінку кремнію в розплаві NaCl-KCl-K₂SiF₆ при температурі 973 K вивчено в роботах [8, 9]. Показано, що іони вищого ступеня окислення кремнію відновлюються двостадійно, з диспропорціонуванням проміжної форми двовалентного кремнію:



Коефіцієнт дифузії Si (IV) в розплаві NaCl-KCl-K₂SiF₆, визначений в роботі [11], склав $(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$.

При додаванні в розплав NaCl-KCl-K₂TaF₇ фторсилікату калію на вольтамперних кривих рееструвалася нова хвиля (рис. 1). При співвідношенні концентрацій Ta і Si в розплаві 2: 1, 1: 1 або 1: 2 спостерігався один катодний пік, який відноситься до відновлення силіциду танталу:

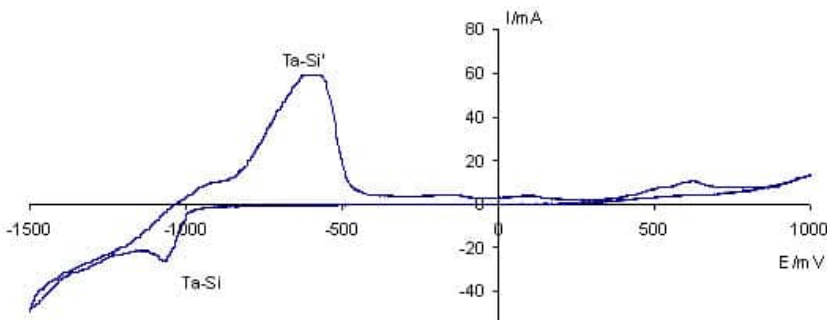
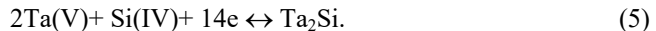


Рис. 1. Циклічна вольтамперна залежність в системі NaCl-KCl- K₂TaF₇ ($1.6 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3$) – K₂SiF₆ ($1.2 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3$) 700°C, $v=0.1 \text{ В/с}$, $S=0.5 \text{ см}^2$

Fig. 1. Cyclic voltammetric dependence in the NaCl-KCl-K₂TaF₇ system ($1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) – K₂SiF₆ ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) 700°C, $v=0.1 \text{ V/s}$, $S=0.5 \text{ cm}^2$

На підставі термодинамічних розрахунків і вольтамперних досліджень можна зробити висновок, що найбільш електропозитивним процесом в розплаві $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ є процес синтезу силіцидів танталу, отже, проводячи електроліз даного розплаву в гальваностатичному режимі, ми можемо одержати катодні осади силіцидів танталу - як у вигляді порошків, так і покриттів.

Електролізом в розплаві $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6(2\text{-}5 \text{ мас.}\%)\text{-K}_2\text{TaF}_7$ (2–5 мас.%) при температурі 973 К (щільність струму 0.1-0.2 А/см²) були отримані катодні осади у вигляді порошків, та покриття на нікелі (щільність струму 0.03-0.08 А/см²).

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що електролізом розплаву $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ при температурі 700⁰С незалежно від умов електролізу (щільність струму, склад електроліту) можливе отримання тільки Ta_2Si у вигляді покриттів або порошків.

1. Самсонов Г.В., Винницький И.М. Тугоплавкие соединения // *Металлургия*, 1976. – 616 с.
2. Stern K.H., Williams C.E. Electrodeposition of tantalum silicides coatings from molten salts // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – Vol. 10. – P. 2157–2160.
3. Barin I. Thermodynamic data of pure substances. – Weinheim: VCH, 1993. – 1739 p.
4. Konstantinov V.I., Polyakiv E.G., Stangrit P.T. Cathodic electrolysis of chloride—fluoride and oxyfluoride—chloride melts of tantalum // *Electrochim. Acta.* – 1978. – Vol. 23. – P. 713–716.
5. Chamelot P., Taxil P., Lafage B. Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39. – P. 2571–2675.
6. Stohr U., Bandi P.R., Matthiesen F., Freyland W. Electrochemical impedance and cyclic voltammetry study of the influence of oxide on the redox chemistry of niobium and tantalum in chloride melts // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 43. – P. 569–578.
7. Полякова Л.П., Кононова З.А., Кременецкий И.Г., Поляков Е.Г. Влияние хлорида цезия на коэффициенты диффузии комплексов тантала в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ // *Журн. прикл. хим.* – 1996. – Vol. 69. – С. 1307–1313.
8. Lepinay J.D., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media // *J. Appl. Electrochem.* – 1987. – Vol. 17. – P. 294–302.
9. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigation on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol. 162. – P. D444–D448.

Sergei Devyatkin

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TANTALUM SILICIDES FROM MOLTEN SALTS

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Palladin avenue, 32/34, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: devyatkin@yahoo.com

On the base of thermodynamic calculation, voltammetric investigation and electrolysis experiments, it has been show that only Ta_2Si s can by electrochemical synthesized in a $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ melt at 700⁰С.

Key words: electrochemical synthesis, molten salts, tantalum silicides

УДК 544.653.2

Svitlana ZAHORULKO¹, Olesia SHMYCHKOVA¹, Larisa DMITRIKOVA²

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF SUBSTITUTED PHENOXY ACETIC ACIDS ON MODIFIED LEAD DIOXIDE ANODES

¹ *Ukrainian State University of Chemical Technology,
Department of Physical Chemistry, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine
e-mail: zahorulkosvetlana@gmail.com*

² *Oles Honchar Dnipro National University,
Department of Organic Chemistry, 72, Gagarina Ave., 49000 Dnipro, Ukraine*

The development of methods for effective destruction of herbicides using "green chemistry" technologies based on the synthesis of strong oxidants such as photochemical, phototoxic and electrochemical are recognized to arose a considerable interest. The latter methods are quite promising, since they do not require significant costs for their implementation. It is known that the effectiveness of the electrooxidation of organic pollutants depends, first of all, on the anode material, the electrolyte nature, as well as on the structure and composition of the toxicant [1]. A notable advantage of PbO₂ compared to other oxide systems is the possibility of engineering its bulk and surface properties, during electro-synthesis in suitable media, in order to meet specific requirements in terms of composition and physicochemical properties [1–3]. Typical disadvantages are unsatisfactory mechanical properties and instability of certain functional properties under prolonged or cyclic electrolysis. The latter prevents the development of new advanced technologies of electrochemical energy conversion and electrolysis of aqueous solutions using thick (several millimeters) oxide layers on metal, oxide or carbon-composite polymer matrix.

Electrodeposition conditions are known to significantly affect both the physicochemical properties and the electrocatalytic activity of the resulting deposits [1–3]. Despite the several dopants, which our group used to investigate [1–3], one of the objects of our work was to applicate a micromodified system with given electrocatalytic properties in respect to the quantity of surface adsorbed oxygen species. Concerning the last point, since the rate of generation of hydroxyl radicals on the Bi³⁺/PbO₂, is the highest, which coincides with the data of kinetic studies of electrochemical oxidation of organic compounds [1], herein, we report further important details on the regularities of degradation of substituted phenoxyacetic acids on anodes involved.

Lead dioxide anodes were synthesized according to the method described elsewhere [1–3] by electrochemical deposition of PbO₂ on a platinized titanium substrate. The solution contained 0.1 M Pb(CH₃SO₃)₂ and 1 M CH₃SO₃H was used as based electrolyte. Bi(NO₃)₃ was used as an additive to the methanesulfonate electrolyte [1].

The electrooxidation of organic compounds was carried out in thermostatically controlled divided at $j_a = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. The volume of anolyte was 160 cm³. Solution, containing phosphate buffer (0.25 M Na₂HPO₄ + 0.1 M KH₂PO₄) + 2×10^{-4} M organic compound, (pH=6.55) was used as electrolyte. Stainless steel was used as cathode. Lead dioxide electrodes modified by bismuth were used as anodes. Electrode surface area was 2.5 cm².

Table. The time of conversion of 0.1 mM solution of phenoxyacetic acid and its derivatives to aliphatic acids**Таблиця.** Час конверсії 0,1 мМ розчину феноксиоцтової кислоти та її похідних до аліфатичних кислот

Compound formula	Abbreviation	The conversion time at $j_a=50 \text{ mA cm}^{-2}$	
		PbO ₂	PbO ₂ -Bi
C ₆ H ₅ OCH ₂ COOH	PAA	2.5	2.0
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂ COOH	2,4-D	3.0	2.0
4-Cl-2-CH ₃ C ₆ H ₃ OCH ₂ COOH	MCPA	3.0	2.0
2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ OCH ₂ COOH	2,4,5-T	4.0	2.5
2,4-Br ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂ COOH	–	3.0	2.0
2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ OCH ₂ COOH	–	4.0	2.5
4-BrC ₆ H ₄ OCH ₂ COOH	4-BPA	2.0	1.5
4-NO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₂ COOH	4-NPA	4.0	3.0

Semi-quantitative measurements of the influence of the anodic material nature and the organic pollutant on the conversion time of initial compounds into their aliphatic derivatives were carried out. The results of investigations of electrochemical oxidation of a number of phenoxyacetic acids on modified and nonmodified PbO₂ anodes with are summarized in Table.

Spectral data indicate that a complete conversion of 2,4-D to aliphatic products occurs on unmodified anodes in 3 hours. The use of bismuth-modified lead dioxide anode leads to a reduction in the conversion time of the herbicide, which ends in 2 hours. The initial solution of 2,4-D is characterized by absorption maxima at 230 and 280 nm. At the beginning of electrolysis, we see a decrease in the absorbance at 230 nm, and the formation of an intermediate oxidation product – benzoquinone, as evidenced by the appearance of the plateau at 250-270 nm. Benzoquinone is the main intermediate compound formed by the oxidation of phenoxyacetic acids, regardless of the nature of the substituents in the aromatic nucleus, however the time required for its accumulation depends on the anode material. Thus, in the case of oxidation on the PbO₂-anode 2,4-D, benzoquinone appears after 1.5 hours, and in the case of PbO₂-Bi-anodes, after 0.5 hours. Further oxidation of the herbicide leads to the disappearance of peaks at 230 and 280 nm and the absence of absorption in the region of 250-270 nm, which indicates a complete conversion of 2,4-D and aromatic products of its oxidation to aliphatic acids after 2–3 hours of electrolysis, respectively. Comparison of the data on oxidation of 2,4-D and PAA proves that in both cases, benzoquinone is the main intermediate product, the formation of which consumes most of the conversion time.

The conversion of the trihalogenosubstituted aryloxyacetic acids (2,4,5-T and 2,4,6-tribromophenoxyacetic acid) on PbO₂-anodes ends in 4 hours, regardless of the nature of the halogen and its location in the aromatic ring.

The degradation of MCPA on bismuth-doped anodes results in 2 hours, which we observed in the case of 2,4-dichloro- and 2,4-dibromo-phenoxyacetic acids. As a result of the ipso-substitution of the side chain in the MCPA, we recorded the formation of 4-chloro-*o*-cresol and glycolic acid, which coincides with the literature data [4]. Further attack of the OH radical on the C₄-position of 4-chloro-*o*-cresol leads to the formation of

methylhydroquinone, which is rapidly oxidized to methyl-p-benzoquinone, as evidenced by the appearance of a plateau at 260-280 nm on the UV spectra.

It is noteworthy that a quite rapid conversion in this case is accompanied by the appearance of an intense brown coloration of the solution due to the formation of stable intermediate products, but an increase in electrolysis time leads to the decoloration of the solution. Maleic acid and stoichiometric NO_3^- were identified in the solution by high-performance liquid chromatography. The main aromatic intermediate product, in this case, was also 1,4-benzoquinone.

1. *Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A. et al.* Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 // *Appl. Catal., B.* – 2015. – Vol. 162. – P. 346–351.
2. *Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R. et al.* Electrodeposition of Ni^{2+} -doped PbO_2 and physicochemical properties of the coating // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – Vol. 774. – P. 88–94.
3. *Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. et al.* Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol. 706. – P. 86–92.
4. *Boye B., Brillas E., Dieng M.* Electrochemical degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 540. – P. 25–34.

Світлана Загорулько¹, Олеся Шмичкова¹, Лариса Дмитрикова²

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЗАМІЩЕНИХ ФЕНОКСИОЦТОВИХ КИСЛОТ НА АНОДАХ МОДИФІКОВАНИХ ДІОКСИДОМ СВИНЦЮ

¹ ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра фізичної хімії, просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна,
e-mail: zahorulko@cf.dnu.dp.ua

² Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
кафедра органічної хімії, просп. Гагаріна, 72, 49000 Дніпро, Україна

Досліджено електрохімічне окислення різнозаміщених феноксиоцтових кислот на мікромодифікованих бісмутом діоксидносвинцевих анодах. Встановлено, що полярність замісників у феноксиоцтових кислотах не впливає на ефективність процесу гідроксилювання; електронно-акцепторні замісники, як і донори електронів спрямовують атаку гідроксильних радикалів в пара-положення. Окиснення відбувається згідно з радикальним механізмом ipso-заміщення в ароматичних сполуках за атаки ОН-радикалів і протікає через утворення відповідного фенолу, подальше окиснення приводить до утворення відповідних бензохінонів через гідрохінони, що було підтверджено методом високо ефективною рідинної хроматографії. Подальше гідроксилювання ароматичного кільця супроводжується його розщепленням і утворенням аліфатичних карбонових кислот, які далі повністю мінералізуються до CO_2 і H_2O .

Ключові слова: плумбум діоксид, метансульфонатний електроліт, поглиблене окиснення, феноксигербіди, очистка води

УДК 544.654.076.324.2

Олена ЛУТ¹, Олена АКСИМЕНТЬЄВА², Олександр ШЕВЧЕНКО¹**КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКИСНЕННЯ ТИРОЗИНУ
В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ**¹*Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульвар Шевченка, 81, 18031 Черкаси, e-mail: Lutlen@ukr.net*²*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної
та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

На сьогодні, фармація, як невід'ємна частина медицини, продовжує інтенсивно розвиватися, з'являється все більше ліків та медичних препаратів, що містять природні добавки з амінокислот. Серед відомих амінокислот особливу увагу викликає ароматична альфа-амінокислота - тирозин (α -аміно- β -(*p*-гідроксифеніл) пропіонова кислота. [1,2]. Тирозин є циклічною амінокислотою, яка впливає на функції щитовидної та надниркової залоз. Недостача тирозину призводить до низького артеріального тиску, температури тіла, почуття тяжкості в м'язах, спричиняє депресію, хронічну втоми. З іншого боку, надлишок амінокислот має токсичну дію і зумовлює вапнування судин кровообігу. Тому важливим є проведення кількісного визначення амінокислот, зокрема, з використанням електрохімічних методів аналізу [1-3]. Для електрохімічного сенсора тирозину необхідно використати таку реакцію, яка б давала стабільний електрохімічний відгук, а також можливість контролювати концентрацію іншим, незалежним методом, зокрема, спектрофотометрично.

Окисно-відновні процеси, які пов'язані з метаболізмом тирозину в організмі людини проходять в слабкокислому середовищі. Тому метою даної роботи стало вольтамперометричне дослідження процесу окиснення тирозину на платиновому електроді в кислому середовищі з використанням ацетатного буферного фону.

Експериментально встановлено, що тирозин піддається окисненню на платиновому електроді у розчинах з рН від 1÷2,5 на фоні ацетатного буферного розчину та ацетатної кислоти. На анодних ділянках вольтамперограм, (рис. 1, а) на відміну від фонові кривої, спостерігаються чітко виражений максимум струму в діапазоні потенціалів $E = 1,09 \div 1,21$ В (відносно Ag/AgCl), висота яких лінійно залежить від концентрації деполаризатора в розчині (рис. 1, б) при практично однаковому значенні потенціалу напівхвилі ($E_{1/2} = 0,95 \div 1,0$ В). Така залежність дає змогу проводити кількісні визначення тирозину методами вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу. Присутність деполаризатора в досліджуваному розчині не впливає на потенціал розряду середовища, що було характерним для інших амінокислот [3].

На процес окиснення амінокислот впливає швидкість накладання потенціалу (v) на робочий електрод. По мірі зростання v зростає не лише інтенсивність розряду амінокислоти (зростає струм анодних піків, I_a), а й відбувається зміщення потенціалів розряду деполаризатора в бік позитивних значень. Зміна швидкості накладання потенціалу в межах 0,01–0,2 В/с веде до зростання перенапруги процесу на

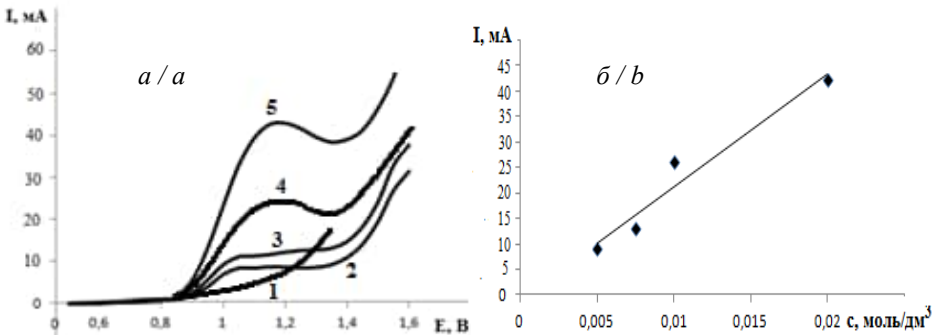


Рис. 1. (а) Вольтамперні криві окиснення тирозину на фоні ацетатного буферного розчину ($\text{pH}=1,7$, $\nu = 0,05 \text{ В/с}$). 1. Фон; 2. $0,005 \text{ М}$; 3. $0,0075 \text{ М}$; 4. $0,01 \text{ М}$; 5. $0,02 \text{ М}$; (б) залежність струму анодного максимуму від концентрації деполаризатора в розчині

Fig. 1. (a) Voltammetric curves of tyrosine oxidation against the background of acetate buffer solution ($\text{pH} = 1.7$, $\nu = 0.05 \text{ V / c}$). 1. Phon; 2. 0.005 M ; 3. 0.0075 M ; 4. 0.01 M ; 5. 0.02 M ; (b) dependence of the anode peak current on the depolarizer concentration in solution

140 мВ. Така поведінка деполаризатора пов'язана із значною його адсорбуючою здатністю [2]. Відсутність катодних піків струму на циклічних вольтамперограмах, як і менший за одиницю діагностичний критерій Семерано ($X_v = 0,5$), розрахований згідно [4], вказують на необоротність процесу окиснення тирозину, отже, продукт реакції електрохімічно неактивний в діапазоні потенціалів зворотної розгортки [3].

Прямолінійна залежність потенціалу окиснення від логарифма швидкості розгортки свідчить про ускладнення даної гетерогенної реакції адсорбцією тирозину [5]. Отже, отримані закономірності дозволяють застосувати для розрахунку кінетичних параметрів процесу електроокиснення деполаризатора рівняння необоротних та квазіоборотних електрохімічних процесів.

Розраховані на підставі аналізу вольтамперометричних кривих ефективна константа швидкості гетерогенного перенесення заряду $k_s = (1,68 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ характерна для необоротних і квазіоборотних процесів, а визначений за рівнянням Рендлса-Шевчика для необоротних реакцій [5] коефіцієнт дифузії становить $D = (4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, що добре узгоджується із значеннями, наведеними в літературі для інших амінокислот [6].

Розрахована за напівлогарифмічною залежністю $\ln I_a - 1/T$ уявна енергія активації електроокиснення тирозину становить $\Delta E_a = 39,49 \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$, що менше порівняно з енергією активації хімічних процесів і може вказувати на суттєвий вплив дифузійних обмежень [7].

Максимум світлопоглинання для розчину тирозину спостерігався при довжині хвилі $\lambda = 260 \text{ нм}$. Після проведення препаративного електролізу оптична густина розчину зменшується, при цьому положення піку поглинання залишається стабільним. Така закономірність зміни оптичної густини може свідчити, що процес

окиснення тирозину не супроводжується руйнуванням бензольного кільця. Згідно проведених квантово-хімічних розрахунків та ідентифікації продуктів електроокиснення після препаративного електролізу можна припустити, що окиснення тирозину в кислому середовищі на фоні ацетатного буферного розчину відбувається як за участю гідроксильних, так і протонованих аміногруп.

1. *Roeser J., Permentier H. P., Bruins A. P., Bischoff R.* Electrochemical Oxidation and Cleavage of Tyrosine- and Tryptophan-Containing Tripeptides // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82, Is. 18. – P. 7556–7565.
2. *Baig N., Kawde A.-N.* A novel, fast and cost effective graphene-modified graphite pencil electrode for trace quantification of L-tyrosine // *Anal. Methods.* – 2015. – Vol. 7. – P. 9535–9541.
3. *Лут О.А., Шевченко О.П., Аксіментьєва О.І.* Особливості електрохімічного окиснення глутамінової кислоти в лужному середовищі // *Укр. хім. журн.* – 2011. – Т. 77, №2. – С. 101–106.
4. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по электрохимическим методам анализа. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 7–12.
5. *Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В.* Электроокисление простейших аминокислот на платине // *Вестник ВГУ.* – 2008. – №1. – С. 7–14.
6. *Мінаєв Б.П., Аксіментьєва О.І., Лут О.А., Шевченко О.П.* Електрохімічне окиснення метіоніну на ацетатному фоновому розчині // *Укр. хім. журн.* – 2017. – Т. 83, № 9. – С. 106–112.
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. – М.: Химия, 2001. – 624 с.

Olena Lut¹, Olena Aksimentyeva², Oleksandr Shevchenko¹

KINETICS OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF TYROSIN IN ACID ENVIRONMENT

¹*Bogdan Chmelnytsky Cherkasy National University, Shevchenko Squer, 81, 18031 Cherkasy, Ukraine, e-mail: Lutlen@ukr.net*

²*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla & Mefodia Str. 6/8, 79005 Lviv, Ukraine*

The method of voltammetry with linear and cyclic scanning of potential has been used for investigation of the process of oxidation of tyrosine in the back ground of acetate buffer solution in the range of pH 1÷2,5 has been established that the electrooxidation process occurs in the potential region 1,09 ÷ 1,21 V (versus Ag/AgCl) while the height of the anode peak is linearly dependent on the concentration of tyrosine. From the obtained regularities, the kinetic parameters of the electrooxidation of tyrosine in the acidic medium are calculated and the activation energy of the process is determined. On the basis of electrochemical studies, quantum-chemical calculations, and the identification of products of electrooxidation, a mechanism of the oxidation of tyrosine on platinum in an acidic medium against the back ground of acetate buffer solution is proposed.

Keywords: voltammetry, tyrosine, depolarizer, half-wave potential, adsorption

УДК 546.123.2:548.55

Віктор ЗІНЧЕНКО**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЇ РОЗПЛАВЛЕНИХ СИСТЕМ
З ЙОННО-ЕЛЕКТРОННОЮ ПРОВІДНІСТЮ**

*Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів,
вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080, Одеса, Україна
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Проаналізовано закономірності й особливості електрохімічної поведінки розплавлених систем з йонно-електронною провідністю, якими є сульфідні металів. Важливою характеристикою такого роду систем є йонна частка (v_i) провідності (σ), тобто

$$v_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e}, \quad (1)$$

де σ_i , σ_e – відповідно, йонна та електронна складові загальної провідності. Через наявність йонної складової залежності σ від температури у координатах Арреніуса відхиляються від прямолінійних.

Розглянуто механізми процесів у надслабких електричних полях на межі розділу електрод–йонно-електронний провідник. Встановлено, що через поєднання в останньому рід як електроліту (йонна провідність) та електроду (електронна провідність) звичні електрохімічні методи дослідження не завжди й у неповній мірі можуть бути застосовані для з'ясування процесів, що відбуваються з подібними системами як у постійному, так й у змінному електричних полях. Показано, що поведінка таких систем у сильному й слабкому полях є суттєво відмінними одна від одної. Так, якщо під дією струму великої сили відбувається процес електролізу з виділенням металу (на катоді) або сірки (на аноді), то у слабкому полі спостерігається концентраційний зсув з утворенням розчину металу у його розплавленому сульфіді. Таким чином, утворюється своєрідний концентраційний елемент амальгамного типу, що характеризується певною напругою:

$$\varepsilon = -v_i \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_M^0}, \quad (2)$$

де v_i – йонна частка провідності, a_M^0 – активність металу у його розплавленому сульфіді, що визначається термічною міцністю сульфідів металу у розплавленому стані, температурою розплаву та парціальним тиском сірки; a_M – активність металу у його розчині-розпаві після дії струму, як показано раніше [1]. При незначному часі дії струму на розплав сульфідів, вміщений у капіляр концентраційний зсув локалізований у прикатодній області. Проте, з плином часу дії струму має відбуватися "розмиття" межі між прикатодною областю та вихідним розплавом.

Встановлено, що наявність значної електронної складової ($\sigma_{\text{еф.}} \approx \sigma_i$) у розплаві призводить до практично повного зникнення явища електродної поляризації. При зростанні v_i до 90% й вище електрохімічна поведінка розплаву стає якісно подіб-

ною до звичної для сольових розплавів. Проте характерною рисою є високий рівень залишкових струмів на поляризаційних кривих – як катодних, так й анодних.

Повертаючись до електролізу розплавів з йонно-електронною провідністю, слід зазначити, що він є можливим за умов, що величина v_i сягає достатньо високих значень (понад 50%). Прикладом такого розплаву є рідкий Sb_2S_3 , значення v_i якого поблизу температури топлення становить понад 60%, спадаючи з підвищенням температури. При його електролізі на катоді, як зазвичай, виділяється розплавлений метал (Sb), а на аноді – неметал (S) у газуватому вигляді. Проміжними продуктами електролізу розплаву Sb_2S_3 є нестійкі сполуки – SbS (на катоді) та Sb_2S_5 (на аноді).

У роботі [1] виведено кінетичне рівняння, що зв'язує зміну виходу за струмом (η) з йонною часткою провідності вихідного розтопу та параметрами струму:

$$\eta = v_i^o + a \frac{b}{j\sigma}, \quad (3)$$

де a – параметр, що пов'язаний із розчинністю металу у розплаві (Sb_2S_3) та її впливом на йонну частку провідності (зазвичай $a < 0$), b – параметри комірки, j – густина струму, τ – час. Таким чином, з часом вихід за струмом має зростати (процес характеризується певним індукційним періодом). Оскільки з підвищенням температури йонна частка провідності розплаву зменшується, а розчинність металу у ньому зростає, то слід очікувати на помітне й навіть випереджаюче падіння виходу за струмом. Так, при зростанні температури від 650°C до 750°C значення v_i розплаву Sb_2S_3 знижується від 58 до 48%, у той же час η падає від 29 до 15%. Зазначені особливості слід враховувати при електрохімічній переробці сульфідних руд.

1. Зінченко В.Ф. Електрохімічні процеси у розтопах з йонно-електронною провідністю // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – №4 (1). – С. 205–207.

Viktor Zinchenko

PECULIARITIES OF THE ELECTROCHEMISTRY OF THE MOLTEN SYSTEMS WITH ION-ELECTRON CONDUCTIVITY

*O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
Department of Chemistry of Functional Inorganic Materials,
вул. Lustdorfska Люстдорфська road, 86, 65080 Одеса, Україна, e-mail: vfinchenko@ukr.net*

The effect of the relationship between the ionic and electronic components of conductivity on the electrochemical behaviors of the melt under the action of the constant electrical field is established. Kinetic and thermodynamic regularities of electrochemical behaviors of the ionic-electronic melts in the systems of galvanic cells, at the electrode polarization and in the electrolysis cell are analyzed. The paths of the governing the electrochemical behaviors due to the changing of the conductivity mechanism under the action of the admixtures with the sufficiently higher level of ionicity of metal-non-metal bonds have been discussed. The effect of the chemical interaction between components and altering polarisity of melt medium on the mechanism of transformation of the nature of conductivity and electrochemical behaviors is being established.

Key words: melts, ionic-electronic conductivity, electrochemical behaviors

УДК 544.351.33-143:544.6.076.327

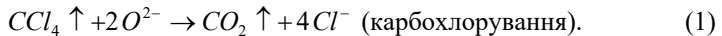
***Віктор ЧЕРГИНЕЦЬ¹, Тетяна РЕБРОВА¹, Олександр РЕБРОВ^{1,2},
Олег ЮРЧЕНКО², Тамара ПОНОМАРЕНКО¹***

**ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ
РОЗКИСЛЕННЯ РОЗТОПІВ НА ОСНОВІ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ ТА
СТРОНЦІУ У РЕАКТИВНОМУ ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

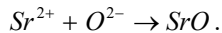
¹*Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України,
просп. Науки, 60, 61072 Харків, Україна
e-mail: v_cherginets@ukr.net*

²*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

Система KCl-SrCl₂ привертає значну увагу матеріалознавців, що працюють над створенням нових сцинтиляторів, активованих додаванням Eu²⁺. У цій системі, згідно з даними [1], утворюються дві конгруентні сполуки складів K₂SrCl₄ і KSr₂Cl₅ з достатньо невисокими температурами плавлення - 602 і 675°C. Досконалий ізоморфізм іонів Sr²⁺ і Eu²⁺ (кристалохімічні радіуси для координаційного числа 6 складають 0,132 і 0,131 нм, відповідно [2]) полегшує входження активатора в матрицю і сприяє підвищенню сцинтиляційних характеристик одержаних матеріалів. Проте функціональні характеристики активованих галогенідних матеріалів суттєво залежать від концентрації в ростових розтопах домішок, і, в першу чергу, оксигенвмісних, вплив яких є негативним. Для видалення оксигенвмісних домішок з розтопів їх зазвичай обробляють газоподібними галогенуючими агентами (обробка у реактивному газовому середовищі), наприклад:



Ефективність такого процесу залежить від спорідненості катіонної основи ростового розтопу до оксид-іонів (кислотністю за Луксом-Флудом). В системі KCl-SrCl₂ найбільш кислотним катіоном є Sr²⁺, вмістом якого і визначаються кислотні властивості розтопів:



У даній роботі було проведено потенціометричне дослідження перебігу процесу (1) у розтопах складів K₂SrCl₄ і KSr₂Cl₅ при 973 K, обробку проводили парою тетрахлорметану (насиченою при 293 K) з використанням у якості газу-носія аргону. Перебіг процесу контролювали, виходячи з поточної концентрації оксид-іонів у розтопі, яку визначали за допомогою потенціометричного кола з використанням мембранного оксигенового електроду Pt(O₂)|ZrO₂(Y₂O₃).

Процес карбохлорування є складним, оскільки включає декілька стадій: розчинення CCl₄ у хлоридному розтопі, хімічну реакцію (1) у розтопі і видалення газоподібних продуктів з рідкої фази. Процес перебігає в умовах постійного забруднення розтопу оксигенвмісними домішками з конструкційних матеріалів (алунд, матеріал мембранного електроду, домішки води і кисню в аргоні). Показано, що основним джерелом забруднення досліджених хлоридних розтопів є атмосфера над розтопом.

За допомогою графічного методу (побудова залежностей « $\ln m_{O^{2-}}$ - час», та « $1/m_{O^{2-}}$ - час») встановлено, що хімічна реакція (1) в обох досліджених розтопах підпорядковується кінетиці II порядку по відношенню до оксид-іонів. В міру зростання у розтопах концентрації іонів Sr^{2+} швидкість очистки від оксид-іонів знижується від $4,4 \cdot 10^5$ $kg \cdot mol^{-1} \cdot hv^{-1}$ у розтопі K_2SrCl_4 до $1,8 \cdot 10^5$ $kg \cdot mol^{-1} \cdot hv^{-1}$ у розтопі KSr_2Cl_5 .

Одноточасний перебіг процесів карбохлорування і забруднення оксид-іонами приводить до того, що після 30-40 хв обробки значення концентрації оксид-іонів ($m_{O^{2-}}$) у розтопах стають постійними: $2,63 \cdot 10^{-8}$ $mol \cdot kg^{-1}$ ($pO \equiv -\lg m_{O^{2-}} = 7,58$) у розтопі K_2SrCl_4 і $1,65 \cdot 10^{-7}$ $mol \cdot kg^{-1}$ ($pO = 6,78$) у розтопі KSr_2Cl_5 . Таким чином, збільшення вмісту катіону Sr^{2+} у хлоридних розтопах системи $KCl-SrCl_2$ знижує ефективність очистки відповідних розтопів від оксигенвмісних домішок.

Однак з урахуванням значень первинного ефекту середовища (індексів оксоосновності $pI_L \approx -\lg \gamma_{O^{2-}}^0$) для розтопів K_2SrCl_4 ($pI_L = 2,39$) і KSr_2Cl_5 ($pI_L = 3,31$) можна зробити висновок, що в обох розтопах процес очистки закінчується при практично однакових значеннях загальної основності Ω ($\Omega = pI_L + pO$): 9,97 для розтопу K_2SrCl_4 і 10,09 для KSr_2Cl_5 . Це підтверджує правило, що у випадку глибокої очистки речовин гранична межа очистки визначається швидкістю її забруднення з конструкційних матеріалів і атмосфери.

1. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. и др.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом [от KBH_4-LiBH_4 до $ZnCl_2-ZrCl_4$]. Справочник. - М.: Металлургия, 1979. - 204 с.
2. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php> (перевірено 21 лютого 2018).

Victor Cherginets¹, Tetyana Rebrova¹, Olexander Rebrov^{1,2}, Oleg Yurchenko², Tamara Ponomarenko¹

POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF THE COURSE OF DEOXIDIZATION PROCESS IN MELTS BASED ON POTASSIUM AND STRONTIUM CHLORIDES IN REACTIVE GAS MEDIUM

¹*Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky ave., 60, , 61072 Kharkiv, Ukraine, e-mail: v_cherginets@ukr.net*

²*V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq., 4, 61022 Kharkiv, Ukraine*

The course of the process of K_2SrCl_4 and KSr_2Cl_5 melts treatment with CCl_4 vapor at 973 K was studied by a potentiometric method with the use of a membrane oxygen electrode as reversible to oxide ions. The chemical reaction $CCl_4 \uparrow + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 \uparrow + 4Cl^-$ (carbochlorination) in melts undergoes kinetics of 2nd order with respect to oxide ion. The increase of Sr^{2+} concentration in the melts results in the decrease of the rate constant of the carbochlorination process from $4.4 \cdot 10^5$ $kg \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ (in K_2SrCl_4) to $1.8 \cdot 10^5$ $kg \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ (in KSr_2Cl_5) and the purification efficiency also decreases that can be seen from the increase of the residual concentration of oxide ions in melts after the carbochlorination from $2.63 \cdot 10^{-8}$ $mol \cdot kg^{-1}$ for molten K_2SrCl_4 to $1.65 \cdot 10^{-7}$ $mol \cdot kg^{-1}$ for molten KSr_2Cl_5 . These results agree with the predictions based on primary medium effect of O^{2-} in the studied melts. The residual concentration of oxide ion after the treatment is dependent on the rate of melt contamination (from the constructional materials, atmosphere over the melt).

Key words: potentiometry, strontium chloride, potassium chloride, melts, oxide ion, carbochlorination

УДК 541.135

Олександр АТАПИН, Володимир НЕФЕДОВ**ВПЛИВ ФАКТОРІВ НА ПАРАМЕТРИ ГАЗОВИХ БУЛЬБАШОК,
ЯКІ ВИДІЛЯЮТЬСЯ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДИ***ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра технології електрохімічних виробництв та електротехніки,
просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна*

Електролітичне газовиділення широко поширене в електрохімічних технологіях. При цьому, розміри бульбашок, які виділяються, впливають на масоперенесення до електродів, газонаповнення електроліту і падіння напруги в ньому. Прийнято вважати, що відривний діаметр бульбашки залежить від величини сили Архімеда і сили прилипання, а їх співвідношення визначається формулою Фрітца

$$d_{II} = 0,02\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{ГЖ}}{g\rho}},$$

де d_{II} – діаметр пузиря, ρ – густина рідини, g – прискорення сили тяжіння, $\sigma_{ГЖ}$ – поверхневий натяг. З рівняння Юнга

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{ПГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ГЖ}}$$

впливає, що в рівноважних умовах величина крайового кута залежить тільки від співвідношення поверхневих натягів на кордоні розділу фаз. В процесі зростання бульбашки в одному і тому ж електроліті це співвідношення залишається постійним, постійним повинен бути і крайовий кут змочування. Тобто, бульбашки повинні рости при постійному збільшенні площини кріплення. Однак в [1-3] було показано, що в процесі росту бульбашок крайові кути змінюються. Метою даної роботи було визначення факторів, що впливають на величину відривних розмірів бульбашок.

Розміри бульбашок, що виділяються при електролізі води, визначали методами статистичного мікрофотоаналізу. Як електроліти використовували розчини гідроксиду натрію концентрацією від 2 до 16 моль/л, густину струму змінювали в межах від 100 до 1000 А/м². Було показано, що при концентрації, наприклад, 16 М, при збільшенні густини струму від 100 до 1000 А/м² розміри бульбашок збільшуються від 50 до 250 мкм. А при постійній густині струму 500 А/м², зі збільшенням концентрації розміри бульбашок зростають від 35 до 240 мкм. У цьому діапазоні концентрацій густини розчину збільшується від 1,078 до 1,461 г/см³ (в 1,35 рази), а поверхневий натяг від 76,5 до 108 мН/м (в 1,4 рази). Тобто, діаметри бульбашок за формулою Фрітца повинні залишатися приблизно однаковими. Крім того, формула Фрітца взагалі не передбачає зміну розмірів бульбашок з ростом густини струму електролізу, що вказує на її обмежену придатність.

Нами для аналізу динаміки зростання бульбашок і зміни їх параметрів використовувалася теорія плоского зародка. Відповідно до цієї теорії, при електролізі водних розчинів в приелектродному перенасиченому шарі утворюється зародок з по-

верхню розділу фаз газ / рідина паралельно поверхні електрода. Під дією масових, електричних і поверхневих сил поверхню розділу фаз замикається на електрод, утворюючи зародок бульбашки, діаметр якого дорівнює

$$d_0 = \left(\frac{32\sigma\delta^3}{\varepsilon\varepsilon_0(\Delta\varphi)^2 + 2\rho\delta^2gh} - 4\delta^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

де $\varepsilon\varepsilon_0 = 8,8 \times 10^{-12}$ – діелектрична проникність газів, $\delta = 6 \times 10^{-8}$ – товщина плоского зародка; $\Delta\varphi$ – різниця потенціалів поверхонь розділу фаз електрод-газ, h – товщина шару рідини над електродом. Цей зародок в подальшому є основою зростання бульбашки. Розрахунки показали, що з ростом густини струму діаметр плоского зародка збільшується, що повинно привести до зростання розмірів бульбашок, що відриваються і відповідає залежності, яка спостерігається.

Після згортання плоского зародка і замикання його на поверхні електрода утворюється бульбашка, у якій крайовий кут змочування близький до 180° (рис. 1). Оскільки цей кут не відповідає термодинамічному співвідношенню поверхневих натягів для добре змочуваних електродних поверхонь, бульбашка зростає на одній і тій самій площини кріплення, але при постійному зменшенні крайових кутів змочування (фази А - В). Таке зростання електролітично генеруємих газових бульбашок відзначено в [2, 3]. Починаючи з певних величин кутів, починають зменшуватися і діаметри прикріплення бульбашок до електрода, аж до відриву бульбашок (фази Г-Д).

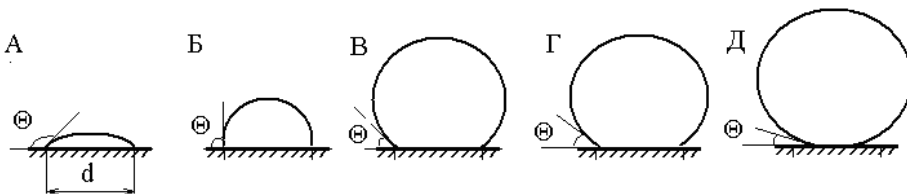


Рис. 1. Зміна величини краєвих кутів змочування та діаметрів площини кріплення бульбашок в процесі їх росту із стану плоского зародка: А–В – зростання на постійній площини кріплення при зменшенні крайових кутів змочування; Г–Д – зростання при зменшенні крайових кутів змочування і діаметрів площини кріплення бульбашки

Fig. 1. Changing of the value of limiting wetting angle and the diameters of the bubble mounting plane in the process of their growth from the state of a flat embryo: А–С – growth on a constant fixing plane with decreasing of the limiting wetting angles; D–E – growth with decreasing of limiting wetting angle and diameters of the bubble mounting plane

Зростання бульбашок на постійній площини кріплення триває до досягнення термодинамічно рівноважних кутів змочування, від 12 до 18° . Після цього зростання бульбашок триває при зменшенні крайових кутів змочування і при зменшенні діаметра площини кріплення, фази Г, Д. Залежності розмірів підстав бульбашок від крайових кутів змочування показані на рис. 2.

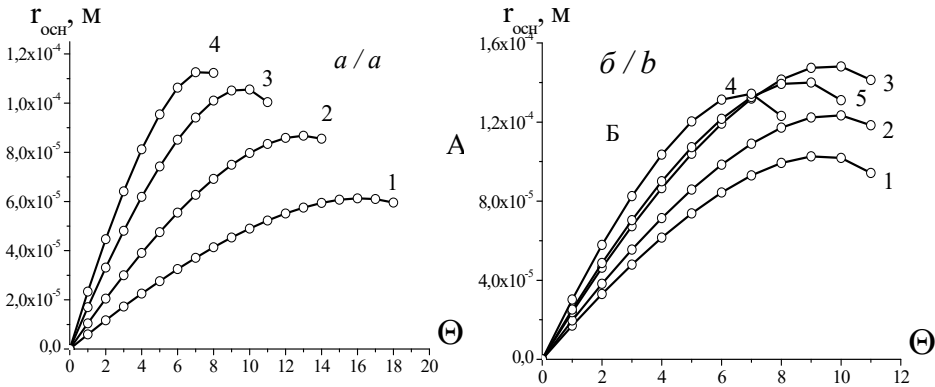


Рис. 2. Зміна радіусу площини кріплення, зростання бульбашки від крайових кутів змочування: а) густина струму, A/m^2 : 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700; концентрація розчину 8М; б) концентрація розчину, М: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 14, 5 – 16, густина струму $500 \text{ A}/\text{m}^2$

Fig. 2. Change of the radius of the mounting plane, the growth of the bubble from the marginal angles of the wetting: a) current density, A/m^2 : 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700; concentration of solution 8М; b) concentration of the solution, М: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 14, 5 – 16; current density is $500 \text{ A}/\text{m}^2$

1. Нечус Е.И. О механизме отрыва пузырей от несмачиваемой горизонтальной поверхности // ДАН СССР. – 1965. – Т. 165, № 4. – С. 871–873.
2. Eddington, R. I., Kenning, D. B. R. The effect of contact angle on bubble nucleation // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1979. – Vol. 22, Is. 8. – P. 1231–1236.
3. Brussieux C. et al. Controlled electrochemical gas bubble release from electrodes entirely and partially covered with hydrophobic materials // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56, Is. 20. – P. 7194–7201.

Oleksandr Atapin, Volodymyr Nefedov

ASSESSMENT PARAMETERS GAS BUBBLES RELEASED DURING THE ELECTROLYSIS OF WATER

¹ *Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of technology of electrochemical manufactures and electrical engineering, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine*

By the method of statistical microphotoanalysis were studied tear-off sizes oxygen bubbles released in the electrolysis of alkaline solutions with a concentration of 2 to 16 mol/l. It is shown that the formula for calculating by Fritz tear-off diameter bubbles can not describe the increase in the diameter of the electrolytically generated bubbles with increasing current density. With the help of theoretical calculations have been analyzed factors affecting the tear-off size of bubbles during the electrolysis. Increasing bubble size with increasing current density may be due to growth of their attachment to the electrode bases, which follows from the nucleus flat theory. It is shown that the bubble growth has two stages: in the first bubbles growing on a permanent basis with a decrease in contact angles of wetting to the thermodynamic equilibrium; in the second during bubble growth attachment diameters reduced until detachment. Comparison of the measured and calculated the size of the bubbles showed that using a flat nucleus theory it is possible to predict with reasonable accuracy the change size of bubbles under different conditions of electrolysis.

Key words: water electrolysis, bubbles, marginal angles of the wetting, mounting plane

УДК 544.653.3

*Дмитро ПАТЛУН, Лариса ЩЕРБАКОВА, Юрій СОЛОНІН***ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ДОБАВОК В РЕАКЦІЯХ ПЕРЕТВОРЕННЯ КИСНЮ НА КОМПОЗИТНИХ КАТОДАХ**

*Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України
вул. Кржижановського 3, 03142 Київ, Україна
e-mail: dimapatlun@gmail.com*

В останні роки виникла ідея створення нового перспективного джерела струму – фотоелектрохімічного елементу з металгідридним електродом, основною перевагою якого є його компактність та висока безпека зберігання водню. Для розряду такого джерела струму найбільш перспективним є повітряний електрод. Основною проблемою в створенні МН-повітряного елементу є відсутність дешевих, стабільних та ефективних каталізаторів реакції відновлення кисню.

Метою роботи є дослідження каталітичної активності добавок (каталізаторів) в реакціях перетворення кисню на композитних катодах у лужному електроліті.

Предмет дослідження – композитні електроди складу : вуглецева матриця (сажа KS-5) та зв'язуюче (ПТФЕ) у співвідношенні 3:1, каталізатори (MnO_2 , Co_3O_4 , їх суміш, сполуки Ag).

Методи та засоби дослідження. Електрохімічні - циклічна вольтамперометрія; фізичні – рентгенівська дифрактометрія. ЦВА криві були зняті з використанням потенціостату-гальваностату PGSTAT4-16 у триелектродній комірці з Pt протиелектродом і ртутно-оксидним електродом порівняння.

Результати дослідження. Дослідження кінетики протікання катодних процесів на платиновому електроді показало, що концентрація лужного розчину значно впливає на реакцію відновлення кисню (РВК): на катодній кривій в 1 М розчині КОН присутні 2 піки, в той час як в 7 М розчині – тільки один при $E \approx -0,20$ В (рис. 1). Лінійна залежність пікового струму реакції відновлення від швидкості сканування вказує на протікання катодних процесів переважно з дифузійним контролем, зміщення потенціалів максимумів не відбувається. Згідно з [1] в концерн-трованих лужних розчинах шлях РВК зсувається від переносу $4e^-$ до $2e^-$, він включає в себе передачу двох електронів на адсорбований молекулярний кисень, який утворює пероксидні частинки, а проміжний пероксид дифундує в об'єм лужного електроліту, де він може стабільно існувати, перешкоджаючи подальшому відновленню кисню. Дослідження поведінки Pt електрода в 7 М КОН, що містить 0,16 мас.% H_2O_2 , показало зростання величин струмів майже на порядок в усій катодній ділянці, а не тільки при потенціалі піку (рис. 1). Це може свідчити про протікання саме в цьому піку 2-електронної реакції відновлення пероксиду, а, в подальшому, приєднання ще 2-х електронів з утворенням OH^- . Дослідження кінетики протікання катодного процесу на вуглецевому електроді (сажа KS-5:PTFE)=(1:3) без додавання каталізатору показало, що в області потенціалів (0.2 ... -0.5) В катодні струми слабо змінюються і не перевищують значення 5 мА.

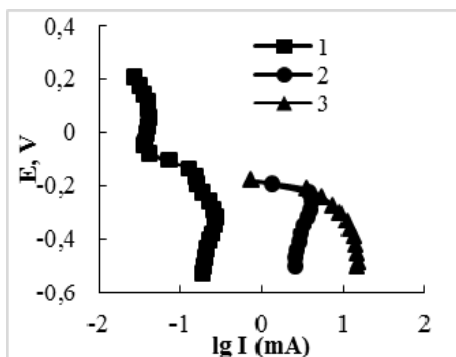


Рис. 1. Катодні поляризаційні криві зняті в 7 М КОН для Pt електроду (1 – вихідний розчин, 2 – з додаванням 0,16% H_2O_2) та для композитного електроду 10% MnO_2 + 10% Co_3O_4 з додаванням 0,16 % H_2O_2 (3), 5 mVs^{-1}

Fig 1. ORR curves of Pt electrode in 7 M KOH solution (1 – original sol, 2 – with addition of 0,16 % H_2O_2) and composite electrode 10% MnO_2 + 10% Co_3O_4 with addition of 0,16 % H_2O_2 (3), 5 mVs^{-1}

Показано, що використання як каталізатора процесу відновлення кисню у лужному електроліті $\gamma\text{-MnO}_2$ в концентрації 10 мас.%, ефективніше, ніж оксиду Co_3O_4 в концентрації до 40 мас.%.

Досліджено ефективність використання у якості каталізаторів РВК суміші оксидів MnO_2 та Co_3O_4 у співвідношеннях(мас %): (5 : 5)(1), (5 : 10)(2) та (10 : 10)(3). З одержаних даних видно (Рис. 2, а), що ріст обох компонентів у суміші оксидів призводить до значного прискорення РВК у широкій області потенціалів: від 0.4 В до -0.5 В. Збільшення вмісту Co_3O_4 (суміш 2) призводить до появи чіткого піку при $E=-0.4\text{В}$, якій відсутній на катодних кривих індивідуальних оксидів. Використання суміші 3 як каталізатора процесу відновлення кисню найбільш ефективно, так як пришвидшує відновлення кисню як при потенціалах відновлення пероксиду (пік на Pt), а також і при подальшому його відновленні. Встановлено, що при введенні до лужного електроліту H_2O_2 початковий потенціал композитного катода з каталізатором (10% MnO_2 + 10% Co_3O_4), які на Pt, зміщується в область більш негативних значень. Додавка в електроліт 0,16 мас. % H_2O_2 призводить до зміни форми катодної кривої та зростання швидкості протікання процесу. Початкові ділянки катодних кривих, отриманих на даному електроді та на Pt електроді в присутності H_2O_2 практично співпадають (рис. 1), що може свідчити про ідентичність протікаючих реакцій відновлення. Однак, подальше збільшення різниці катодних струмів (майже на порядок) на цих електродах при подальшому зменшенню потенціалів, може свідчити на користь того, що використовуваний каталізатор володіє більш високою ефективністю в реакціях подальшого відновлення пероксиду.

Як каталізатори відновлення кисню було синтезовано та досліджено сполуки на основі срібла: аморфний перманганат срібла AgMnO_4 та нікелат срібла AgNiO_2 [2]. Срібло сприяє реалізації прямого 4-х електронного шляху відновлення кисню, показує високу активність в даній реакції та стабільність в лужному середовищі [3]. Порівняння катодних кривих (рис 2, б) електродів з такими каталізаторами свідчить, що використання AgMnO_4 навіть у концентрації 5% більше ефективно, ніж AgNiO_2 , в концентрації 20 мас. %. відзначаємо збільшення пікового струму майже в 3 рази. Такий електрод володіє схильністю до відновлення у широкій області потенціалів (0,3...-0,5) В.

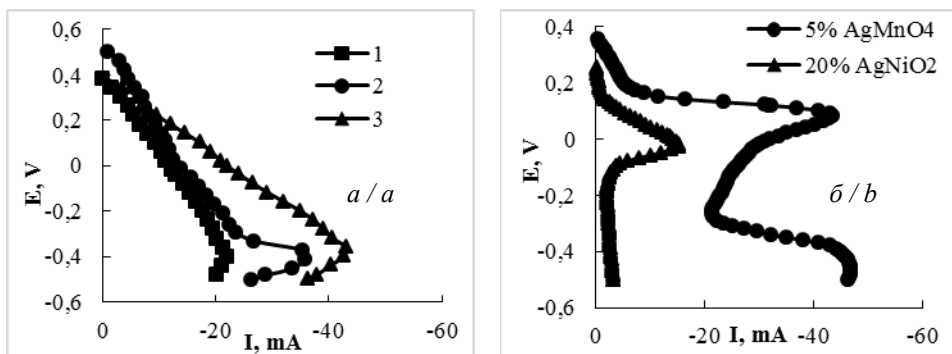


Рис 2. Катодні криві зняті на композитних електродах, що містять як каталізатори суміші $x\text{MnO}_2 + y\text{Co}_3\text{O}_4$ (а) та сполуки Ag (δ), 5 mVs^{-1}

Fig 2. Cathode curves of composite electrodes with $x\text{MnO}_2 + y\text{Co}_3\text{O}_4$ mixture (a) and Ag-material catalysts (b), 5 mVs^{-1}

Попередні експерименти показали, що композитний повітряний електрод, що містить нікелат срібла (20 мас.%) у якості, може бути використаний при розряді воденьмістного аноду зі сплаву $\text{LaNi}_{3,9}\text{Co}_{0,7}$ струмо 100 mA/g (сплаву), даючи розрядну напругу на комірці рівну 0.95 В.

Висновки. Композитні електроди, що містять добавки 10% $\text{MnO}_2 + 10\% \text{Co}_3\text{O}_4$, AgMnO_4 та AgNiO_2 у якості каталізаторів володіють найвищою ефективністю реалізації катодного процесу.

1. The influence of KOH concentration, oxygen partial pressure and temperature on the oxygen reduction reaction at Pt electrodes // J. Electroanal. Chem. – 2015. – Vol. 741. – P. 100–108.
2. Pat. 4370395 USA, *Toru Nagaura, Takayuki Aita* (1981).
3. *Neburchilov V., Wang H., Martin J.J., Qu W.* A review on air cathodes for zinc–air fuel cells // J. Power Sources.– 2010. – Vol. 195. ` P. 1271–1291.

Dmytro Patlun, Larisa Shcherbakova, Yuriy Solonin

RESERCHING OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF ADDITIVES IN OXYGEN CONVERSION REACTIONS ON THE COMPOSITE CATHODES

I. M. Frantsevych Institute for Problem of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Krzhizhanovsky str., 3, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: dimapatlun@gmail.com

In this paper the activity of additive catalysts was researched in the field of potentials ORR on composite cathodes. It was clarified that the amount of additives and their composition substantially influence the course of the cathode process. It is shown that the catalysts had presented in the work can provide an efficient discharge of the MH-anode.

Key words: electrochemistry, electrocatalysts, air electrode

УДК 544.653

**Тетяна НЕНАСТИНА¹, Марина ВЕДЬ², Микола САХНЕНКО²,
Валерія ПРОСКУРИНА², Юлія САЧАНОВА², Світлана ЗЮБАНОВА²**

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ НА ТЕРНАРНИХ СПЛАВАХ КОБАЛЬТУ

¹*Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
кафедра технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії,
вул. Ярослава Мудрого, 25, 61002 Харків, Україна, e-mail: nenastina@ukr.net*

²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна*

В останні роки отримали широкий розвиток роботи по дослідженню реакцій анодного окиснення різноманітних органічних речовин – метанолу, етанолу, формальдегіду та вуглеводнів. Ці речовини окиснюються на металах платинової групи при порівняно невисоких анодних потенціалах і можуть бути використані в паливних елементах. Механізм і продукти електрокаталітичного окиснення органічних сполук залежать від матеріалу електрода.

Застосування лужних електролітів в електрокаталітичній реакції окиснення метанолу дозволяє розширити коло металів, які можна використовувати для створення каталітичних систем. Це обумовлено більш м'якими умовами щодо корозії і прискоренням реакції відновлення кисню і простих спиртів у лужних електролітах порівняно із кислими. Обмежене коло досліджень окиснення метанолу в лужному середовищі пояснюється поступовою карбонізацією за наявності CO₂ і отруєнням електродів на основі благородних металів. Ефективними каталізаторами, що знижують ефект отруєння, виявилися сплави перехідних металів, а також оксиди Мангану [1, 2]. Отже актуальною залишається заміна платинідів на некоштовні метали та сплави без втрати електрокаталітичної активності. На наш погляд, ефективними матеріалами можуть стати електролітичні тернарні сплави кобальту.

Механізм і кінетику окиснення метанолу досліджували на електродах з покриттями Co-Mo-W і Co-Mo-Zr. Покриття сплавами наносили на підкладки зі сталі після їх попередньої поверхневої обробки з комплексних дифосфатно-цитратних електролітів. Процеси проводили в гальваностатичному і імпульсному режимах при варіюванні температури, амплітуди струму, частоти і шпаруватості імпульсів. Склад сплавів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом на портативному спектрометрі "Спрут".

Електрохімічну поведінку електродів з покриттями Co-Mo-W і Co-Mo-Zr досліджували методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) з використанням потенціоостата ПП-50-1.1 і програматора ПР-8 в стандартній триелектродній комірці ЯСЕ-2. Результати ЦВА при швидкості розгортки потенціалу $s = 0,002 \dots 0,05$ В/с аналізували відповідно до розробленого у [3] алгоритму. Електроліт складу 1 М CH₃OH + 0,25 М NaOH готували з реактивів ч.д.а. на дистильованій воді.

Повний процес окиснення метанолу включає реакції, які можна надати наступною послідовністю:



На анодній гілці ЦВА сплавів Co-Mo-W (ат%: Co – 69; Mo – 24; W – 7) та Co-Mo-Zr (ат%: Co – 78,5; Mo – 19,0; W – 2,5) у розчині 1 М CH_3OH + 0,25 М NaOH (рис. 1) спостерігається одна хвиля з чітко вираженим піком граничного струму, яка відповідає інтервалу потенціалів окиснення метанолу. З ЦВА встановлено, що активність Co-Mo-W та Co-Mo-Zr покриттів відносно окиснення метанолу значно вище порівняно із платиною. Причому для покриття Co-Mo-Zr висота піку у 2...2,5 рази перевищує цей показник для Co-Mo-W. Така підвищена активність електродів на основі тернарних сплавів може бути пояснена синергізмом сплавотвірних металів. Каталітичні властивості досліджених сплавів обумовлені, в першу чергу, вмістом елементів, які мають відмінну спорідненість до кисню і здатні утворювати як стехіометричні (Zr), так і нестехіометричні (Co, Mo) оксиди [4]. Іншими, не менш важливими чинниками, слід вважати морфологію поверхні і корозійну стійкість тернарних сплавів кобальту [5].

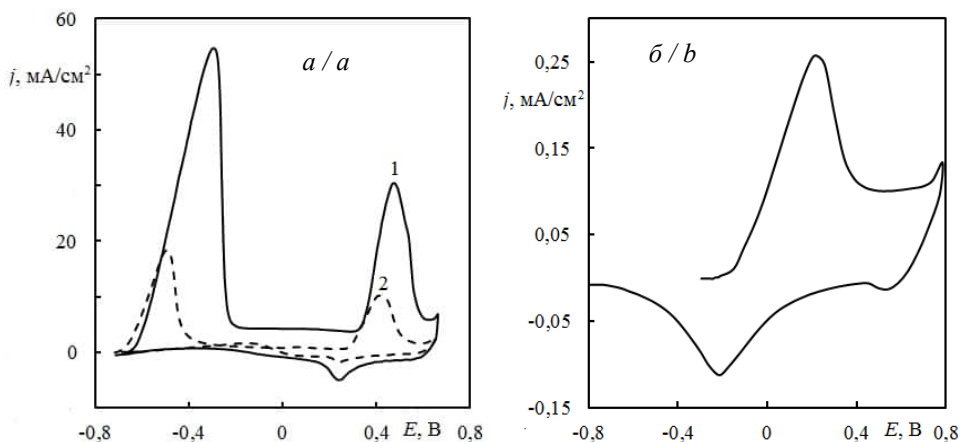


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми електроокислення метанолу на електродах з покриттями Co-Mo-Zr (1), Co-Mo-W (2) (а) і Pt (б)

Fig. 1. Cyclic voltammograms of methanol electrooxidation on electrodes coated with Co-Mo-Zr (1) Co-Mo-W (2) (a) and on Pt (b)

Встановлена лінійна залежність струму піку від кореня квадратного з швидкості розгортки потенціалу вказує, що окиснення метанолу на Co-Mo-Zr і Co-Mo-W покриттях є оборотним процесом і контролюється дифузиею. Слід зазначити, що швидкість поляризації впливає на потенціали піків і напівпіків окиснення / відновлення метанолу, причому зі збільшенням швидкості сканування потенціалу ці параметри зближуються. Висота анодного піку j_a зменшується зі зростанням числа циклів поляризації (табл. 1), а оборотного піку $j_{\text{но}}$, навпаки, – дещо зростає. Встановлено, що після восьмого циклу потенціали і струми піків на ЦВА тернарних покриттів практично не змінюються.

Таблиця 1. Вплив числа циклів на струм піку окиснення / відновлення метанолу
Table 1. Influence of cycle number on the peak current of methanol oxidation / reduction

№ ЦИКЛУ	1	2	3	4	5	6	7	8
$j_{\text{п}}$, мА/см ²	46,5	30,0	26,2	24,0	21,0	19,4	17,0	16,0
$j_{\text{вос}}$, мА/см ²	5,2	5,3	5,6	5,9	6,2	6,5	6,8	7,1

Отримані результати свідчать про високу електрокаталітичну активність тернарних сплавів на основі кобальту у реакції окиснення метанолу, серед яких слід особливо відзначити Co-Mo-Zr.

1. Zeng J., Lee J. Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions. // J. Power Sources. – 2005. – Vol. 140, Is. 2. – P. 268–273.
2. Samant P.V., Fernandes J.B. Nickel-modified manganese oxide as an active electrocatalyst for oxidation of methanol in fuel cells // J. Power Sources. – 1999. – Vol. 79, Is. 1. – P. 114–118.
3. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.П. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592с.
4. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N. et al. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 421 PA. – P. 68–76
5. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Hapon Yu.K., Nenastina T.A. Functional Coatings of Ternary Alloys of Cobalt with Refractory Metals // Rus. J. Appl. Chem. – 2015. – Vol. 88, Is. 12. – P. 1941–1945.

*Tetyana NENASTINA¹, Maryna VED'², Mykola SAKHNENKO², Valeriya PROSKURINA²,
 Julia SACHANOVA², Svitlana ZYUBANOVA²*

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF METHANOL ON TERNARY COBALT ALLOYS

¹Kharkiv National Automobile and Highway University,
 Department of Technology of road-construction materials and Chemistry,
 Yaroslava Mudrogo Str., 25, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: nenastina@ukr.net

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
 Educational and Scientific Institute of Chemical Technology and Engineering,
 Kyrpychova st., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

The electrocatalytic properties of electrodes coated with Co-Mo-W and Co-Mo-Zr in the processes of methanol oxidation in alkali solutions were studied by cyclic voltammetry. The methanol oxidation is established to be equilibrium reaction with diffusion limiting step. It was established the efficiency of the Cobalt ternary alloys as a catalytic coating for electrodes in methanol electrooxidation is outperformed platinum. The advantage of catalytic activity is associated with content of transition metals that have different affinity for oxygen and can form both stoichiometric (Zr) and non-stoichiometric (Co, Mo) oxides; with alloys' developed surface and high corrosion resistance in alkali media.

Key words: ternary cobalt alloy, electrocatalysis, methanol oxidation, alkaline medium, cyclic voltammetry

УДК 544.3.03+54.057:678.746.52+546.57/543.632.552

Katherine PERSHINA¹, Konstantin KAZDOBIN²

PERSPECTIVE MATERIALS FOR "GREEN" ELECTROCHEMISTRY

¹*Interagency Department of Electrochemical Energy Systems NAS Ukraine,
Vernadsky Avenue, 38a, 03142 Kyiv, Ukraine,*

²*Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine,
Paladin Avenue, 32/34, 03680 Kyiv, Ukraine, E-mail: kazdobin@ionc.kyiv.ua*

The basic principle of "green" electrochemistry is the using and generation of safe or low-toxic substances. The traditional technologies of "green" electrochemistry include the replacement of chemical technologies of organic synthesis by electrosynthesis [1, 2], electromembrane methods for purification and separation of electrolytes, high-rate electrolysis for the extraction of metals from wastewater and wastes [3].

The current priority of technology development is the extraction of energy from biomass [4]. Here the research is devoted to the synthesis of electrodes and electrocatalysts from natural plants. The best results for electrodes of supercapacitors were obtained by the pyrolysis of numerous fibers – up to 1 A g⁻¹, e.g, for rice husk, the high quality nanostructured silica for a Li battery was obtained [5].

The native fungi laccase enzyme, is used in a pacemaker [6]. Significant progress has been achieved in the redox biosensorics [7]. Nevertheless, for many years of research, the use of metals, conductive polymers, the introduction of quantum dots and many other ideas, small current responses have been obtained, of the order of nano- or micro-ampere.

Two approaches to creating heterostructures (GS) for energy conversion exist. In the first, the majority of the work on the immobilization of pure enzymes is devoted to binding on the surface of various carbon materials (graphens, nanotubes) to increase electrical conductivity. The second approach - use of inorganic materials, mainly silicates and organic polymers, to create highly sensitive biosensors and biocatalysts - is rarely used. There are no any studies about heterostructures using native enzymatic agents.

Design principles for electrocatalytic biocomposites is the trend for the new generation of energy storage technologies. Smart behavior of plant enzymes enhances charge transport and catalytic activity of electrodes. It results in multirate increasing of current exchange. Plant enzymes are renewable sources due to reproduction, therefore they represent significant interest as components of biosensors and supercapacitors. Advantages of such biocomposites are caused by high activity and selectivity regarding the substrate which influences on the activity of redox enzymes, as well as ability to immobilization on the surface of inorganic carriers. Such properties result in change both of the surface area of the initial carrier, and form ability to a specific division of charges on the interface composite/electrolyte forming own DL and conditions for charge transfer. It simplifies energy converter design, as the catalyst could be entered into the system as mixture that increase efficiency, too, and enables device miniaturization.

Authors propose quite novel approach to the design of energy storage devices with the usage of composite materials of inorganic carrier – “green” substances [8]. The study was carried out with number of silicates (bentonite and its H⁺ form, kaolin, fumed silica or aerosil) and immobilized native enzyme preparations, isolated from the root of black horseradish and cabbage (sum of enzymes).

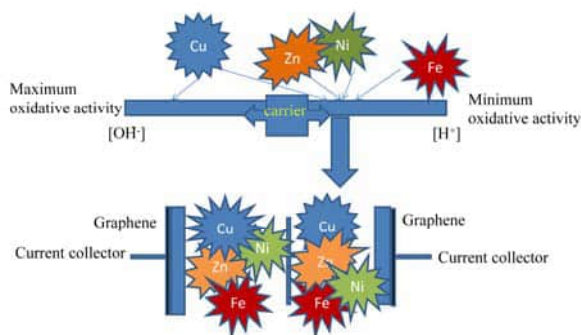


Fig. 1. Principle of oxidative activity formation in GS

Рис 1. Принцип утворення окисної активності в гетероструктурах

The revealed differences in the behavior of heterostructures enzyme/carrier are caused by differences in the mechanisms of binding of the enzyme preparation with the inorganic carrier. The determining factor is the nature and acid-base properties of the surface of the formed heterostructure. The selectivity of binding of oxidoreductases with different structure (peroxidases and superoxide dismutases) is found as a function of the concentration of hydroxyl groups on the carrier surface. Thus the increasing number of acidic centers on the surface of the inorganic material loses selectivity of enzymes binding. As a result, the amount of bound enzyme is reduced by the competitive binding of other classes of oxidoreductases.

The main influence on the functional properties of heterostructures has not a surface area and the amount of acidic and basic centers on the surface of the carrier (fig. 1). Increasing the amount of acid centers causes various nonselective binding of oxidoreductase, which results in a sharp increase in charge current and assumes a significant impact on the electrochemical properties of synergism of systems studied (kaolin, aerosil). Increasing the number of basic centers on the surface of inorganic carriers causes selective binding (bentonite and its treated form).

The possibility of formation of structures capable for charge storage in inorganic systems with aerosil-300 or kaolin, immobilized enzyme and graphene, allows to implement them in a redox transformations. In contrary, systems containing graphene with bentonite and its treated form manifest pronounced non-specific sensor activity with the participation of H_2O_2 . The efficiency and prospects of use of synthesized heterostructures based on bentonite and its modified form as the platforms for biosensor on glucose determination with high output signal is shown. Heterostructures based on kaolin and aerosil-300 could be promising materials in devices for energy conversion (supercapacitors) with capacities up to 95 F/g. Storage of obtained materials save obtained property to store the charge (fig. 2). The spatial binding of polysaccharides is supposed to get better order what yields better conductivity.

Thus, proposed materials could be promising in the design of “green” electrochemical devices.

1. *Matthews, M.A.* Green electrochemistry. Examples and challenges // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol. 73, Is. 8. – P. 1305–1308.
2. *Clark, J. H., Macquarrie D.J., eds.* Handbook of green chemistry. – John Wiley & Sons, 2008.

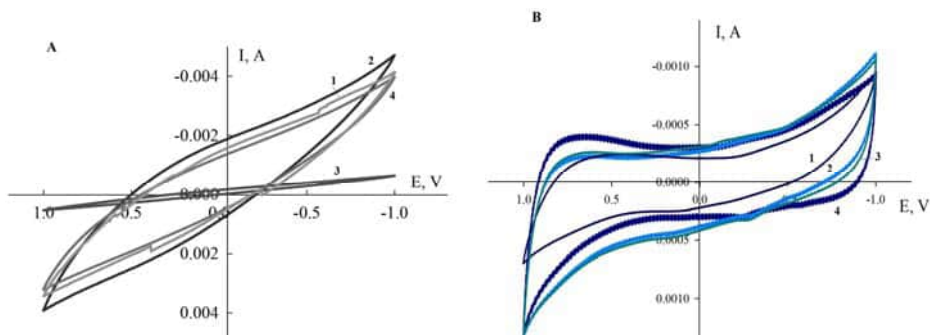


Fig. 2. CVA of heterostructures containing enzyme preparation from black radish immobilized on: 1 – modified bentonite, 2 – aerosil, 3 – bentonite, 4 – kaolin; potential sweep rate: 50 mV/s, electrolyte – saturated of KCl, $S_{el} = 1.5 \text{ cm}^2$, batch of heterostructure – 3 mg/cm^2 . A – fresh sample, B – aged for 18 month

Рис. 2. ЦВА гетероструктур, що містить ферментний препарат з чорної редьки, іммобілізований на: 1 – модифікований бентоніті, 2 – аеросилі, 3 – бентоніті, 4 – каоліні; швидкість сканування потенціалу: 50 мВ/с, електроліт – насичений KCl, $S_{el} = 1,5 \text{ см}^2$, наважка гетероструктури – 3 мг/см^2 . А – свіжий зразок, В – через 18 місяців

3. Marshall R.J., Walsh F. A review of some recent electrochemical designs // Surf. Techn. – 1985. – Vol. 24, Is. 1. – P. 45–77.
4. Zhang Y., Liu X., Wang S. et al. Bio-Nanotechnology in High-Performance Supercapacitors // Adv. Energy Materials. – 2017. – Vol. 7. – P. 1700592.
5. Kaviyarasui K., Manikandan E., Kennedy J., et al., Rice husks as a sustainable source of high quality nanostructured silica for high performance Li-ion battery requital by sol-gel method – A Review // Adv. Mater. Lett. – 2016. – Vol. 7. – P. 100–150.
6. Majdecka D. et al. Sandwich Biobattery with Enzymatic Cathode and Zn Anode Integrated with Sensor // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – P. F555-F559/
7. Wang, J. Electrochemical glucose biosensors // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 814-825.
8. Pershina K.D., Khodykina M.O., Kazdobin K.A., Shulga S.V. Voltammetric Responses of Black Horseradish Enzyme preparation immobilized on Kaolin and Aerosil // Surface Engin. Appl. Electrochem. – 2017. – Vol. 53, No. 6. – P. 542–550.

Катерина Перишина¹, Костянтин Каздобін²

ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ "ЗЕЛЕНОЇ" ЕЛЕКТРОХІМІЇ

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
пр. Вернадського 38а, 03142 Київ, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Палладіна 32/34, 03680 Київ, Україна, e-mail: kazdobin@ionc.kyiv.ua

Обговорюються досягнення «зеленої» електрохімії, у т.ч. можливість застосування гетероструктур типу неорганічний носій – нативний ферментний препарат (сума ензимів) для створення платформ високочутливих сенсорів та пристроїв акумулювання електричної енергії.

Ключові слова: гетероструктура, нативний фермент, неорганічний носій, сенсор, конденсатор

УДК 544.654.2

Олександра САВЧУК, Ірина СКНАР, Юрій СКНАР, Фелікс ДАНИЛОВ**ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТІВ Ni-TiO₂***Державний вищий навчальний заклад**«Український державний хіміко-технологічний університет»,**науково-дослідний інститут гальванохімії, просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна**e-mail: savchuk120816@gmail.com*

Композити Ni-TiO₂ мають ряд цінних експлуатаційних властивостей, таких як висока антикорозійна стійкість, гарні механічні характеристики, фотокаталітична активність. Перспективною сферою застосування композитів Ni-TiO₂ є фотокаталітична деструкція забруднюючих речовин. Ультрафіолетове опромінення індукує на поверхні титан діоксиду утворення електронно-діркових пар. Носії заряду реагують з молекулами води з утворенням гідроксильних радикалів (OH[•]) і аніонів пероксидних радикалів (O₂^{•-}), які беруть участь в розкладанні органічних молекул на поверхні TiO₂. Найбільш поширеним методом отримання композиційних електрохімічних покриттів є осадження їх з суспензійних електролітів, що містять порошок TiO₂. Щодо осадження таких покриттів із істинних розчинів, літературні дані відсутні. Утворення дисперсної фази в істинному розчині може відбуватися у приелектродному шарі за участі водорозчинних прекурсорів та гідроксид-іонів, надлишок яких має місце при перебігу паралельної електрохімічної реакції виділення водню. Складність формування композиту Ni-TiO₂ із істинного розчину полягає у надто низьких значеннях рН гідратуутворення титан(IV), при яких вихід за струмом електроосадження нікелю із традиційних електролітів нікелювання практично дорівнює нулю. З огляду на це, перспективним є використання метилсульфонатного електроліту, граничні значення рН осадження нікелю в якому суттєво нижчі, ніж для інших електролітів.

У даній роботі композити Ni-TiO₂ одержували із суспензійного метилсульфонатного електроліту, що містив нанопорошок титан діоксиду марки P25 (Degussa) та з істинного розчину, що містив у якості прекурсор титан(IV) хлорид. Композиційні покриття наносили на мідну пластину. Для збільшення істинної поверхні зразків композиційні покриття наносили на попередньо осаджену нікелеву матрицю. При цьому, на мідну пластину спочатку наносили нікелеве покриття із метилсульфонатного електроліту. Після цього осаджували нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею із метилсульфонатного електроліту, що містив карбонільний нікелевий порошок. На фінальному етапі на сформовану матрицю осаджували нанокompозит Ni-TiO₂. Фотокаталітичну активність Ni-TiO₂ оцінювали за результатами кінетичних досліджень фотодеструкції метилового оранжевого під дією ультрафіолетового випромінювання.

Встановлено, що зі збільшенням концентрації титан діоксиду в суспензійному електроліті зростає фотокаталітична активність композитів Ni-TiO₂ (рис. 1). Очевидно, збільшення концентрації титан діоксиду в електроліті призводить до збіль-

шення вмісту дисперсної фази в композитах. Проте, при концентрації TiO_2 понад 7 г/л склад композитів змінюється не суттєво і спостережене збільшення фотокаталітичної активності є незначним.

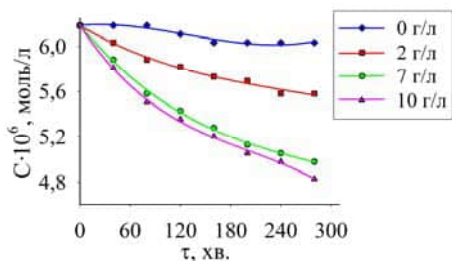


Рис. 1. Часова залежність фотодеструкції барвника на поверхні Ni-TiO_2 , одержаного із метилсульфонатного електроліту, що містив змінну концентрацію TiO_2

Fig. 1. The time dependence of the photodegradation of the dye on the surface of Ni-TiO_2 obtained from the methanesulfonate electrolyte containing the variable TiO_2 concentration

При електроосажденні композитів Ni-TiO_2 із електроліту, що містить водорозчинну сіль титану(IV) в осад потрапляє значно менша кількість TiO_2 порівняно із покриттями Ni-TiO_2 , осажденними із суспензійного метилсульфонатного електроліту. Проте, при різниці вмісту дисперсної фази майже в десять разів фотокаталітична активність цих покриттів подібна (рис. 2).

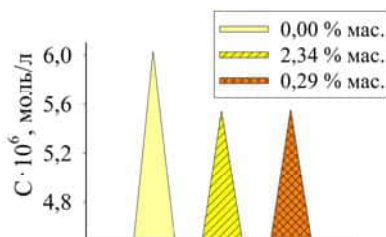


Рис. 2. Концентрація барвника після 280 хвилин обробки ультрафіолетом розчину, в якому були присутні зразки з покриттями, осажденними із: 1 – фонового електроліту; 2 – суспензійного електроліту, що містив порошок TiO_2 ; 3 – істинного розчину, що містив водорозчинну сіль титану (IV)

Fig. 2. The concentration of the dye of UV treatment of the solution, in which samples were present with coatings deposited from: 1 – background electrolyte; 2 – suspension electrolyte containing powder TiO_2 ; 3 – a true solution containing a water-soluble salt of titanium (IV); (time destruction, $\tau = 280$ min)

Одним із способів збільшення фотокаталітичної активності композитів є збільшення його питомої поверхні. Дійсно, композити Ni-TiO_2 , осаженні на нікелеву матрицю демонструють суттєво вищий фотоефект порівняно із гладенькою поверхнею основи (рис. 3).

Слід зазначити, що даний ефект має місце не залежно від способу одержання композиту Ni-TiO_2 . Проте, для композитів, осаженних із суспензійного електроліту розвинення поверхні призвело до більш відчутного підвищення фотоката-

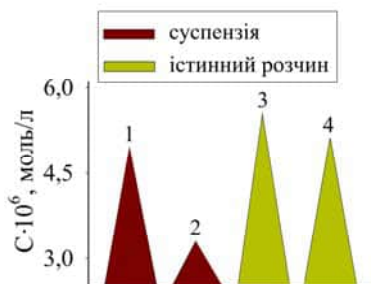


Рис. 3. Фотодеструкція метилового оранжевого під дією ультрафіолету в залежності від типу поверхні композиту: 1, 3 – гладенька основа; 2, 4 – матриця; (час деструкції, $\tau = 280$ хв)

Fig. 3. Photodegradation of methyl orange under the influence of UV light, depending on the type of surface of the composite: 1, 3 – a smooth sample; 2, 4 – matrix; (time destruction, $\tau = 280$ min)

літичної активності. Це може бути пов'язано із тим, що зміна істинної катодної поверхні і, відповідно, густини струму в даному випадку відіграє значно меншу роль, ніж при електролізі істинного розчину. Дисперсна фаза в останньому утворюється в приелектродному шарі внаслідок підвищення рН, яке супроводжує реакцію електрохімічного виділення водню. Такий механізм утворення дисперсної фази, очевидно, передбачає істотну залежність від катодної густини струму.

Oleksandra SAVCHUK, Irina SKNAR, Yuriy SKNAR, Felix DANILOV

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Ni-TiO₂ COMPOSITES

*Ukrainian State University of Chemical Technology, Research Institute of Galvanochemistry,
Gagarin Ave., 8, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: savchuk120816@gmail.com*

The photocatalytic activity of Ni-TiO₂ composites obtained from a methanesulfonate electrolyte in the presence titanium dioxide and a water-soluble salt of titanium was studied. It was established that photocatalytic activity of composites is determined by the available surface area of titanium dioxide in the composite. It was shown that the photocatalytic activity of Ni-TiO₂ composites obtained from the true solution is manifested at significantly lower mass TiO₂ content than in the composites deposited from the suspension electrolyte. This work presents a new method for increasing the photocatalytic activity of the Ni-TiO₂ composite. It was proposed to apply a photocatalyst to a preformed nickel extended surface matrix. The effect of increasing the specific surface area of the matrix is achieved by nickel electrodeposition from a suspension electrolyte containing carbonyl nickel powder as a dispersed phase. Composite Ni-TiO₂ coatings, deposited on an extended surface matrix, have a higher photocatalytic activity than those obtained on a smooth sample. It was shown that when electrodeposition of Ni-TiO₂ composites from the true solution to the matrix should be taken into account the change of the true surface when choosing a current.

Keywords: Ni-TiO₂ composite, photocatalytic activity, extended surface matrix, methanesulfonate electrolyte

УДК 535.375

Маргарита ГОРОБЕЦЬ, Святослав КИРИЛЛОВ**ІОННИЙ ТА МОЛЕКУЛЯРНИЙ СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТНИХ РОЗЧИНІВ
ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ***Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульв. Вернадського, 38А, 03142 Київ-142, Україна, e-mail: margarytagorobets@gmail.com*

Одним з найважливіших прикладних аспектів хімії неводних розчинів є застосування солей літію в диполярних апротонних розчинниках як електролітів для літій-іонних джерел струму [1] завдяки їх здатності до переносу заряду між двома електродами. Необхідність детального вивчення складу електролітних розчинів обумовлена його безпосереднім впливом на ефективність роботи літєвих хімічних джерел струму. Практичне використання електролітних систем в хімічних джерелах струму вимагає перш за все отримання розчинів з наперед заданими властивостями. Отже, точні знання про взаємодії в розчинах є перспективними для створення нових оптимальних електролітних систем, що використовуються в акумуляторах з більш високими потужностями, більш тривалим терміном служби, меншим впливом на навколишнє середовище та ін.

Колівальна спектроскопія є важливим інструментом, що дозволяє визначити іонно-молекулярний склад розчинів, а саме розпізнати сольватовані катіони, сольватовані аніони і різні види іонних пар, включаючи розділені розчинником (ІППР) і контактні іонні пари (КІП) [2]. Використання основних принципів теорії множин допоможе визначити іонний та молекулярний склад та взаємодії між складовими частинами електролітних розчинів, які містять сіль літію та апротонний диполярний розчинник із застосуванням даних щодо сольватації та утворення іонних пар різного типу в електролітах залежно від типу аніона, типу розчинника та концентрації. Теорія множин застосовується в деяких основних областях науки і техніки, проте в хімії її використання обмежено [3].

Розглянуто спектри комбінаційного розсіювання електролітних систем для літій-іонних акумуляторів, що містять сіль літію і апротонний диполярний розчинник в інтервалі концентрацій від розведених розчинів до сіль-сольватів і далі – до розчинів солей у сіль-сольватах. За даними спектроскопічних експериментів отримано відомості про іонний та молекулярний склад електролітних розчинів, а саме, виявлено сольватовані катіони, сольватовані аніони, різні типи іонних пар (ІППР, КІП) і визначено їх концентрації (рис. 1). Встановлено, що в розчинах LiClO_4 в диметилсульфоксиді (ДМСО) середнє число сольватації катіонів постійно та близько до двох. На відміну від катіонів, середнє число сольватації аніонів зменшуються зі збільшенням вмісту солі і наближаються до двох у концентрованих розчинах [4]. Визначено, що в системі LiClO_4 -ДМСО присутні сольватовані іони, іонні пари, розділені розчинником (ІППР) та контактні іонні пари (КІП) [5].

За допомогою теорії множин запропоновано алгоритм розрахунку складу частинок у іонних розчинах з урахуванням усіх рівноваг у них (рис. 2), визначено склад і кількість частинок присутніх в системі і побудовано розподіл молекул розчинника за типами частинок, присутніх в системі LiClO_4 -ДМСО (рис. 3).

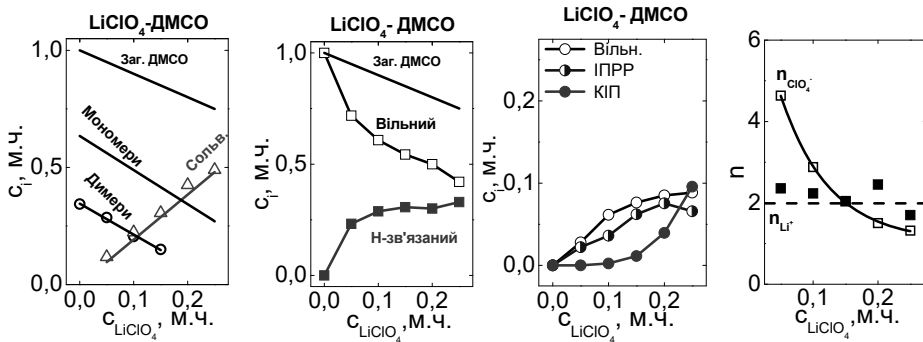


Рис. 1. Концентраційні залежності кількості всіх типів частинок та середні числа молекул розчинника, зв'язаних з катіоном і аніоном в розчинах LiClO_4 в ДМСО

Fig. 1. Concentration dependences of the amounts of solution entities and mean number of the solvent molecules bonded to cations and to anions in LiClO_4 solutions in DMSO

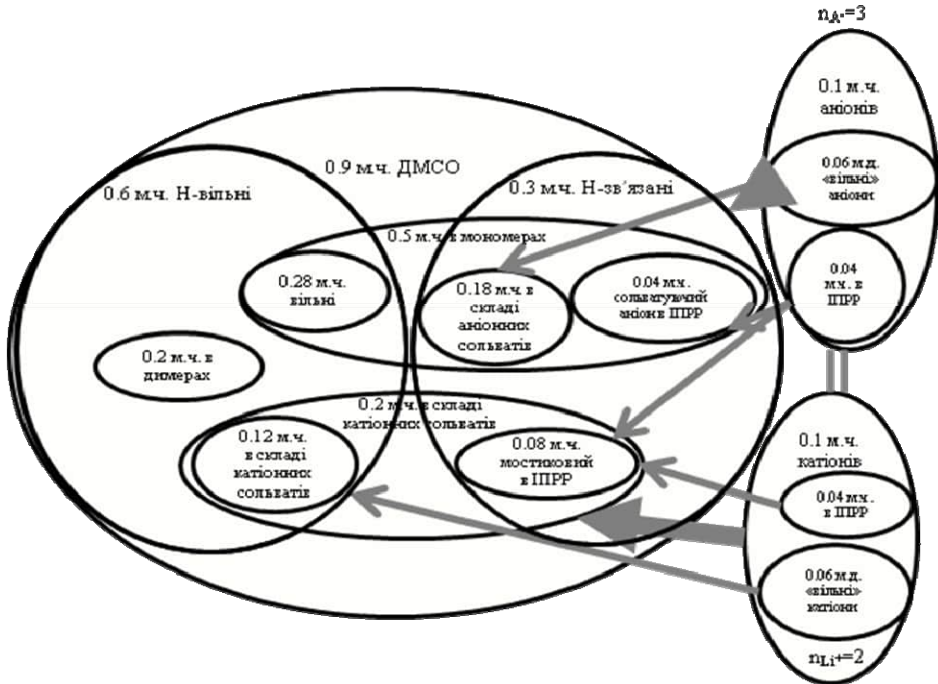


Рис. 2. Схема алгоритму розрахунку складу частинок у іонних розчинах

Fig. 2. Scheme of the algorithm for calculating the composition of solution entities

1. Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114, Is. 23. – P. 11503–11618.
2. Alia J.M. Raman spectroscopic studies of ion-ion interactions in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions / Handbook of Raman spectroscopy: From the research laboratory to the

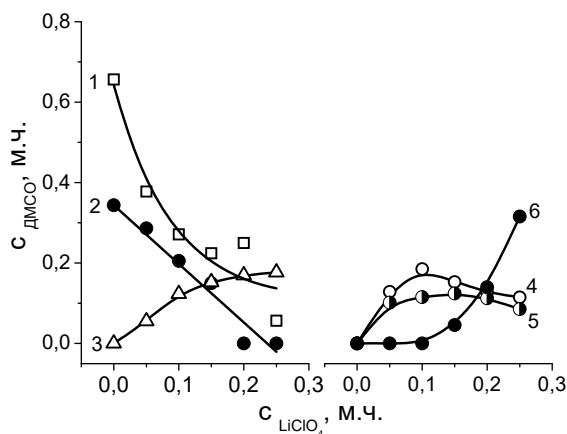


Рис. 3. Розподіл молекул розчинника за типами частинок, присутніх в системі LiClO_4 -ДМСО: 1 – вільні молекули ДМСО; 2 – димери ДМСО; 3 – сольвати $\text{Li}(\text{DMSO})_2$; 4 – сольватовані аніони $\text{ClO}_4(\text{DMSO})_n$; 5 – ППП $\text{Li}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4(\text{DMSO})_n$; 6 – КІП $(\text{DMSO})_2\text{LiClO}_4(\text{DMSO})_n$

Fig. 3. The distribution of solvent molecules by the types of particles present in the LiClO_4 -DMSO system: 1 – free DMSO molecules; 2 – dimers of DMSO; 3 – solvates $\text{Li}(\text{DMSO})_2$; 4 – solvated anions $\text{ClO}_4(\text{DMSO})_n$; 5 – SSIPs $\text{Li}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4(\text{DMSO})_n$; 6 – CIPs $(\text{DMSO})_2\text{LiClO}_4(\text{DMSO})_n$

process line / I.R. Lewis, H.G.M. Edwards (Eds) // New York – Basel: Marcel Dekker, 2001. – P. 612–677.

3. Rouvray D.H. Fuzzy Logic in Chemistry // Academic Press, 1997.
4. Gorobets M.I., Ataev M.B., Gafurov M.M. et al. Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate // J. Mol. Liq. – 2015. – Vol. 205. – P. 98–109.
5. Kirillov S.A., Gafurov M.M., Gorobets M.I. et al., Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate // J. Mol. Liq. – 2014. – Vol. 199. – P. 167–174.

Margaryta Gorobets, Sviatoslav Kirillov

SPECIATION IN ELECTROLYTE SOLUTIONS FOR LITHIUM-ION BATTERIES FROM THE SET THEORY

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems of NAS of Ukraine
38A Vernadsky Ave., 03142, Kyiv, Ukraine, e-mail: margarytagorobets@gmail.com*

An analysis of the Raman spectra of the LiClO_4 solutions in dimethylsulfoxide in a concentration range from diluted solutions to the mixtures of molten solvates with salts has been performed. Information on the ionic and molecular composition of electrolyte solutions has been obtained, namely, solvated cations, solvated anions, various types of ion pairs (SSIP, CIP) were detected and their concentrations were determined. The composition of solution entities was determined using the set theory.

Key words: Raman spectra, solvation, ion pairs, set theory

УДК 544.642+546.78'261(022.532)

Сергій КУЛЕШОВ, Інесса НОВОСЕЛОВА, Олена ФЕДОРИШЕНА**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ДИВОЛЬФРАМАТ-АНІОНА І ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ**

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
 просп. академіка Палладіна, 32/34, 03680 Київ, Україна
 e-mail: sergiykuleshov@gmail.com

Високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) в сольових розплавах дозволяє синтезувати широке коло цікавих в прикладному плані тугоплавких сполук: карбіди, бориди, силіциди металів IV–VI груп П/С. На сьогоднішній день карбіди вольфраму в нанорозмірному стані обґрунтовано розглядаються як альтернатива дорогих платинових каталізаторів завдяки комплексу унікальних властивостей. Важливою умовою успішної реалізації електрохімічного синтезу WC є спільне електровідновлення його компонентів – сполук вольфраму і вуглецю з подальшою взаємодією продуктів відновлення. Як прекурсор вольфрамового компонента можуть виступати моно- і полівольфрамати лужних і лужноземельних металів ($MgWO_4$, Na_2WO_4 , $Na_2W_2O_7$, Li_2WO_4), а вуглецевого компоненту – карбонати (Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$), або діоксид вуглецю. Проведено термодинамічний аналіз потенціалів розкладання (E_p) прекурсорів в інтервалі температур 900–1000 К, який дозволив вибрати можливу пару компонентів для синтезу WC, а саме – $Na_2W_2O_7$ (-1,05 В)– CO_2 (-1,03 В) (розраховані E_p при 1000 К).

Метою даної роботи є вольтамперометричне дослідження парціального і спільного відновлення вуглецю і вольфраму в системі $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7-CO_2$, вивчення механізмів катодних процесів і можливості їх використання для ВЕС карбіду вольфраму.

На рис. 1 наведено циклічні вольтамперограми розплаву $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7$ на Pt електроді (а) при потенціалах звороту $E_{36} = -1,1, -2,2$ В, та швидкостях $V = 0,1$ і

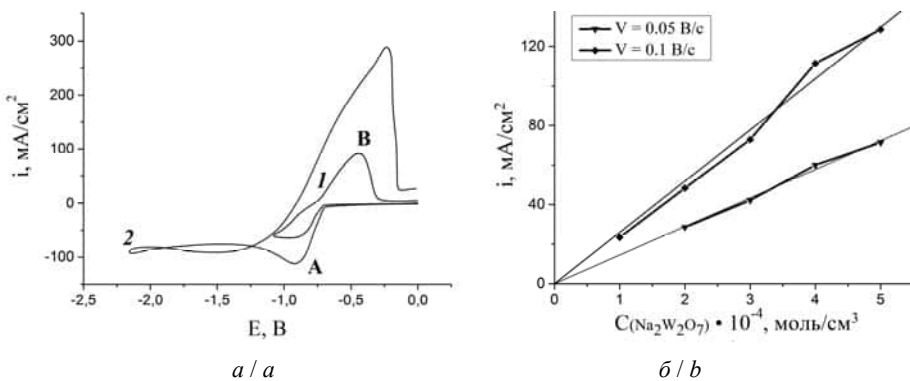


Рис. 1. ВА системи $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7$ (а) та графік залежності i_p від концентрації (б)
Fig. 1. CV of system $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7$ (a) and plots of i_p against concentration (b)

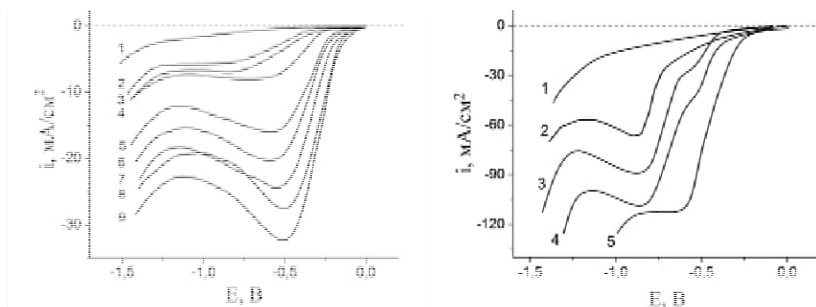
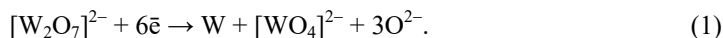


Рис. 2. ВА розплаву Na,K|Cl(1:1)–CO₂ (а) на Pt електроді при різному тиску газу, атм: (1) 0; (2) 1; (3) 2.5; (4) 5; (5) 7.5; (6) 10; (7) 12.5; (8) 15; (9) 17; $V = 5$ В/с; (б) – Na,K|Cl(1); і з Na₂W₂O₇ $2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (2), при тиску CO₂: (3) 10, (4) 12,5, (5) 15 атм; $V = 0,1$ В/с
Fig. 2. CV of Na,K|Cl(1:1)–CO₂ melt (а) on Pt electrode at various gas pressures, atm: (1) 0; (2) 1; (3) 2.5; (4) 5; (5) 7.5; (6) 10; (7) 12.5; (8) 15; (9) 17; $V = 5$ V/s; (b) – Na,K|Cl(1); and with Na₂W₂O₇ $2 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³ (2), at pressure of CO₂: (3) 10, (4) 12,5, (5) 15 atm; $V = 0,1$ V/s

0,05 В/с та графік залежності сили струму катодної хвилі A (i_p) від концентрації деполаризатора Na₂W₂O₇ (б). На циклограмах спостерігається одна катодна хвиля A ($\sim -0,9$ В) і один анодний пік B на зворотньому ході при потенціалах $\sim -0,25 \dots 0,4$ В відносно платинового електрода порівняння. По значенням різниці між потенціалами катодного і анодного піків ($\sim 0,5$ В) та напівширині катодного піка ($\sim 0,12$ В) можна зробити висновок про незворотність електродного процесу. Спостерігається лінійна залежність струму хвилі A від концентрації деполаризатора. Це означає, що електрохімічний процес, за своєю природою, має дифузійний характер. Проведено потенціостатичний електроліз тривалістю 2 год при потенціалі $-1,1$ В, який як продукт дав наноструктурний вольфрам. Виходячи із цих результатів можна запропонувати наступну реакцію електровідновлення дивольфрату:



Вивчення парціального електровідновлення CO₂ на Pt-, Au-, СВ-електродах детально описано в роботі [1]. Вольтамперограми для системи Na,K|Cl(1:1)–CO₂ при тисках газу 1–15 атм. наведено на рис. 2, а. Дослідження показали, що електровідновлення CO₂ розчиненого в хлоридному розплаві під надмірним тиском при швидкостях поляризації (V) вище 0,2 В/с проходить в одну стадію, електродний процес контролюється швидкістю переносу заряду та дифузію газу до поверхні електрода. Катодний продукт – нанопорошки вуглецю різної структури та морфології. При V нижче 0,1 В/с електродний процес протікає за ECE (electrochemical-chemical-electrochemical) механізмом:



Надмірний тиск вуглекислоти в системі необхідний для збільшення розчинності CO₂ в розплаві і для зв'язування оксид-аніону O²⁻, який вивільняється в прикатодному шарі, в карбонат-аніон:



Таким чином, сумарна реакція:



На рис. 2, б зображено вольтамперограми при спільному електровиділенню вуглецю з CO_2 і вольфраму з дивольфрамату в системі $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ при різних тисках вуглекислого газу. Введення вуглекислого газу в систему призводить до зростання сили струму хвилі електровідновлення $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$. Проведено електроліз в потенціостатичному та гальваностатичному режимах для системи $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ при різних значеннях тиску CO_2 . В результаті одержано покриття темного кольору на електроді та чорний порошок на дні застиглого плаву. РФ аналіз отриманого продукта при тиску 15 атм і розрахунок параметрів кристалічної ґратки приводить до висновку, що отриманий продукт – гексагональний карбід вольфраму WC ($a = 2,9079 \text{ \AA}$; $c = 2,8225 \text{ \AA}$). Встановлено, що в залежності від тиску CO_2 можна отримати осади різного складу (W, W_2C , WC та їх суміші). Сумарну реакцію утворення карбіду вольфраму можна представити наступним чином:



Синтезовані нанорозмірні карбіди вольфраму мають цікаву морфологію яка досліджена методами ПЕМ та РЕМ. Електролітичний WC складається з нанорозмірних голчастих структур, які об'єднуються в конгломерати. Зверху ці частинки вкриті вуглецевою «шубою».

Тож в результаті досліджень встановлено, що методом ВЕС із системи $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ можна отримати ультрадисперсні композитні матеріали на основі карбідів вольфраму.

1. *Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N.* Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 211. – P. 343–355.

Serhii Kuleshov, Inessa Novoselova, Olena Fedoryshena

THE FEATURES OF ELECTROREDUCTION OF DITUNGSTATE- ANION AND CARBON DIOXIDE IN CHLORIDE MELT

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry,
Palladina avenue, 32/34, Kyiv 03680, Ukraine, e-mail: sergiykuleshov@gmail.com*

The peculiarities of partial and joint electrochemical reduction of carbon and tungsten in the system $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ were studied by cyclic voltammetry, the electrode reactions and processes mechanism were established. It has been found that partial cathodic reactions of both processes are controlled both by the stage of charge transfer and by the stage of diffusion of the depolarizers to the surface of the electrodes. The products of the electrolysis of the partial processes are determined – nano-sized powders of tungsten and carbon. The conditions for the co-deposition of tungsten and carbon with the formation of tungsten carbide are established. The products of different composition (W, C, W_2C , WC and their mixtures) can be obtained depending on CO_2 pressure.

Key words: molten salts, electroreduction, electrochemical synthesis, nanosized powders of tungsten carbides, electrode reactions

УДК 544.6 + 544.77

**Юрій ПІРСЬКИЙ¹, Оксана КРУПЕННИКОВА¹, Геннадій ДОЛИНСЬКИЙ²,
Олена ЛАВРИНЕНКО²**

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ОБОЛОНКОВИХ НАНОКОМПОЗИТАХ $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Крижановського, 3, 03680 Київ, Україна

На сьогоднішній день структури нанорозмірних оболонкових композитів на основі магнетиту та благородних металів, які поєднують в собі високі магнітні характеристики та каталітичну активність у біологічних системах, визнано перспективною сировиною для отримання ряду матеріалів медико-біологічного призначення. З іншого боку, структури типу "core-shell" можуть бути використані при створенні каталізаторів, призначених для розкладання органічних домішок пероксидом водню. Такі структури можуть бути застосовані в електрокаталізі, для електровідновлення кисню в хімічних джерелах струму.

Мета роботи – дослідження впливу оболонки нанокompозитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$, яка була утворена в широкому діапазоні вихідних концентрацій аргентуму під час синтезу частинок, на процес електровідновлення кисню.

Синтез нанокompозитів на основі FeFe_2O_4 та Ag^0 здійснювався методом ротаційно-корозійного диспергування (РКД). Диск, виготовлений із сталі 3 (Ст3), механічно очищували та активували сірчаною кислотою. Підготовлений диск фіксували у РКД пристрої та приводили у контакт з водним дисперсійним середовищем за $T = 50^\circ\text{C}$, де він обертався впродовж години. Після чого диск, з утвореними на його поверхні первинними структурами Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів, переносили в аргентумвмісне дисперсійне середовище. Останнім слугували водні розчини AgNO_3 з концентраціями cAg^+ в діапазоні від 0,5 до 20,0 мг/дм^3 за значень рН 6,0-6,5. Формування частинок тривало годину. Після закінчення процедури синтезу диск виймали із пристрою та висушували на повітрі за кімнатної температури. Отримані частинки нанокompозиту видаляли з поверхні диска за допомогою пензлика.

Співвідношення металів (Fe : Ag) у складі нанокompозитів визначали методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії з використанням спектрометра ELVAX, обладнаного титановим анодом. Згідно з даними РФС, на поверхні наночастинок, отриманих за низьких концентрацій cAg^+ (0,5-3,0 мг/дм^3) виявлено як атоми срібла, так і атоми заліза. При збільшенні вихідної концентрації іонів аргентуму розподіл (мас.%) Fe : Ag змінюється і масовий відсоток срібла поступово зростає. На рис. 1 наведено залежність масової частки срібла, відновленого на поверхні нанокompозитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$, від вихідної концентрації Ag^+ у дисперсійному середовищі.

ПЕМ зображення частинок композитів наведено на рис. 2. Показово, що за низької концентрації аргентуму частинки магнетиту мають кубічну форму, а срібло відновлюється на поверхні його граней у формі кластерів. При зростанні вихід-

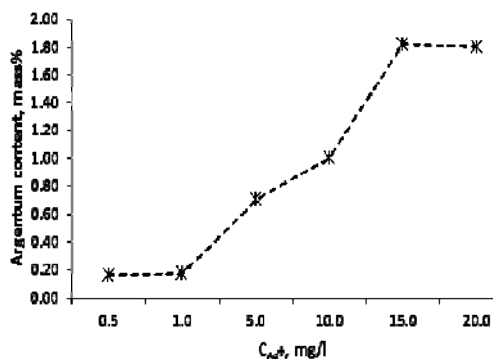


Рис. 1. Масова частка срібла в нанокompозитах $FeFe_2O_4$ & Ag^0 , залежно від концентрації Ag^+ (C_{Ag^+}) у дисперсійному середовищі

Fig. 1. Weight part of silver in the $FeFe_2O_4$ & Ag^0 nanocomposites depending on the Ag^+ concentration (C_{Ag^+}) in the dispersion medium

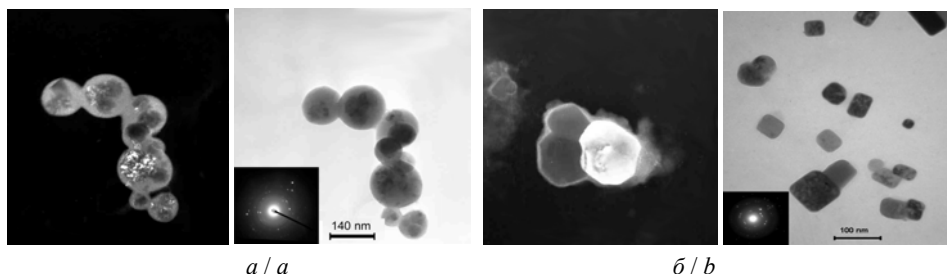


Рис. 2. Зерна $FeFe_2O_4$ і Ag^0 утворені при концентрації Ag^+ (C_{Ag^+}) $0,5 \text{ mg/dm}^3$ (а) та ПЕМ зображення у світлому та темному полі частинок $FeFe_2O_4$ і Ag^0 типу core & shell (б)

Fig. 2. Grain of $FeFe_2O_4$ and Ag^0 formed at the concentration of Ag^+ (C_{Ag^+}) 0.5 mg/dm^3 (a) and the light and dark field TEM images of the core & shell type particles $FeFe_2O_4$ and Ag^0 (b)

ної концентрації аргентуму більше 5 mg/dm^3 форма частинок магнетиту наближається до сферичної, а срібло утворює на їх поверхні металічну оболонку.

Електрокаталітичну активність каталізаторів досліджували за допомогою електрохімічних вимірювань на "плаваючому" газодифузійному електроді в електрохімічній комірці з розділеними катодним і анодним просторами при температурі 20°C , на потенціостаті ПІ-50-1.1 в розчині 1M KOH . Струм реєстрували міліамперметром M2020. Електродом порівняння вибрано хлорсрібний електрод.

Найбільший позитивний зсув потенціалу, порівняно із газодифузійним електродом, спостерігався у нанокompозиті, отриманому при $C_{Ag^+} = 20 \text{ mg/dm}^3$. Крім того, було виявлено безпосередній вплив концентрації срібла на каталітичну активність нанокompозитів (рис. 3, а). Вірогідно, при більш високому вмісті срібла на поверхні $FeFe_2O_4$ утворюється більше число активних центрів, у формі нанокластерів срібла, доступних для реакції відновлення кисню.

На наночастинках магнетиту $FeFe_2O_4$ також проходить реакція відновлення кисню через утворення пероксиду водню, але активність, отримана на сріблі, вище. Найменшою активністю у реакції відновлення кисню характеризується нанокompозит, отриманий при вихідній концентрації $C_{Ag^+} = 0,5 \text{ mg/dm}^3 - \{Ag(0,5\text{mg/dm}^3) + FeFe_2O_4\}$, в якому вміст срібла був мінімальним (рис. 3, б).

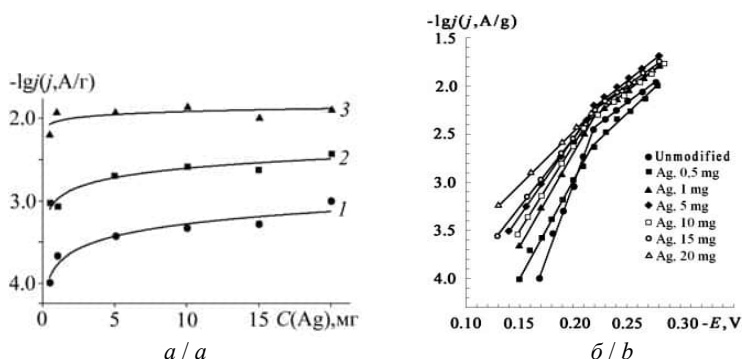


Рис. 3. Залежність каталітичного електровідновлення кисню на поверхні нанокompозитів FeFe_2O_4 & Ag^0 від концентрації Ag^+ (C_{Ag^+}) в процесі їх утворення. Поляризаційні потенціали: 1 – $E = -0.15$ V, 2 – $E = -0.20$, 3 – $E = -0.25$ (a) та стаціонарні потенціостатичні залежності катодного відновлення кисню на поверхні нанокompозитів FeFe_2O_4 і Ag^0 (б)

Fig. 3. Dependence between the catalytic oxygen electroreduction on the FeFe_2O_4 & Ag^0 nanocomposites and Ag^+ concentration (C_{Ag^+}) within their formation. Polarization potentials: 1 – $E = -0.15$ V, 2 – $E = -0.20$, 3 – $E = -0.25$ (a) and stationary potentiostatic dependences cathodic oxygen reduction on the surface of FeFe_2O_4 & Ag^0 nanocomposites (b)

Таким чином, в ході експериментального дослідження було показано, що реакція відновлення кисню на поверхні нанокompозитів FeFe_2O_4 & Ag^0 протікає, головним чином, через утворення пероксиду водню. Встановлено, що при утворенні на поверхні магнетитового ядра кластерів або оболонки відновленого срібла активність нанокompозитів FeFe_2O_4 & Ag^0 у реакції електровідновлення кисню суттєво зростає.

Yuiy Pirskyy¹, Oksana Krupennikova¹, Gennadiy Dolinsky², Olena Lavrynenko²

OXYGEN REDUCTION ON THE SURFACE OF FeFe_2O_4 & Ag^0 NANOCOMPOSITES

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

²*I.M. Frantsevych Institute for Problems of Material Science NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str., 03680 Kyiv, Ukraine*

The electrochemical properties of nanocomposites comprised of magnetite (FeFe_2O_4) and silver (Ag^0), that was formed on the steel 3 surface contacting with AgNO_3 water solutions in the open-air system, has been studied using oxygen electroreduction reactions. Electrochemical and kinetic data suggest that the reaction of oxygen reduction takes place mainly via the formation of hydrogen peroxide. Thus, potential interference of the FeFe_2O_4 & Ag^0 nanocomposites activity with biological oxidation systems could be presumed. The presence of silver nanoclusters on the magnetite surface or FeFe_2O_4 & Ag^0 core-shell type structures formed on magnetite surface enhances the oxygen electroreduction activity.

Keywords: Oxygen electroreduction, Core-shell nanocomposites, Argentum ions, Magnetite

УДК 543.552:543.632.562

*Лілія ДУБЕНЬСКА¹, Соломія ПИСАРЕВСЬКА², Оксана СТРОНЦІЦЬКА¹,
Сергій ПЛОТИЦЯ³, Любомир ШВОРЦ⁴*

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ МІСЦЕВИХ
АНЕСТЕТИКІВ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА ТРАДИЦІЙНИМ МЕТОДАМ
ЇХНЬОГО АНАЛІЗУ**

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра аналітичної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра безпеки життєдіяльності, вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна
e-mail: solomiya.pysarevska@lnu.edu.ua

³ Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів та
кормових добавок, вул. Донецька, 11, 79019 Львів Україна

⁴ Словацький технологічний університет в Братиславі,
інститут аналітичної хімії, вул. Радлінського 9, 81237, Братіслава, Словаччина

Місцеві анестетики (МА) групи амідів є широко відомими реагентами, які використовуються як самостійні препарати для знеболювання, так і у складі комплексних фармацевтичних препаратів в онкології, хірургії, лікуванні шкірних захворювань, ЛОР-органів і ін. Однак, усі МА проявляють побічні дії на організм людини, зокрема серцево-судинні, неврологічні, алергічні реакції, навіть анафілактичний шок [1]. Тому їхня кількість строго дозується. Для визначення вмісту МА найчастіше використовують хроматографічні методи [1, 2]. Недоступність та висока вартість обладнання, необхідність висококваліфікованого персоналу та тривалість аналізу зменшує переваги хроматографічних методів і спонукає науковців до пошуку альтернативних простіших, дешевших і доступніших методів аналізу МА.

Метою нашої роботи було розробити і запропонувати нові альтернативні до хроматографічних і інших методів, вольтамперометричні методики для кількісного визначення МА у фармацевтичних препаратах та деяких біологічних об'єктах. Зокрема дослідження проводилися з використання таких МА, як лідокаїн, прокаїн, бензокаїн, тримекаїн та мепівакаїн.

У роботі використано декілька підходів для отримання електрохімічно активних аналітичних форм МА. Досліджені МА характеризуються наявністю у структурі їхніх молекул третинних чи первинних аміно груп, які проявляють здатність до окиснення. У літературі відомі роботи з використанням прямого окиснення деяких МА, зокрема лідокаїну, на електроді. Однак, для більшості досліджених МА використання вольтамперометричних методів є обмеженим.

Перспективним є переведення МА у форму, яка здатна відновлюватися на ртутному краплинному електроді (р.к.е). Переваги використання р.к.е. широко відомі, зокрема, він характеризується високою відтворюваністю результатів. Для отримання аналітичних форм МА здатних відновлюватися на р.к.е. використовували окиснення калій пероксимонсульфатом (КПМС) та реакції діазотації та азосполучення.

У разі окиснення МА, які містять третинний амін, а саме лідокаїн, мепівакаїн та тримекаїн, з використанням КПМС утворюються відповідні N-оксиди, які уже електрохімічно відновлюються на р.к.е. На вольтамперограмах реєструється тільки один дифузійний пік. У разі відновлення продуктів окиснення анестетиків, які містять тільки первинну аміно-групу (бензокаїн) чи додатково ще й третинний амін (прокаїн), електрохімічний процес ускладнюється: реєструються два (P1 та P2) або три піки (P1, P2 та P3), для бензокаїну та прокаїну відповідно. На вихід продуктів хімічного окиснення і електрохімічного відновлення впливають умови реакції: концентрація реагентів, природа інертного електроліту, рН розчину, температура та тривалість окиснення. В оптимальних умовах визначено метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення МА. У табл. 1 наведено деякі аналітичні характеристики вольтамперометричного визначення МА. Розроблені методи були використані для вольтамперометричного визначення усіх досліджених МА у різних фармацевтичних препаратах, а саме таблетках для горла, вушних краплях, розчинах для ін'єкцій та антисептичній мазі.

Таблиця 1. Аналітичні параметри для вольтамперометричного визначення анестетиків на р.к.е

Table 1. Analytical parameters for the voltammetric determination of anesthetic using DME

Анестетик	рН	Потенціал піку, В	Межа визначення, М	Межа виявлення, М
лідокаїн	3,0	-0,51	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
тримекаїн	3,0	-0,48	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$
мепівакаїн	3,0	-0,41	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$
бензокаїн	4,0	-0,24*	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$
прокаїн	4,0	-0,51*	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$

* пік P1

Альтернативним способом для отримання електроактивних форм МА є реакції діазотування та азосполучення. Діазосоли анестетиків та їхні азосполуки з резорцином легко утворюються і відновлюються на р.к.е. в широких межах рН. Однак роздільне визначення МА є неможливим, внаслідок перекривання піків відновлення діазосолей чи азосполук відповідних анестетиків. Можливим є зокрема визначення їхньої сумарної кількості. Межа виявлення окремих МА є на тому ж рівні, що і у разі відновлення продуктів окиснення з використанням КПМС. Розроблені методи були використані для вольтамперометричного визначення бензокаїну та прокаїну у модельних розчинах, як індивідуальних сполук, так і їхнього сумарного вмісту.

Однак, реакції діазотування та азосполучення є неефективними для розроблення методики визначення лідокаїну. Процес є складним і тривалим в часі, а метрологічні характеристики визначення є невисокими.

На сьогодні перспективним матеріалом для електрода є алмаз легований бором. Алмазний електрод легований бором (АЕЛБ) має низку переваг над іншими матеріалами для стаціонарних електродів, зокрема, широкий робочий діапазон потенціалів, низький залишковий струм та слабка адсорбція речовин на електроді.

Оскільки МА містять аміно групу здатну до окиснення, було вивчено електрохімічну поведінку МА на прикладі бензокаїну, на АЕЛБ у розчині різних інертних електролітів та рН. На циклічних вольтамперограмах зареєстровано лише один необоротний дифузійний пік окиснення при потенціалі +1,0 В. Подальші дослідження проводили при рН 4,0 на фоні універсальної буферної суміші. Проведено оптимізацію параметрів для диференційно-імпульсної (ДІ) та квадратно-хвильової (КХ) вольтамперометрії (ВА). При оптимальних параметрах (час та амплітуда модуляції для ДІ ВА та частота і амплітуда для КХ ВА) отримано калібрувальний графік та досліджено заважаючий вплив деяких речовин. Розроблену методику успішно було використано для аналізу таблеток для лікування горла, розчину для ясен та людської сечі з двома добавками стандартного розчину бензокаїну. Розроблена методика ВА визначення бензокаїну є достатньо чутливою ($C_{\text{мін}}=8 \cdot 10 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) і за чутливістю співмірною з деякими хроматографічними методиками визначення МА.

Отже, запропоновані методики ВА визначення МА є простими, чутливими, експресними і можуть конкурувати з іншими відомими методами їхнього визначення.

1. Meyler's Side Effects of Drugs (sixteenth ed.), The International Encyclopedia of Adverse Drug Reactions and Interactions. – Elsevier Sci., 2016. – P. 858–862.
2. P. Pérez-Lozano, E. García-Montoya, A. Orriols, et al. A new validated method for the simultaneous determination of benzocaine, propylparaben and benzyl alcohol in a bioadhesive gel by HPLC // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2005. – Vol. 39. – P. 920–927.
3. Коренман Я.И., Чибисова Т.В., Суханов П.Т., и др. Экстракционно-хроматографическое определение местных анестетиков в водных средах // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – С. 465–471.

Liliya Dubenska¹, Solomiya Pysarevska², Oksana Strontitska¹, Serhiy Plotycya³, Lubomir Švorc⁴

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF SOME LOCAL ANESTHETICS AS AN ALTERNATIVE TO TRADITIONAL METHODS OF THEIR ANALYSIS

¹ Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,

² Ivan Franko National University of Lviv, Department of Life Safety
Doroshenka Str, 41, 79000 Lviv, Ukraine, e-mail: solomiya.pysarevska@lnu.edu.ua

³ State Scientific-Research Control Institute of Veterinary Medicinal Products and Feed Additives
Donetska Str, 11, 79019 Lviv, Ukraine

⁴ University of Technology in Bratislava, Institute of Analytical Chemistry
Radlinského 9, 81237, Bratislava, Slovak Republic

It was presented the voltammetric methods for determination of some local anesthetics (LA). In the work we used lidocaine, mepivacaine, trimecaine, procaine and benzocaine as LA with amino groups in their structure. Chemical oxidation of LA with KHSO_5 and further reduction of oxidation products on dropping mercury electrode (DME) was used as the basis of voltammetric methods. The other way to obtain electrochemically active compounds of LA is the reactions of diazotation and azo coupling with resorcinol. The elaborated methods with using these two approaches possess sufficient sensitivity ($\text{LOD}=\text{n} \cdot 10^{-7} \cdot \text{n} \cdot 10^{-6} \text{ M}$). However, diazotation and azo coupling with resorcinol is complicated and time-consuming. For comparison also it was used direct electrochemical oxidation on boron-doped diamond electrode. The elaborated method of benzocaine determination is sufficiently more sensitive ($\text{LOD}=8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$)

Key words: polarography, lidocaine, benzocaine, procaine, azo coupling, diazotation

УДК 620.197.3

Yuliya VYSHNEVSKA^{1,2}, Igor BRAZHNYK³**KINETIC REGULARITIES OF THE SURFACE MODIFICATION PROCESSES WITH PHASE METALORGANIC LAYERS**

¹*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Renewable Energy Department, Peremohy Ave., 37, 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: vishnevsk@ukr.net*

²*Institute for Renewable Energy, H. Khotkevych str., 20A, 02094 Kyiv, Ukraine*

³*Gimasi SA Ukraine R&D Centre, Via L. Lavizzari, 18, Mendrisio-6850, Switzerland*

Metal surface modification for obtaining protective, functional and multifunctional coatings with improved properties requires determination of the mechanism and main regularities of the processes that lay in its basis. In our previous works [1–3] it was shown that decrease in corrosion rate in the presence of amino acids, guanidine derivatives and some other ligands is caused by phase metalorganic layers formation. It was discovered, that the thickness of the phase film and its protective properties growth overtime confer to the parabolic law and obey to the laws of diffusion kinetics. The structure and morphology of such layers has been characterized using SEM, AFM studies, IR- and EDX spectroscopy and found to be highly dependent on the ligands applied, the formation mode and other conditions. Thus, determination of the major kinetic regularities of the metalorganic layer formation processes under different conditions constitute an essential component for purposeful design and controllable formation of functional coatings with organic ligands.

In paper [2] was shown that the thickness of the phase film and its protective properties growth overtime confer to the parabolic law and reaches certain limiting value in 3-6 hours. In present report, analysis of influence of the temperature and pH conditions on inhibitor efficiency and the phase layer formation dynamics in the presence on amino acids (cysteine, acetylcysteine, methionine) and guanidine derivatives (polyhexamethyleneguanidine, polyhexamethylenebiguanidine) were performed on low carbon steel in sulfuric acid solutions using polarization measurements.

Fig. 1, *a* represents the polarization curves of low carbon steel in 0,5 M sulfuric acid in the blank solution (curve 1) and in presence of cysteine (curve 2) at 20°C. The metal ionization rate on the forward scan of polarization curve in the presence of cysteine is significantly lower than in blank solution. The anodic polarization imposition leads to degradation of the protective film formed on metal surface during preexposure time. On the basis of the curve shape we can conclude that protective film is completely removed in limiting current area, thus the reverse anodic curve represents metalorganic layer regeneration.

The current density on the reverse portion of the polarization scan is higher than on the forward scan (fig. 1, *a*, curve 2), but still lower than in blank solution, that is evidence of relatively low film regeneration rate at 20°C. On the reverse portion of the anodic polarization scan at 40°C (fig. 1, *b*, curve 2) the metal ionization rate is significantly

lower than on the forward scan that is evidence of increased rate of the metalorganic layer regeneration.

Computational studies of complexation process in cysteine-iron system have been carried out using the combined quantum mechanical and molecular dynamics approach. Obtained structure of the $[\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2\text{S})_2]$ complexes has a slightly distorted octahedral symmetry. According to the proposed structure, the ligand is coordinated to the Fe^{2+} ions *via* carboxylate and amino groups. The obtained complex structure and geometry parameters conform to the results of EPR and IR spectra analysis carried out in [4].

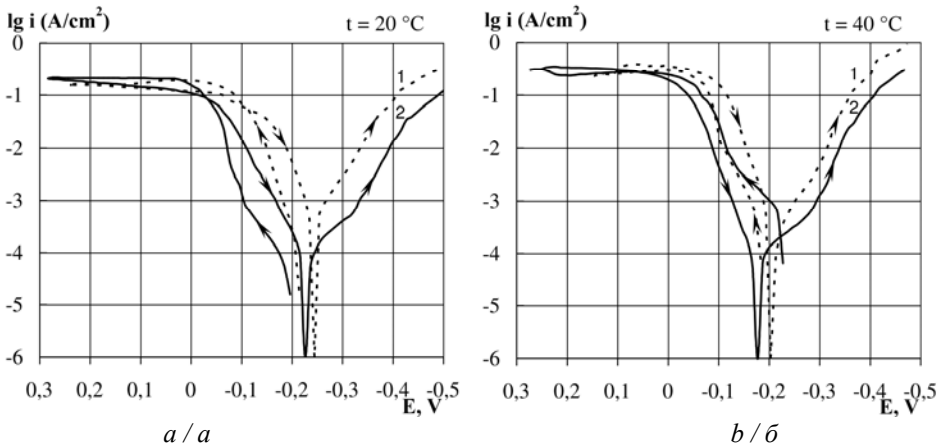


Fig. 1. polarization curves of low carbon steel in: 1 – 0,5 M H_2SO_4 ; 2 – 0,5 M H_2SO_4 + 0,04 M cysteine at 20°C (a) and 40°C (b)

Рис 1. Поляризаційні криві вуглецевої сталі в: 1 – 0,5 M H_2SO_4 ; 2 – 0,5 M H_2SO_4 + 0,04 M цистеїн при 20°C (a) і 40°C (б)

The estimation of influence of various pH (0...7) on the inhibition efficiency and complexation process in presence of amino acids and guanidine derivatives was carried out. It was discovered that the effective pH range for amino acids is limited to 0...2, whereas at pH 3...7 amino acids do not reduce the corrosion rate. It can be explained by fact that the amino acids exist in protonated form in concentrated acidic solutions and in zwitterion form from pH value of 2.34 and upward. The electron density redistribution in the second case, caused by deprotonation of ($-\text{COOH}$) group leads to formation of carboxylate ion ($-\text{COO}^-$), where the electron is delocalized between two oxygen atoms with the resonance stabilization. In addition, deprotonation causes significant change of dipole moment and as consequence can lead to formation of complexes that are unable to form coordination polymers.

On the other hand, in the case of guanidine derivatives, where complexation process is limited to interaction between guanidine functional groups and Fe^{2+} ions, the corrosion rate decrease is observed in wide pH range (0...9). It should be noted, that increase in pH value leads to a gradual fall of protective efficiency that drops from 92% at pH0 to 38% at pH9 that is attributed to a sharp decrease in the concentration of Fe cations.

Thus, it was shown that the complex conformation has major influence on the ability to form protective metalorganic layers and inhibition efficiency of organic ligands.

The estimated influence of various pH and temperature conditions on complexation processes was carried out. The complex conformation depends on pH changes and influences on their inhibition efficiency. Based on the proposed approach, the optimal temperature and pH values for the phase protective films formation have been obtained.

1. *Tkalenko D.A., Venkatesvaran G., Vishnevskaya Yu.P. et al.* Inhibitory Effect of Cysteine in Acid Media // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2010. – Vol. 46, Is. 5. – P. 609–614.
2. *Tkalenko D.A., Vishnevskaya Yu.P., Poznyak S.K. et al.* Complexing type inhibitors of metals corrosion in acidic media // Materials science. – 2010. – Is. 8. – P. 475–480 (in Ukrainian).
3. *Ledovskyykh V., Vyshnevskaya Yu., Brazhnyk I. et al.* Metal Surface Modification for Obtaining Nano- and Sub-Nanostructured Protective Layers // Nanoscale Research Lett. – 2017. – Is.12. – P. 186 – 192.
4. *Massabni A.C., Corbi P.P., Melnikov P. et al.* Four New Metal Complexes with the Amino Acid Deoxyalliin // J. Brazilian Chem. Soc. – 2005. – Vol. 16, Is. 4. – P. 718–722.

Юлія Вишнеvsька^{1,2}, Ігор Бражнік³

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ МОДИФІКАЦІЙ ПОВЕРХНІ ФАЗОВИМИ МЕТАЛОРГАНІЧНИМИ ШАРАМИ

¹*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кафедра відновлюваних джерел енергії, проспекту Перемоги, 37, 03056, Київ, Україна, e-mail: vishnevsk@ukr.net*

²*Інститут відновлюваної енергетики НАН України, вул. Г. Хоткевича, 20А, 02094 Київ, Україна*

³*Gimasi SA Ukraine R&D Centre, Via L. Lavizzari, 18, Mendrisio-6850, Швейцарія*

Проведено дослідження кінетичних закономірностей процесів комплексоутворення за участю ряду органічних лігандів різної природи (амінокислот: цистеїну, ацетилцистеїну, метіоніну; та похідних гуанідину: полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ)) в умовах варіювання температури та pH середовища. Показано, що швидкість формування та регенерації захисного металорганічного шару суттєво зростає при підвищенні температури з 20°C до 40°C. Встановлено, що досліджені амінокислоти знижують швидкість іонізації металу в інтервалі pH 0-2, тоді як похідні гуанідину здатні формувати захисні шари у інтервалі pH 0-9, що пов'язано з різною структурою можливих комплексних сполук. У випадку амінокислот, при перевищенні значення pH 2.34 відбувається депротонування молекул ліганду та їх перехід від катіонної до цвіттеріонної форми, що супроводжується зміною електронної структури і дипольного моменту та може приводити до утворення комплексів, не схильних до утворення координаційних полімерів. Тоді як протикорозійна ефективність похідних гуанідину зберігається у широкому інтервалі pH, однак зі збільшенням величини pH поступово знижується, що пов'язано зі зменшенням концентрації катіонів феруму, необхідних для утворення комплексів та формування фазового захисного шару.

Ключові слова: комплексоутворення, кінетичні закономірності, похідні гуанідину, амінокислоти

УДК 544.636.2

Роман ПЕТРИШИН, Зіновій ЯРЕМКО, Михайло СОЛТИС**ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР У ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ
НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ***Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: rspetryshyn@gmail.com*

Наявність подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу фаз суттєво впливає на властивості дисперсних систем, зокрема високодисперсних. Як відомо, просторовий розподіл іонів (протиіонів та коіонів) у ПЕШ зумовлений двома зустрічними потоками іонів: електроміграційним, який викликаний градієнтом потенціалу електричного поля, та дифузійним потоком, який виникає внаслідок градієнту концентрацій іонів. В умовах рівноваги ці потоки іонів є рівними в кожній точці ПЕШ. У разі негативно зарядженої поверхні для протиіонів можна записати

$$-U^+ C^+ \frac{d\varphi}{dx} + D^+ \frac{dC^+}{dx} = 0,$$

де $\frac{d\varphi}{dx}$ – градієнт потенціалу електричного поля та $\frac{dC^+}{dx}$ – градієнт концентрації протиіонів у напрямі перпендикулярному до поверхні розділу фаз, U^+ , C^+ , D^+ – рухливість в електричному полі, концентрація та коефіцієнт дифузії протиіонів, відповідно.

Для висококонтентрованих систем з розвинутою поверхнею розділу фаз необхідно врахувати той факт, що у межах ПЕШ за умови високої концентрації протиіонів рухливість протиіонів та коефіцієнт їхньої дифузії не є постійними. У першому наближенні їхні зміни для протиіонів можна описати рівняннями

$$D^+ = D_0^+ \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{OS}} \right) \quad \text{і} \quad U^+ = U_0^+ \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{OS}} \right),$$

де D^+ , D_0^+ , U^+ , U_0^+ – коефіцієнт дифузії та рухливість протиіонів в електричному полі в межах ПЕШ і поза його межами відповідно, ρ , ρ_{OS} , φ , φ_{OS} – об'ємна частка протиіонів та поверхневий електричний потенціал в межах ПЕШ та на межі розділу фаз, відповідно.

Врахування цих змін дозволяє знайти залежність електричного потенціалу в межах ПЕШ від концентрації протиіонів в ньому у безрозмірній формі

$$\Psi = 1 - \sqrt{1 - \frac{4}{Z_0} [\ln C + K(1-C)]},$$

яка суттєво відрізняється від класичного рівняння, передбаченого теорією Гуй-Чапмена

$$\Psi = \frac{1}{Z_0} \ln C,$$

де $\Psi = \frac{\varphi}{\varphi_{OS}}$, $C = \frac{C^+}{C_V^+}$, $K = \frac{C_V^+}{C_{OS}^+}$, $Z_0 = \frac{ez^+ \varphi_{OS}}{kT}$, C^+ , C_V^+ , C_{OS}^+ – концентрація протиіонів у межах ПЕШ, поза його межами і на межі розділу фаз, відповідно. Залежність концентрації протиіонів у межах ПЕШ від поверхневого електричного потенціалу подана на рис. 1.

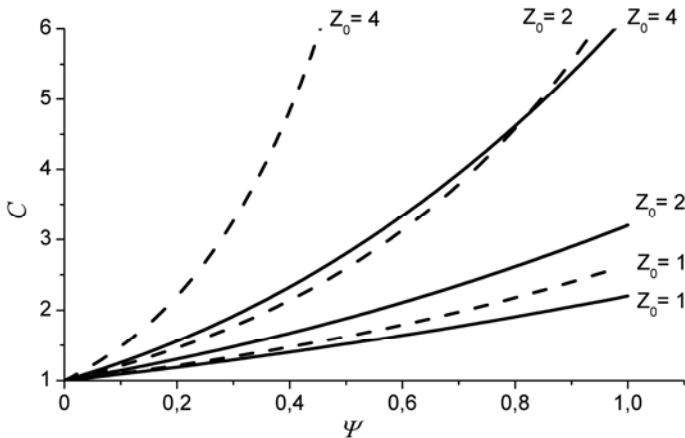


Рис. 1. Залежність концентрації протиіонів у межах ПЕШ від поверхневого електричного потенціалу (суцільні лінії – запропонована модель, пунктирні – класична модель).

Fig 1. The dependence of counter-ions concentration within EDL on the surface electric potential (solid line – the proposed model, dashed lines – a classic model)

Як видно з цього рисунку запропонована модель передбачає значно нижчу концентрацію протиіонів у порівнянні із класичною моделлю як впродовж усього ПЕШ, так і на межі розділу фаз, коли $\psi = 1$ (табл. 1). Це є важливим моментом, бо класична модель дійсно передбачає нереально високі значення цього співвідношення для високих поверхневих електричних потенціалів.

Відомості про просторовий розподіл протиіонів у межах ПЕШ дозволяють оцінити надлишок протиіонів у ПЕШ у порівнянні із їхнім вмістом поза межами ПЕШ. Цей надлишок протиіонів залежить як від величини поверхневого електричного потенціалу, так і геометричних характеристик дисперсної системи: товщини ПЕШ та характерного параметру дисперсних систем, який вказує на середню відстані між твердими поверхнями у дисперсних системах.

Оцінювання надлишку протиіонів у ПЕШ має важливе практичне значення для визначення розподілу іонів у висококонцентрованих дисперсних системах, які виникають підчас виробництва багатьох наноконпозиційних матеріалів.

Таблиця 1. Залежність співвідношення концентрації протиіонів на межі розділу фаз C_{OS}^+ до об'ємної концентрації C_V^+ протиіонів від величини поверхневого електричного потенціалу ПЕШ

Table 1. Dependency of the ratio of counterions concentration at the interface C_{OS}^+ to the volume concentration of counterions C_V^+ on the value of the electric surface potential DEL

Поверхневий електричний потенціал		Відношення концентрації протиіонів на межі розділу фаз до об'ємної концентрації протиіонів $\frac{C_{OS}^+}{C_V^+} = \frac{1}{K}$, знайдені згідно	
в абсолютних величинах φ_{OS} , мВ	в безрозмірних величинах, Z_0	запропонованої моделі	класичної моделі
10	0,39	1,6	1,5
25	0,97	2,2	2,6
50	1,95	3,2	7,0
75	2,90	4,5	18,3
100	3,89	6,2	48,9
150	5,84	10,5	342
200	7,78	17,8	2493
300	11,67	50,0	117008

Отримані результати можна використати для регулювання властивостей висококонцентрованих дисперсних систем у технологічних процесах, бо їхні електроповерхневі властивості мають суттєвий вплив на агрегативну стабільність дисперсних систем та рівномірність розподілу дисперсних частинок в них, а висока однорідність технологічних дисперсних систем сприяє покращенню властивостей нанокмпозиційних матеріалів.

Roman Petryshyn, Zinovi Yaremko, Mykhaylo Soltys

THE DOUBLE ELECTRIC LAYER IN HIGH-CONCENTRATED NANODISPERSED SYSTEMS

*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: rspetryshyn@gmail.com*

The dependence of the potential of double electric layer on electrolyte concentration in high-concentrated nanodispersed systems has been discussed. The proposed model which uses classical Gouy-Chapman theory, also takes into account changes in coefficient of ion diffusion and the velocity of their movement in an electric field within the electrical double layer. The obtained results allow to estimate the counterions excess within the electrical double layer compared to their number in the volume of a colloidal system. The dependence of counterions excess in double electric field from the surface electric potential and geometrical characteristics of disperse systems: the ratio of the volume of electric double layer to the total volume of the colloidal system has been determined.

Key words: electrical double layer, Gouy-Chapman theory, spatial distribution, diffusion coefficient, excess of counterion

УДК 544.6.018.2; 544.636/.638

***Валентина ПОТОЦЬКА¹, Ольга ГІЧАН², Ігор СКРИПТУН¹,
Анатолій ОМЕЛЬЧУК¹***

АНАЛІЗ ДИФУЗІЙНОГО ІМПЕДАНСУ ВАРБУРГА ПРИ ЕЛЕКТРОДНОГО ШАРУ ОБМЕЖЕНОЇ ТОВЩИНИ

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

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

Спектроскопія електрохімічного імпедансу є одним із основних методів дослідження електрохімічних систем. За звичай імпедансні спектри інтерпретують за допомогою фізичних моделей, представлених у вигляді еквівалентних електричних схем, або математичних моделей, отриманих із законів кінетики та масопереносу. У загальному випадку в імпеданс електрохімічної системи вносять вклад усі процеси, що включені в перенос заряду через міжфазну поверхню електрод-електроліт, наприклад, концентраційна поляризація, що контролюється дифузією. Швидкість дифузії реагентів та продуктів впливає на реальний дифузійний імпеданс Варбурга. Теоретична інтерпретація імпедансу Варбурга залишається однією з відкритих проблем електрохімії [3]. Моделі дифузійного імпедансу Варбурга приелектродного шару обмеженої товщини можна знайти в роботах [1,2]. В основу розрахунків дифузійного імпедансу Варбурга була покладена дифузійна модель Нернста при припущенні, що транспорт відбувається виключно дифузією у шарі електроліту товщиною d з коефіцієнтом дифузії D . На сьогодні актуальними є дослідження дифузійного імпедансу Варбурга в паливних елементах та в електрохімічних системах з плівковими електродами.

Метою даного повідомлення є аналіз впливу товщини дифузійного шару Нернста на дифузійний імпеданс Варбурга та встановлення природи зсуву фаз між змінним струмом і поверхневою концентрацією електроактивних частинок, яка безпосередньо залежить від нього.

Дифузійний імпеданс. На рис. 1 показана діаграма Найквіста для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см. При $\omega = 0$ дифузійний імпеданс відповідає активному опору системи, а зсув фаз між струмом та потенціалом дорівнює нулю. Ефективна товщина осцилюючого дифузійного шару, на яку розповсюджується вплив граничних умов, визначається формулою $d_f = \sqrt{D/\omega}$. Якщо $d_f \gg d$, то умови поляризації поверхні електроду змінюються повільно, в системі встановлюється квазістаціонарний дифузійний режим і масоперенос встигає реагувати на їхні зміни. Іони металу, що утворюються під час анодного періоду, можуть досягати границі стаціонарного дифузійного шару Нернста. Точка 1 відповідає значенню $\lambda = d/d_f = 1$. Частота в цій точці дорівнює характеристичній частоті системи $\omega_d = D/d^2$. У даному випадку характеристична частота – це частота, при якій товщина осцилюючого дифузійного

шару співпадає з товщиною дифузійного шару Нернста. При частотах, більших за характеристичну (вліво від точки $\lambda = 1$), товщина осцилюючого дифузійного шару зменшується, і в області частот значно більших за характеристичну частоту $\omega \gg \omega_d$ граничні умови не впливають на імпеданс. Точка 2 відповідає максимальному уявній частини дифузійного імпедансу та дорівнює радіусу півкола на діаграмі Найквіста. Точка 3 відповідає максимальному значенню фазового кута. Після проходження точки 3 фазовий кут $\phi = 45^\circ$ і більше не змінюється, а в області високих частот спостерігається класична залежність імпедансу Варбурга від частоти. При $\omega \rightarrow \infty$ дифузійний імпеданс переходить в класичний імпеданс Варбурга. При заданих граничних умовах фазовий кут зростає зі збільшенням частоти від нуля до максимального значення $\phi = 46,6^\circ$ потім зменшується і набуває постійного значення, як і у випадку класичного імпедансу Варбурга. Модуль нормованого дифузійного імпедансу Варбурга прямує до нуля при $\omega > 10^4$ рад/с. В області частот $\omega > 10^4$ рад/с дифузія електроактивних часток практично не впливає на швидкість електродної реакції. Одним із доказів того, що при частотах більших за $1 \cdot 10^4$ рад s^{-1} дифузійний імпеданс дорівнює нулю є результати досліджень з електрохімічного полірування на змінному струмі.

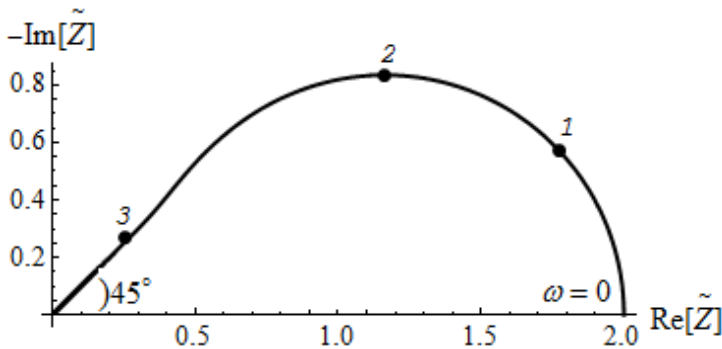


Рис. 1. Діаграма Найквіста дифузійного імпедансу Варбурга, нормованого на константу Варбурга, $\tilde{Z} = Z / \sigma_w$, для різних значень $\lambda = d / d_f$: 1 – 1, 2 – 1.594, 3 – 2.78 при $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см

Fig. 1. Nyquist diagram of the finite-length Warburg diffusion impedance normalized on the Warburg constant, $\tilde{Z} = Z / \sigma_w$, for different $\lambda = d / d_f$: 1 – 1, 2 – 1.594, 3 – 2.78 at $d = 2 \cdot 10^{-3}$ cm

Поверхневі концентрації при поляризації змінним струмом. Дифузія зумовлює запізнення по фазі відносно струму зміни концентрації електроактивних часток на поверхні електроду.

Фазовий кут θ залежить від частоти змінного струму ω , товщини дифузійного шару Нернста d та коефіцієнта дифузії D . В області високих частот, як і для випадку напівобмеженої дифузії, $\theta = 45^\circ$.

Таким чином в приелектродному шарі електрохімічної системи, де на плоскій поверхні протікає лише одна електродна реакція, швидкість якої контролюється дифузією, під дією змінного електричного струму формується осцилюючий дифузійний шар товщиною $d_f = \sqrt{D/\omega}$. Якщо ефективна товщина цього шару d_f набагато більша за товщину дифузійного шару Нернста d ($d_f \gg d$), то в такій системі встановлюється квазістаціонарний дифузійний режим і масоперенос встигає реагувати на зміни умов поляризації електродної поверхні. Іони металу, що утворюються під час анодного періоду, можуть досягати границі стаціонарного дифузійного шару Нернста.

1. *Orazem M.E., Tribollet B.* Electrochemical impedance spectroscopy. – Hoboken; John Wiley & Sons, 2008.
2. *Bisquert J., Compte A.* Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – Vol. 499. – P. 112–120.
3. *Barbero G.* Warburg's impedance revisited // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18, Is. 42. – P. 29537–29542.

Valentina Pototskaya¹, Olga Gichan², Igor Skryptun¹, Anatoliy Omel'chuk¹

ANALYSIS OF A FINITE LENGTH WARBURG DIFFUSION IMPEDANCE

¹*Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina prosp. 32-34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: pototskaya@ionc.kyiv.ua*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Henerala Naumova Str. 17, 03164 Kyiv 164, Ukraine*

It is shown that, the impedance of near electrode layer increases with increasing the thickness of the Nernst diffusion layer. A qualitative estimation of the phase angle of diffusion impedance depending on frequency at different values of diffusion layer thickness is obtained. It is shown that, diffusion is a reason for a delay in phase of change in surface concentration of species with respect to current.

Key words: impedance spectroscopy, oscillatory diffusion layer, Nernst diffusion layer, mass transfer, phase angle, diffusion impedance

УДК 543.55:547.261+544.478-03:549.271.1/549.283

**Олександр РЕШЕТНЯК¹, Оксана ДОБРОВЕЦЬКА², Іван САЛДАН¹,
Юрій СЕМЕНЮК¹, Орест Кунтий², Іванна МЕРЦАЛО²**

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОЧАСТИНОК Pd-Au ЩОДО ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ У 0,5 М ВОДНОМУ РОЗЧИНІ NaOH

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua

²Національний університет «Львівська політехніка»,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин, пл. Святого Юра, 9, 79012 Львів, Україна

Каталітичні властивості наночастинок Pd-Au, окрім природи обох компонентів, суттєво залежать від атомного співвідношення Pd:Au, геометрії та структури поверхні наночастинок. Тому у тріаді «синтез–будова–властивості» перший фактор є визначальним. Саме метод приготування визначає будову та морфологію наноматеріалу і, як результат, його властивості. Тому розробка ефективних методів контролюваного осадження наносплаву Pd-Au є актуальною як теоретичною, так і прикладною проблемою.

Серед багатьох методів синтезу наносплаву Pd-Au з фіксацією його на підкладку найбільш поширені є хімічні [1] та електрохімічні [2]. Останні вирізняються широкими можливостями формування наноструктурованого осаду заданого хімічного складу, морфології (тонка плівка, наночастинки) та геометрії (поліедри). Особливо зручним та надійним є розроблений авторами цього повідомлення імпульсний режим електроосадження з органічного апротонного середовища [2]. Тому метою даної роботи було тестування бінарних наносистем Pd-Au, електрохімічно одержаної за методикою [2], щодо її каталітичної активності в процесах окиснення метанолу у лужному середовищі. Основним методом дослідження електродкаталітичних властивостей біметалевих Pd-Au наноматеріалів був метод циклічної вольтамперометрії. Циклічні вольтамперограми (ЦВА) реєстрували за допомогою біпотенціостата AFCBP1 (Pine Research Instrumentation, Inc.). Дослідження здійснювали за кімнатної температури, використовуючи водні лужні розчини (0,5 М NaOH), які містили 0,5–2,0 М CH₃OH. Як робочі електроди використовували склографітові диски (GC) поверхню яких електрохімічно модифікували, осаджуючи наночастинки Pd, Au або Pd-Au (середній розмір 50–350 нм) [2], допоміжним електродом слугувала платина, електродом порівняння – насичений Ag/AgCl електрод, відносно якого у роботі наведено значення всіх потенціалів. Потенціал сканували зі швидкістю 50 мВ·с⁻¹ від рівноважного значення (~+0,1 В) спочатку в анодну область до +0,8 В, потім у зворотному напрямку до -0,8 В, і знову в анодну область. Залежно від завдання, кількість сканувань змінювали від одного до 10.

На основі експериментально одержаних ЦВА нами було порівняно окиснення метанолу на поверхні GC електроду модифікованого наночастинками Pd, Au і Pd-Au (рис. 1, а). Форма, висота максимумів струмів окиснення та їхнє положення у випадку окиснення метанолу на Pd-Au/GC електроді суттєво відрізняються порівняно з ЦВА, отриманих для електродів модифікованих наночастинками лише од-

ного металу – Pd/GC чи Au/GC. На ЦВА nano-Pd/GC та nano-Au/GC при прямому скануванні потенціалу максимуми струмів окиснення спостерігаються за $E = -0,1$ та $+0,3$ В, відповідно, тоді як при зворотному напрямі сканування потенціалу виникають піки відновлення при $E = -0,05$ та $-0,45$ В, відповідно.

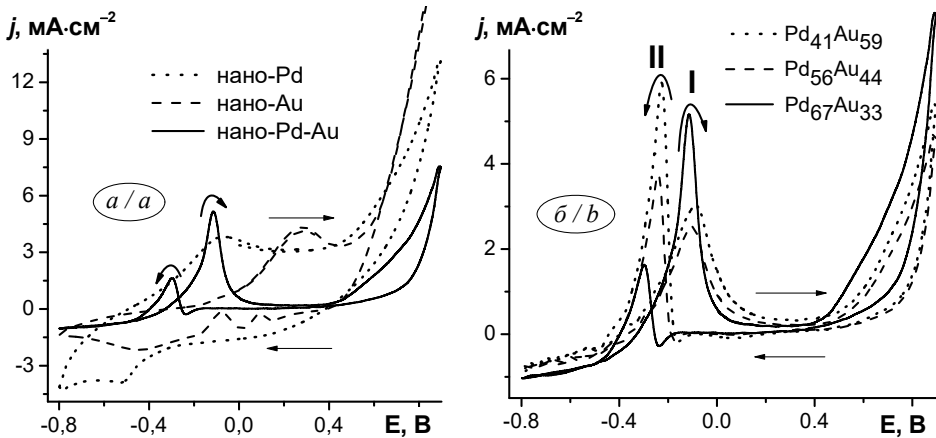
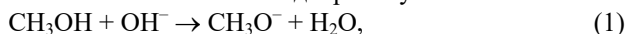


Рис. ЦВА окиснення метанолу на поверхні склографітового електрода модифікованого наночастинками Pd, Au та Pd-Au (а) а також Pd-Au з різним атомарним співвідношенням Pd:Au (б). Фоновий електроліт – 0,5 М NaOH; $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 2,0$ М

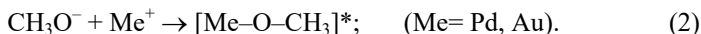
Fig. CVA of methanol oxidation on the surface of glassy carbon electrode modified by Pd, Au and Pd-Au nanoparticles (a) and Pd-Au with a different atomic ratio Pd:Au (b). Background electrolyte – 0.5 M NaOH; $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 2.0$ M

Водночас швидкість окиснення метанолу на поверхні електрода модифікованого наночастинками Pd-Au є у $\sim 1,5$ рази вища порівняно з електродами модифікованими монометалевими нанорозмірними осадами (Pd чи Au). Такий факт свідчить про вищу електрокаталітичну активність nano-Pd-Au/GC електрода. Більше того, на ЦВА таких електродів відсутні максимуми струмів відновлення за зворотного напрямку розгортки потенціалу, що, очевидно, може бути свідченням більш повного окиснення CH_3OH з утворенням електрохімічно неактивного CO_2 .

Особливістю ЦВА отриманих на nano-Pd-Au/GC електродах є наявність двох чітко виражених максимумів струмів окиснення метанолу, а саме при $E = -0,1$ В (пік I, див. рис. 1, б) під час прямого сканування потенціалу (в бік додатніших потенціалів) та при $-0,25$ В (пік II) при зворотному напрямі розгортки потенціалу. Зазвичай в літературі пік II пов'язують з до окисненням, під час зворотного сканування, інтермедіатів, які утворюються в ході прямої розгортки потенціалу. Проте, виходячи з методики вольтамперометричних досліджень, в нашому випадку під час першого циклу сканування окиснення метанолу не відбувалося, тому можна припустити, що суттєва різниця між положеннями піків I та II пов'язана з полегшення процесу окиснення під час зворотного сканування порівняно з прямим. Справді, в сильно лужних розчинах метанол частково депротонується



а тому на негативно зарядженій поверхні електрода адсорбуватимуться переважно молекули CH_3OH , тоді як в області від'ємніших потенціалів поверхневий активований комплекс утворюватиме переважно аніонна форма спирту:



В результаті більш сильнішого зв'язування окиснення відбувається більш важко, а значить за вищих потенціалів.

Цікавим є також вплив на електрокаталітичну активність Pd-Au/GC електродів вмісту компонентів у біметалевому осаді. Виявилось, що для співвідношень Pd:Au (ат.%) 41:59, 56:44 та 67:33 (див. позначення на рис. 1, б) положення максимумів окиснення метанолу практично не змінюються, тоді як їхня висота суттєво змінюється. Зі збільшенням вмісту Pd струми окиснення, які відповідають піку I, зростають, тоді як висота максимуму II зменшується (рис. 1, б). Даний факт можна пояснити зміною розподілу електронної густини у наночастинках Pd-Au залежно від їхнього складу [3], що й визначатиме їхню каталітичну активність. При зростанні кількості Pd піки фото-електронної спектроскопії для Au 4f поступово зсуваються у сторону нижчої енергії зв'язування. Такий зсув означає зростання електронної густини на атомах Au, очевидно в результаті переходу електронів від Pd.

1. Wang L.-B., Wang Y.-C., Guo H.-Y. et al. Au-Pd Alloy Octapods with High Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formic Acid // Part. Part. Syst. Char. – 2014. – Vol. 32. – P. 295–300.
2. Dobrovetska O., Kuntiyi O., Saldan I. et al. Nanostructured gold-palladium electrodeposited in dimethyl sulfoxide solutions // Mater. Lett. – 2015. – Vol. 158. – P. 317–321.
3. Liu C.-H., Liu R.-H., Sun Q.-J., et al. Controlled synthesis and synergistic effects of graphene-supported PdAu bimetallic nanoparticles with tunable catalytic properties // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – P. 6356–6362.

*Oleksandr Reshetnyak¹, Oksana Dobrovetska², Ivan Saldan¹,
Yuriy Semenyuk¹, Orest Kuntiyi², Ivanna Mertsalo²*

CATALYTIC ACTIVITY OF Pd-Au NANOPARTICLES IN RELATION TO METHANOL ELECTROOXIDATION IN THE 0.5 M NaOH AQUEOUS SOLUTION

¹Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua

²Lviv Polytechnic National University, Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Svyatyi Yuriy Sq., 9, 79012 Lviv, Ukraine

The purpose of the work was to test by voltammetry method the modified by electrodeposited Pd-Au nanoparticles glass-carbon electrode with regards of its catalytic activity during anodic oxidation of methanol in alkaline medium. It was determined that reaction rate of methanol oxidation on the electrodes surface modified by Pd-Au nanoparticles was approximately 1.5 times higher than that of electrodes modified by Pd or Au nanoparticles. Pd-Au-modified electrodes demonstrated a significant peak shift to the region of negative potentials, which suggested on a facilitating of the oxidation process at both forward and reverse scan. Experimental results imply on a higher electrocatalytic activity for Pd-Au nanoparticles that might be explained by their electronic structure.

Key words: electrocatalysis, methanol electrooxidation, palladium-gold nanoparticle.

УДК 544.653.2

Олександр ВЕЛІЧЕНКО, Тетяна ЛУК'ЯНЕНКО**ВПЛИВ ПАР ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ,
СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ PbO₂**

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра фізичної хімії, пр. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна,
e-mail: velichenko@ukr.net*

Розробка методів направленого синтезу нових матеріалів із заданими властивостями є одним з пріоритетних напрямків сучасної науки. Значний інтерес для досліджень становлять композиційні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду, що містять в своєму складі поверхнево-активні речовини (ПАР) або поліелектроліти (ПЕ). При збереженні базових властивостей PbO₂ склад, фізико-хімічні властивості та електрокаталітична активність таких матеріалів може змінюватися в широких межах. Слід зазначити, що літературні дані з цього питання майже відсутні. Можливість спрямованого електрохімічного синтезу нових матеріалів на основі плюмбум(IV) діоксиду значною мірою буде визначатися розвитком уявлень про основні закономірності протікання процесів електроосадження оксиду і включення ПАР та ПЕ у покриття, встановленням взаємозв'язку між складом композитів, їх фізико-хімічними властивостями і каталітичною активністю.

В області низьких поляризацій (область I) типова парціальна поляризаційна крива (рис. 1, а), побудована в Тафелєвських координатах, має лінійний вигляд, що вказує на кінетичний контроль процесу електроосадження PbO₂. При збільшенні анодної поляризації (область II) на стаціонарній поляризаційній кривій спостерігається граничний струм осадження PbO₂, що залежить від швидкості обертання електрода. В цій області потенціалів процес контролюється дифузійною стадією доставки іонів Pb²⁺ до поверхні електрода. Отримані дані дозволяють припустити, що запропонований раніше механізм [1] адекватно описує процес електроосадження плюмбум (IV) діоксиду в присутності добавок ПАР і ПЕ.

Були визначені кінетичні параметри лімітуючої стадії перенесення другого електрона в присутності добавок в електроліті (число електронів, коефіцієнт перенесення і гетерогенні константи швидкості). При введенні в електроліт осадження ПАР і ПЕ число електронів, що беруть участь в лімітуючій стадії у всіх випадках дорівнює 1, що вказує на стадійність процесу. Коефіцієнт перенесення практично не змінюється ($\alpha \approx 0,4$). Значення гетерогенної константи швидкості залежить від природи і концентрації добавки. Більшість добавок гальмують стадію перенесення заряду, в той час як при введенні Nafion[®] спостерігається протилежний ефект. Залежність гетерогенної константи швидкості стадії перенесення другого електрона від концентрації Nafion[®] в електроліті має екстремальний характер (рис. 1, б), що не характерне для інших добавок.

Введення в електроліт осадження добавок ПАР і ПЕ призводить до їх включення в покриття з утворенням композиційних матеріалів оксид-ПАР та оксид-ПЕ. Вміст домішки визначається її адсорбцією на оксиді. Збільшення адсорбції домі-

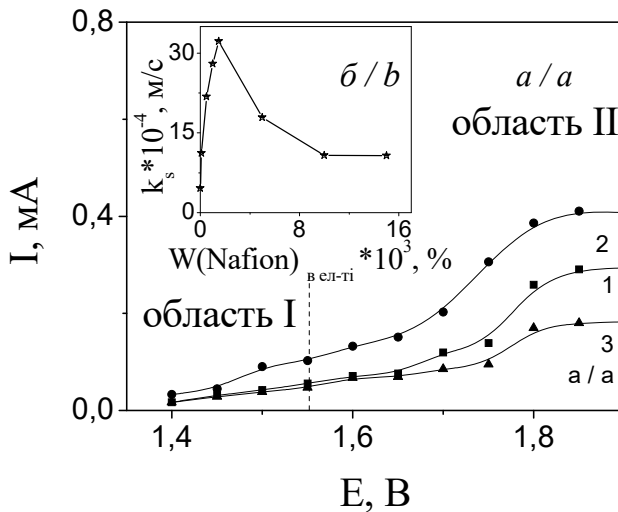


Рис. 1, а. Парціальні стаціонарні поляризаційні криві електроосадження PbO₂, на Pt-електроді з електролітів: 1 – 0,1М HNO₃ + 0,01М Pb(NO₃)₂ (E); 2 – (E) + 0,0001 % Nafion®, 3 – (E) + 0,0001 % ПАГ

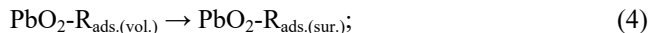
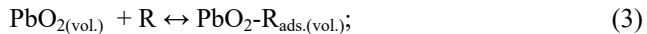
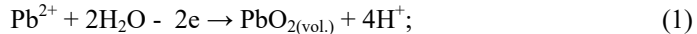
Fig. 1, a. Partial steady-state polarization curves at Pt-electrode from solutions: 1 – 0,1M HNO₃ + 0,01M Pb(NO₃)₂ (E); 2 – (E) + 0,0001 % Nafion®, 3 – (E) + 0,0001 % PAG

Рис. 1, б. Залежність константи швидкості (k_s) лімітуючої стадії електроосадження від концентрації Nafion® в електроліті осадження

Fig. 1, b. Dependence of constant rate (k_s) of PbO₂ electrodeposition limiting-stage from Nafion® concentration in the deposition electrolyte

шок за рахунок зростання їх концентрації в розчині і збільшення електростатичного притягання (зростання анодної густини струму і вмісту кислоти в електроліті осадження для аніонних ПАР і ПЕ) призводить до збагачення композиційного матеріалу органічною речовиною.

На підставі отриманих результатів запропонований колоїдно-електрохімічний механізм утворення композитів, згідно з яким процес протікає в декілька стадій:



Домішки ПАР і ПЕ впливають на структуру отриманих матеріалів. Фактично, композиційні матеріали являють собою полікристалічний β-PbO₂, що містить рентгеноаморфну фазу ПАР або ПЕ. Поява тих або інших кристалографічних орієнтацій залежить як від природи, так і від вмісту домішки в композиті. Як правило, збільшення вмісту домішки в оксиді призводить до зниження інтенсивності піків

на дифрактограмі, що вказує на зменшення розміру кристалів. Включення домішок ПАР і ПЕ в PbO_2 призводить до значної зміни морфології осаду.

Встановлено, що електрокаталітична активність композиційних матеріалів, що містять ПАР і ПЕ істотно відрізняється від базового PbO_2 . При використанні композиційних анодів спостерігається селективна зміна швидкості процесів з перенесенням кисню, що протікають через початкову стадію утворення окисневмісних часток радикального типу, адсорбованих на поверхні електрода. Досить простим і зручним способом оцінки електрокаталітичної активності електродного матеріалу при дослідженні окиснення фенолів є термін зникнення ароматичних проміжних продуктів, який можна визначити з УФ спектрів розчинів при різному терміні електролізу. Слід зазначити, що процеси електроокиснення 4-хлорфенолу на PbO_2 і композиційних матеріалах на основі PbO_2 протікають якісно однаково і відрізняються тільки швидкістю. Каталітична активність композиційних електрокаталізаторів стосовно реакції окиснення 4-хлорфенолу змінюється в ряду:



При використанні $\text{Nafion}^\circledast\text{-PbO}_2$ як анода швидкість конверсії 4-хлорфенолу збільшується у 2 рази.

1. *Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A.* Electrodeposition of Ni^{2+} -doped PbO_2 and Physicochemical Properties of the Coating // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – Vol. 774. – P. 88–94.
2. *Knysh V., Luk'yanenko T., Shmychkova O., Amadelli R., Velichenko A.* Electrodeposition of Composite $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ Materials from Colloidal Methanesulfonate Electrolytes // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – Vol. 21, Is. 2. – P. 537-544.

Oleksandr Velichenko, Tatiana Luk'yanenko

INFLUENCE OF SURFACTANTS AND POLYELECTROLYTES ON ELECTRODEPOSITION, COMPOSITION AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON PbO_2

*Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Physical Chemistry,
Gagarina Pr., 8, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: velichenko@ukr.net*

Electrodeposition of composite materials based on PbO_2 in the presence of some surfactants and polyelectrolytes are reported. The mechanism of electrodeposition is discussed. The amount of additives in the deposit depends on the experimental conditions: nature and concentration of additives, current density and charge of additive species in the plating solution. The physicochemical properties of composite materials are very different from those of undoped oxide, accounting for the different electrocatalytic activity of the materials.

Key words: Composite; Lead dioxide; Electrodeposition; Oxygen-transfer reactions

УДК 544.623+547.551

**Віра КОСТИВ¹, Христина ВЛАД¹, Михайло ЯЦИШИН¹, Роман СЕРКІЗ¹,
Ольга ЄЗЕРСЬКА², Наталя ПАНДЯК³, Олександр РЕШЕТНЯК¹**

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПОЛІАНІЛІНУ НА АЛЮМІНІЙВМІСНІ ЕЛЕКТРОДИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ З ВОДНОГО РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів, Україна, e-mail: kristinavlad1998@gmail.com

²Інститут технологій виготовлення та передових матеріалів Фраунгофера,
вул. Wiener, 12, 28359 Бремен, Німеччина

³Національний лісотехнічний університет України,
вул. Ген. Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Електрохімічний синтез електропровідних полімерів і поліаніліну (ПАН), зокрема, здійснюють на електродах з благородних (Au, Pt і Pd), активних (Fe, Cu, Al, Ni та ін.) металів та сплавів, в основному, на алюмінієвій основі. Електроди з активних металів є дешевими і в деяких випадках з успіхом замінюють електроди з благородних металів. Алюмінієві електроди, покриті спеціально підготовленою електрохімічним анодуванням плівкою Al_2O_3 , використовують як темплейти для синтезу наноструктурованого ПАН. Серед методів електрохімічного осадження ПАН найбільш використовуваним є потенціодинамічний метод окиснення Ан, який дозволяє контролювати процес осадження плівок ПАН і отримувати його в різних формах-станах. Вибір умов таких, як концентрація мономера, природа електроду та його концентрація, межі та швидкість розгортки потенціалів, тощо, дозволяють формувати нано- та мікроструктуровані плівки ПАН на поверхні робочих електродів (РЕ) із активних металів, зокрема, алюмінію та сплавів на його основі, серед яких і аморфних сплави (АС).

Робочими електродами слугували: фольга алюмінію (Al-електрод) і зразок стрічкового АС складу $Al_{87}Ni_8Y_4Du_1$ (AlNiYDu електрод) у формі пластинок розміром $3,5 \times 0,5$ см з робочою поверхнею $\sim 1,0$ см². Товщина РЕ ~ 40 мкм. Концентрації: Ан – 0,25 М, електроліта – 0,1, 0,5 і 1,0 М (водні розчини H_2SO_4). Швидкість розгортання потенціалів – 25, 50 і 75 мВ/с, межі розгортання потенціалів – 200 – 1200 мВ, число циклів – 75. Електрохімічне осадження ПАН проводили за триелектродною схемою з AgCl електродом порівняння, протиелектродом слугувала Al фольга. Структуру та морфологію плівок ПАН на поверхнях РЕ, досліджували за допомогою ІЧ-ФП НПВ (NICOLET IS 10) аналізу та растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (PEMMA-102-02).

На рис. 1 зображено ЦВА криві Al електрода та AlNiYDu-електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 за різних швидкостей розгортання потенціалу. Як видно, для ЦВА кривих властива відмінність, яка простежується не тільки зі зміною швидкості розгортання потенціалу, але й залежить від природи РЕ. Зростаючий характер густин струмів зі збільшенням числа циклів розгортання потенціалів засвідчує про утворення електропровідної плівки ПАН.

ІЧ-ФП спектри зображені на рис. 2 відповідають поліаніліну.

Як видно з рис. 3 поверхнева морфологія змінюється зі зміною швидкості розгортання потенціалу та природи РЕ. За швидкостей розгортання потенціалу: 25

мВ/с плівки ПАН на Al електроді пориста, утворена стрижнями практично однакового діаметра ~ 164 нм і довжини ~ 220 нм; за швидкості 50 мВ/с поверхня стає губчастою більш компактною; а за швидкості 75 мВ/с – ніби оплавленою (рис. 3 а, б і в). Дещо іншу морфологію має плівка ПАН на AlNiYDu електроді. Вона є більш компактною без утворення нанострижнів за швидкості розгортання потенціалу 25 мВ/с. Для цих плівок властива більш плавна зміна морфології.

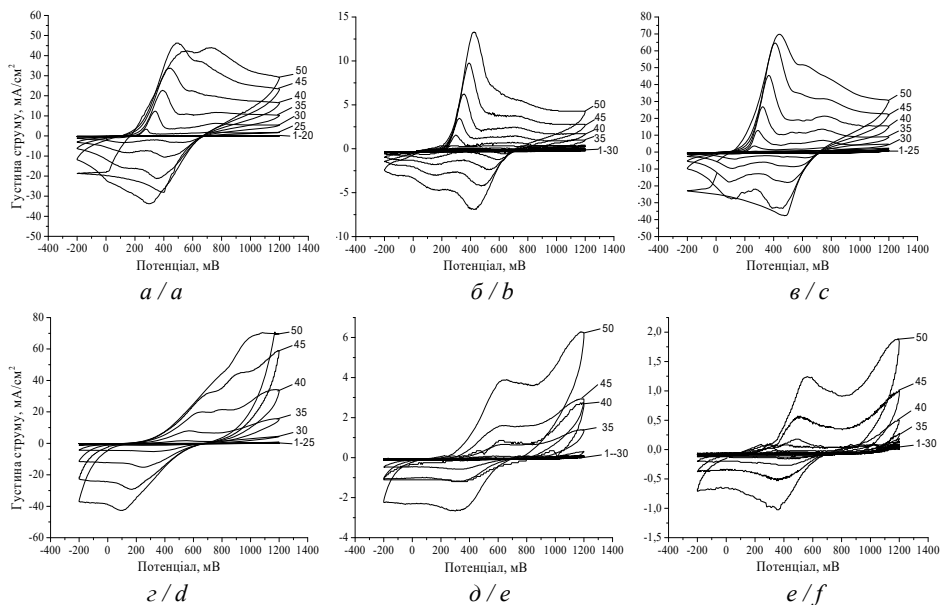


Рис. 1. ЦВА криві Al (а, б, в) та AlNiYDu (г, д, е) електрода в 0,25 М розчині АН в 0,5 М H_2SO_4 за різних швидкостей розгортання потенціалу, мВ/с: а, г – 25, б, д – 50 і в, е – 75.

Fig. 1. CVC curve Al (a, b, c) and AlNiYDu (d, e, f) electrodes in 0,25 M solutions AN in 0,5 M H_2SO_4 at different rates of potential scanning, mV/s: a, d – 25, b, e – 50 and c, f – 75

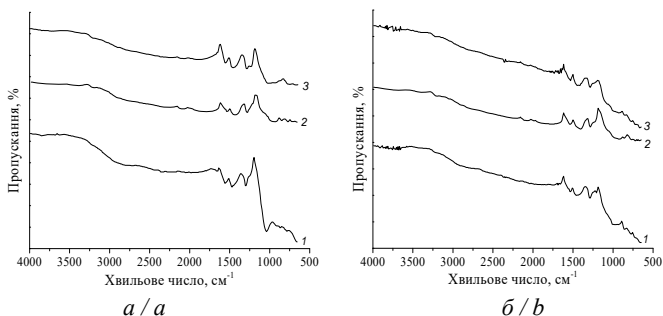


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри зразків ПАН на: Al (а/а) і AlNiYDu (б/б) електродах. Швидкість розгортання потенціалу: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75.

Fig. 2. FTIR spectra samples of PAN on: Al (a) and AlNiYDu (b) electrodes. Rate of potential scanning, mV/s: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75

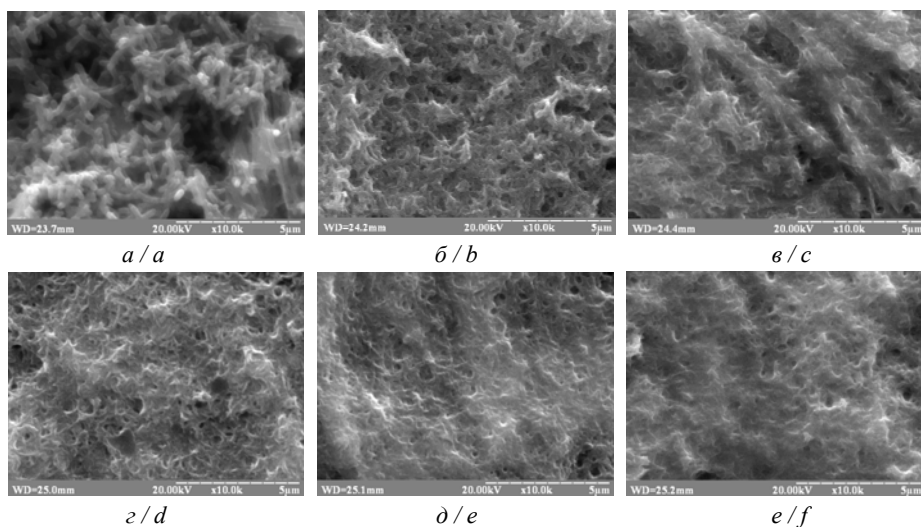


Рис. 3 СЕМ зображення поверхонь плівок ПАН на: Al (а, б, в) та AlNiYDy (г, д, е) електродах. Швидкість розгортання потенціалу: а, г – 25, б, д – 50 і в, е – 75. Збільшення $\times 10000$

Fig. 3 SEM images of the surfaces of the PAN films on: Al (a, b, c) and AlNiYDy (d, e, f) electrodes. Potential scanning rates, mV/s: a, d – 25, b, e – 50 and c, f – 75. Magnification $\times 10000$

Встановлено, що для процесу осадження плівок ПАН на РЕ властивий індукційний період, тривалість якого визначається природою робочого електрода. Встановлено, що природа РЕ, концентрація електроліту, як і швидкість розгортки потенціалу суттєво впливає на процес осадження плівок ПАН на Al електроді, що проявляється у формуванні мікрофрактальних та нанорозмірних стрижнеподібних структур полімеру, а на AlNiDy-електроді відбувається формування більш згладжених структур. ІЧ-ФП спектри підтверджують наявність на поверхні РЕ плівок поліаніліну. В результаті досліджень встановлено оптимальні швидкості розгортання потенціалу для формування плівок ПАН на РЕ з різною морфологією.

Vira Kostiv¹, Khrystyna Vlad¹, Mykhaylo Yatsyshyn¹, Roman Serkiz¹, Olga Yezerska², Nataliya Pandyak³, Oleksandr Reshetnyak¹

POLYANILINE DEPOSITIONS IN POTENTIODYNAMIC MODE ON THE ALUMINIUM-BASED ELECTRODES FROM THE AQUEOUS SOLUTION OF SULFURIC ACID

¹Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: kristinavlad1998@gmail.com

²Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Str. 12, 28359 Bremen, Germany

³National Forestry Engineering University of Ukraine, Generala Chuprynky Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine

The influence of the nature of the electrodes and potential scanning rate on the morphology of the polyaniline films which were deposited on the aluminum and Al₈₇Ni₈Y₄Dy₁ amorphous alloy electrodes has been studied.

Key words: potentiodynamic mode, polyaniline, film, morphologies

УДК 543.552:543.632.562

Olha SARAХMAN¹, Lilia DUBENSKA¹, Eubomír ŠVORC²**PERSPECTIVE ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR DETERMINATION OF DIPYRIDAMOLE BASED ON MINIATURIZED BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE**

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: sarakhman13@ukr.net*

²*Slovak University of Technology in Bratislava, Institute of Analytical Chemistry, Radlinského 9, 81237, Bratislava, Slovak Republic*

The analysis of drugs is an important area of analytical chemistry undergoing rapid development and playing the significant role in the cases of drug intoxication or suspicion of drug intoxication, drug therapy and in anti-drug control [1].

Dipyridamole (DIP), 2,6-bis-(diethanolamino)-4,8-dipiperinopyrimido[5,4-*d*] pyrimidine, as shown in Fig. 1, is an important vasodilator agent that is widely used for the treatment of cardiovascular diseases. Unfortunately, it is consumed fraudulently in certain sports to improve efficiency and decrease tiredness. Nevertheless, the uncontrolled used of this drug could cause loss of mental power and serious secondary effects which could cause grave danger for health [2]. Therefore, the development of sensitive and selective analytical methods and procedures for the determination of DIP in pharmaceutical and biological samples is necessary.

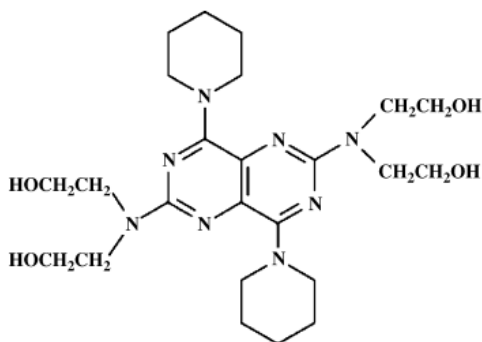


Fig.1. Chemical structure of dipyridamole

Рис. 1. Хімічна формула дипіридамолу

Various methods such as high performance liquid chromatography (HPLC), spectrophotometry, fluorescence spectrometry, phosphorimetry, fluorimetry and chemiluminescence methods have been reported for the determination of DIP. The conventional technique applied in the determination of DIP is HPLC method. Although this method has many advantages, one serious issue for the determination of the analyte consists in preliminary procedures such as extraction and concentration in organic solvents. Also,

despite the simplicity of the spectrophotometric methods, they are not very sensitive and often suffer from interferences from other substances present in analyzed solution. Electrochemical techniques have been used widely for the analysis of pharmaceuticals due to their portability, simplicity, ease to miniaturization and automation, short analysis time and satisfactory detection limits .

In this work, a simple, rapid and sensitive electrochemical procedure for the determination of DIP at a miniaturized thick-film boron-doped diamond electrode (BDDE) was proposed. The mentioned electrode material has been found as perspective one providing significant benefits unlike conventional carbon materials. This electrode material yields distinguished chemical stability (due to sp^3 hybridized carbon atoms in diamond structure), low background current, excellent biocompatibility, the wide potential range in both aqueous and non-aqueous media and weak adsorption for most types of organic molecules [3].

Cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and square-wave voltammetry (SWV) were applied for the investigation of electrochemical behaviour of DIP and evaluation of analytical performance. Cyclic voltammetric studies revealed that the oxidation of DIP is irreversible with single and well-shaped peak at a potential of +0.45 V in Britton-Robinson buffer solution at pH 3. Additionally, it was observed that the peak potential shifts to less positive values with the increase of pH, indicating that the mechanism of the electrode reaction is dependent on pH. The effects of scan rate on the electro-oxidation of DIP were examined by CV, manifesting that the oxidation of DIP on the BDDE is a two-electron diffusion-controlled process. Using the optimal DPV (modulation amplitude of 50 mV, modulation time of 25 ms) and SWV (frequency of 10 Hz, amplitude of 10 mV) conditions, the linearity was noticed in concentration ranges of $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ and $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L with the achieved limits of detection $6 \cdot 10^{-8}$ and $3 \cdot 10^{-8}$ mol/L for DPV and SWV, respectively. After each measurement, an anodic pretreatment was carried out in 1 mol/L H_2SO_4 by applying +2.0 V for 3 min. to get rid of any impurities on the BDDE surface. The method was successfully applied to the determination of DIP in pharmaceutical tablets with result similar to value that declared by the producer.

The proposed methodology with BDDE can represent an effective and alternative tool instead of commonly used glassy carbon and chemically-modified electrodes for electrochemical determination of DIP.

Acknowledgements

This work has been supported by the National Scholarship Programme of the Slovak Republic for the Support of Mobility of Students, PhD Students, University Teachers, Researches and Artist. EŠ would also like to thank the Grant Agency of the Slovak Republic (grant No. 1/0489/16).

1. *Abbar J. C., Malode S. J., Nandibewoor S. T.* Electrochemical determination of a hemorheologic drug, pentoxifylline at a multi-walled carbon nanotube paste electrode // *Bioelectrochemistry*. – 2012. – Vol. 83. – P. 1–7.
2. *Salinas-Castillo A., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A.* Sensitive and simple determination of the vasodilator agent dipyridamole in pharmaceutical preparations by phosphorimetry // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – Vol. 376. – P. 1111–1114.

3. Švorc L., Borovská K., Cinková K., et al. Advanced electrochemical platform for determination of cytostatic drug flutamide in various matrices using a boron-doped diamond electrode // Electrochim. Acta. – 2017. – Vol. 251. – P. 621-630.

Ольга Сарахман¹, Лілія Дубенська¹, Любомир Шворц²

ПЕРСПЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДИПІРИДАМОЛУ НА ОСНОВІ МІНІТЮАРИЗОВАНОГО АЛМАЗНОГО ЕЛЕКТРОДА ЛЕГОВАНОГО БОРОМ

*¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра аналітичної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: sarakhman13@ukr.net*

*²Словацький технічний університет в Братиславі,
Інститут аналітичної хімії, вул. Радлінського 9, 81237 Братіслава, Словаччина*

Вперше досліджено електрохімічну поведінку дипіридамолу (ДП) на друкованому алмазному електроді легованим бором (АЕЛБ). На циклічних вольтамперограмах було зареєстровано необоротний пік окиснення ДП при потенціалі +0.45В у середовищі універсальної буферної суміші з рН 3,0. Встановлено, що окиснення є необоротним, двоелектронним, дифузійним процесом. За оптимальних параметрів диференційно-імпульсної вольтамперометрії (ДІВ) та квадратно-хвильової (КХВ) вольтамперометрії, лінійна залежність струму окиснення від концентрації дипіридамолу зберігається в межах $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ і $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, з нижніми визначуваними межами $6 \cdot 10^{-8}$ і $3 \cdot 10^{-8}$ моль/л для ДІВ та КХВ, відповідно. Методика була успішно застосована для визначення ДП у таблетках, результати добре узгоджуються з даними зазначеними виробником. Дана методика є простою, ефективною, чутливою і може конкурувати з існуючими методиками з використанням скло-вуглецевих і модифікованих електродів.

Ключові слова: окиснення, дипіридамол, алмазний електрод легований бором, вольтамперометрія

УДК 544.642+546.78'261(022.532):544.47

Сергій КУЛЕШОВ, Олена ФЕДОРИШЕНА, Інесса НОВОСЕЛОВА

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ В РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03680, Україна, e-mail: sergiykuleshov@gmail.com*

Найпоширенішим матеріалом для електрокаталізу на сьогодні є платина. Використання цього металу потребує великих матеріальних затрат, тому існує необхідність зменшення кількості платини, що використовується в каталізаторах, або заміни її на більш дешеві матеріали.

Карбіди перехідних металів, а саме вольфраму (WC і W_2C), є найбільш перспективними матеріалами для каталізу завдяки таким характеристикам, як висока електропровідність, корозійна стійкість та стійкість до більшості каталітичних отрут. Враховуючи відносно низьку вартість методів синтезу, такі матеріали можуть бути альтернативою платини. При застосуванні в електрокаталізі важливо, щоб такі матеріали мали високу питому поверхню та малі розміри часток. В промисловості карбід вольфраму отримують методом карбонізації металічних порошків вольфраму (його оксиду) газами, що містять вуглець. Але отримані таким чином порошки карбіду вольфраму мають досить великі розміри часток та питому поверхню $2\text{--}5\text{ м}^2/\text{г}$. Існує ряд нетрадиційних методів отримання порошків карбіду вольфраму, які дозволяють отримати нанорозмірні частки. Серед таких методів досить перспективним є метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) в сольових розплавах.

Метою цієї роботи було дослідження електрокаталітичних характеристик електродів на основі порошків WC в реакції виділення водню із кислих електролітів та впливу на них різноманітних факторів синтезу порошків, методів обробки та добавок.

Методом РФА встановлено, що в залежності від умов та параметрів синтезу можливо отримувати на катоді як композиційні суміші порошків карбідів WC та W_2C з нанорозмірними вуглецевими структурами, так і однофазний гексагональний карбід вольфраму $\alpha\text{-}WC$ (рис. 1). Розраховані параметри його кристалічної решітки ($a = 2.9081 \pm 0.005$; $c = 2.8211 \pm 0.01\text{ \AA}$) та встановлений середній розмір часток ($5\text{--}10\text{ нм}$). Методом БЕТ визначена питома поверхня порошків $25\text{--}30\text{ м}^2/\text{г}$.

Електроди для досліджень готували наступним чином: на підготовлену поверхню графітових стержнів наносили суміш порошку WC з 5%-им розчином Nafion. Електроди спочатку сушили за кімнатної температури протягом 24 годин, а потім 1 годину при температурі $110\text{ }^\circ\text{C}$. За різницею ваги готового електроду та графіту без суспензії розраховували так зване каталітичне занурення електроду – $25\text{ мг на }1\text{ см}^2$. Для оцінки впливу складу каталізатора на основі WC на його активність в процесі виділення водню були виготовлені 3 типи електродів: $WC:\text{Pt}$, $WC:W_2C:\text{Pt}$, $WC:\text{C}$. Також, для порівняння, нижче наведені кінетичні характеристики процесу виділення водню з кислих електролітів і для платинового електроду.

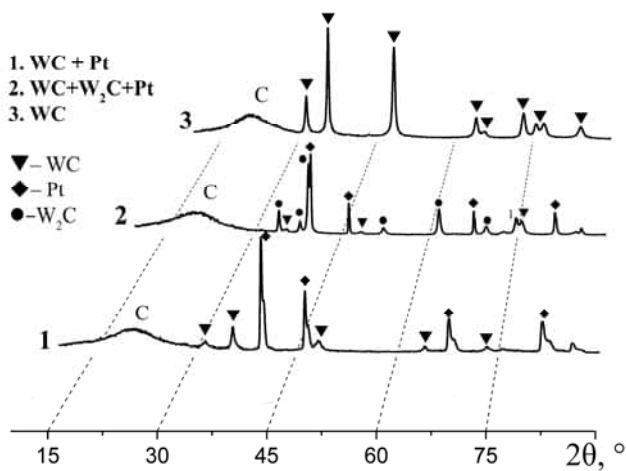


Рис. 1. Дифрактограми електролітичних карбідів вольфраму
 Fig. 1. XRD patterns of electrolytic tungsten carbides

Дослідження електрокаталітичної активності електродів здійснювали в стандартній електрохімічній комірці. Камера робочого електроду була відокремлена скляними фільтрами. Геометрична площа робочого електроду – $0,28 \text{ cm}^2$. Як електрод порівняння використовували насичений хлорсрібний електрод. Вольтамперні характеристики реєстрували в 1Н розчині H_2SO_4 за температури $18\text{--}20^\circ\text{C}$ при швидкості поляризації 5 мВ/с . Для досліджень використовували потенціостат ПИ-50-1.1, програматор ПР-8 та реєструючий пристрій. Розчин 1Н H_2SO_4 готували з концентрованої H_2SO_4 кваліфікації х.ч. та дистильованої води.

На рис. 2 наведені вольтамперні характеристики процесу виділення водню із 1 н H_2SO_4 на досліджуваних електродах. Із залежностей $E\text{--}lg(i)$ розраховані кіне-

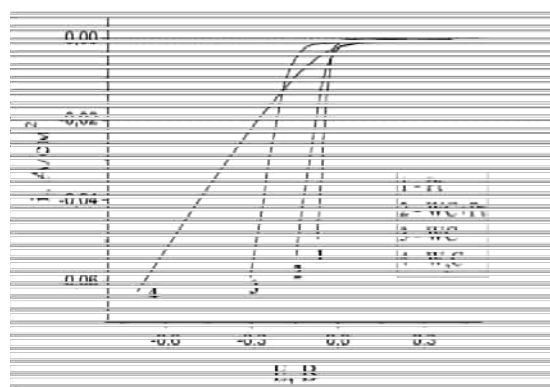


Рис. 2. Вольтамперограми виділення водню на електродах різного складу
 Fig. 2. Voltammograms of hydrogen evolution on electrodes of various composition

Таблиця 1. Кінетичні параметри процесу виділення водню із кислих електролітів**Table 1.** Kinetic parameters of hydrogen evolution from acidic electrolytes

Катод	$-\eta^*$, В	i_0 , мА/см ²	-а, В	-b, В
WC:Pt	0,09	1,8	0,2	0,07
WC:W ₂ C:Pt	0,28	3,6	0,84	0,35
WC:C	0,23	0,91	0,4	0,11
Pt	0,08	0,42	0,12	0,035

η^* , В – наведено при $i = 20$ мА/см²

тичні параметри процесу на електродах із WC різного складу (табл. 1) та показано вплив умов синтезу та добавок на електрокаталітичні властивості порошків WC. Із таблиці видно, що за величинами перенапруги виділення водню та значеннями коефіцієнтів у рівнянні Тафеля досліджувані матеріали можна розмістити у ряд



по мірі зростання каталітичної активності.

Отримані величини струмів обміну i_0 не корелюють з цим рядом. Очевидно, це зумовлено тим, що при розрахунку густини струму враховувалася геометрична площа електроду. Таким чином, можна зробити висновок, що введення платини до складу суміші WC значною мірою збільшує електрокаталітичну активність матеріалу та наближує її до платинового електроду. Значно знижує каталітичну активність електроду наявність у його складі W₂C.

Serhii Kuleshov, Olena Fedoryshena, Inessa Novoselova

CATALYTIC ACTIVITY OF ELECTROLYTIC TUNGSTEN CARBIDE IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine,
Palladina Avenue 32/34, Kyiv 03680, Ukraine, e-mail: sergiykuleshov@gmail.com*

Electrocatalytic activity of the electrodes based on electrolytic nanosized powders of tungsten carbide in the processes of hydrogen electroreduction in 1N H₂SO₄ has been investigated in order to replace the expensive platinum catalysts. It has been shown that these electrodes have high corrosion resistance, relatively low cost of synthesis methods and rather high electrocatalytic activity. The activity of studied electrodes mainly depends on the synthesis conditions, the composition and the structure of the produced powders and the presence of platinum in its composition.

Key words: nanosized powders, electrolytical WC, electrocatalysis, kinetic parameters

УДК 544.6:544.653.2/3

Борис СКІП, Дмитро БАБ'ЮК, Ярина МОТОВИЛІНА**ОБРОБКА ТА АНАЛІЗ ДАНИХ ЦИКЛІЧНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ
МЕТОДОМ ГОЛОВНИХ КОМПОНЕНТ**

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

Пряме виробництво електроенергії з (біомаси), наприклад, з глюкози чи цукрози, є ключовою рушійною силою зацікавленості в цьому напрямку. Більше того, потреба в мініатюрних елементах живлення для медицини та військової справи зазначається в [1–3]. Більшість праць, присвячених електрохімічній поведінці розчинів пірувату, глюкози стосуються області електродних потенціалів, позитивніших за +1,2 В (НВЕ). Проте, зустрічаються також і поодинокі повідомлення, про окиснення зазначених сполук при нижчих позитивних, і навіть, при негативних значеннях електродного потенціалу [4]. Складність досліджуваної електрохімічної поведінки в області негативних і малих позитивних значень електродного потенціалу не дали можливості авторам зробити однозначні висновки. Також суттєвою прогалиною в дослідженнях є наявність публікацій з фокусом увагу на пошуку дієвих медіаторів, оминаючи питання, чому і як медіатор працює в електрохімічній системі. Дослідження даної роботи стосуються з'ясування придатності метиленового блакитного як компонента мікробного гальванічного елемента на основі *S. Cerevisiae* та глюкози, а також питанню, чому медіатори електронного переносу інколи виявляються неефективними. Паралельно перевіряється можливість застосування для аналізу результатів вольтамперометрії та ефективність сучасного методу аналізу даних – методу головних компонент (principal component analysis – PCA) [5].

За результатами попереднього аналізу ЦВАК для досліджуваних систем, деякі піки мали нечіткий характер, тому їх неможливо було ідентифікувати. У зв'язку зі значною кількістю електрохімічних параметрів, що відповідають досліджуваним системам (8 піків по 3 електрохімічні параметри, різна концентрація 4^{ox} компонент розчинів, 4–5 різних швидкостей розгортки потенціалу в кожній серії експериментів) та значною візуальною схожістю вольтамперних кривих, складний аналіз тенденцій, та з метою уникнення неоднозначного трактування отриманих залежностей, для аналізу результатів вольтамперометрії використано один із методів факторного аналізу – метод головних компонент (PCA) [5]. Результати системного аналізу [6] рис. 1. дали можливість встановити залежності між параметрами. В анодному напрямку розгортки потенціалу робочого електрода має місце п'ять піків густин струмів (відповідно № 1 – 5) – при -769 ± 16 , -323 ± 17 , -85 ± 17 , $+109 \pm 9$ та $+278 \pm 46$ мВ, тоді як в катодній – три (№ 6 – 8) – -38 ± 22 , -354 ± 7 та -844 ± 17 мВ. Для репрезентативності PCA використано перші 2 головні компоненти, які разом описують, відповідно, 54,5 % та 52,5 % варіації експериментальних параметрів.

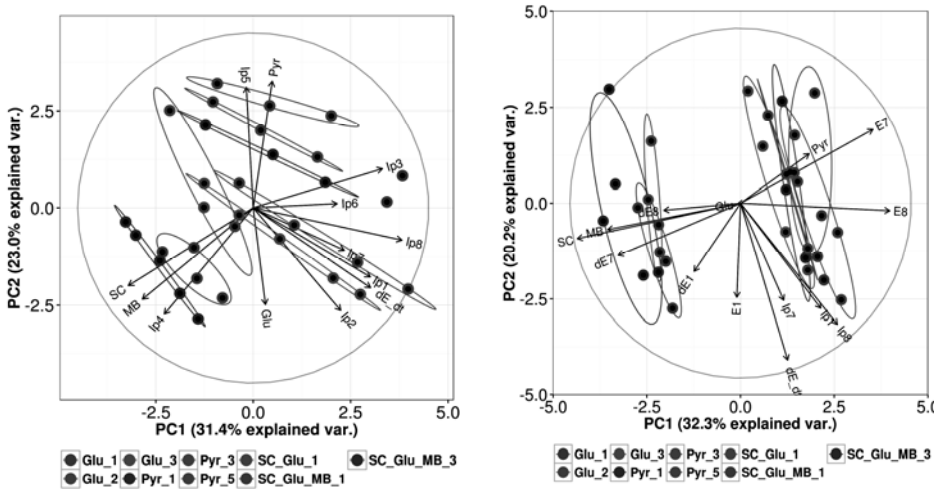


Рис. 1. Біплот перших двох головних компонент [6]: Glu – глюкоза, Pyr – піруватони, MB – метиленовий блакитний, SC – *Saccharomyces cerevisiae*. Ip₁–Ip₈, E₁ – E₈, dE₁ – dE₈ – величини струмів піків, потенціали піків. dE/dt — швидкість розгортки потенціалу робочого електрода

Fig. 1. Biplot of the first two principal components [6]: Glu – glucose, Pyr – pyruvates, MB – methylene blue, SC – *Saccharomyces cerevisiae*. Ip₁–Ip₈, E₁ – E₈, dE₁ – dE₈ – peaks of currents, electrode potentials of the peaks. dE/dt — scan rate

Висновки

Методом головних компонент встановлено, що процес окиснення глюкози має місце також при потенціалах -323 ± 17 , піруватонів – в області потенціалів $+278 \pm 46$, метиленового блакитного – $+109 \pm 9$ мВ відносно хлорсрібного електрода порівняння. Установлено, що редокс-процес за відсутності у робочих розчинах *S. Cerevisiae* відбувається на поверхні платинового електрода, тоді як наявність *S. Cerevisiae* зумовлює сповільнення електродного процесу та переміщення редокс-реакцій в об'єм електроліту. Саме тому ефективність медіатора стає низькою. Установлено, що у досліджуваних системах має місце двоелектронний редокс-процес для робочих розчинів глюкози та «*S. Cerevisiae* – глюкоза» та одноелектронний – для пірувату та «*S. Cerevisiae* – глюкоза – MB». Зміна кількості електронів, що бере участь в електродній реакції при переході від «*S. Cerevisiae* – глюкоза» до «*S. Cerevisiae* – глюкоза – MB», спричинена MB. Використання методу головних компонент для аналізу результатів вольтамперних досліджень дає можливість суттєво поліпшити якість інтерпретації експериментальних результатів в електрохімії.

З огляду на значну ресурсоемність кінетичних розрахунків і неможливість їх автоматизації такий підхід дає можливість підкорегувати план експерименту та прийняти рішення про збільшення вибірки (проведення додаткових експериментів) ще на етапі до виконання основних електрохімічних розрахунків з метою отримання якісних, статистично достовірних наукових результатів.

Подяка

Автори роботи вдячні Відділу електрохімії Ягелонського університету, м. Краків у особі докт. габ. Гж. Сулки за можливість проведення частини досліджень, представлених у даній роботі, на базі зазначеного підрозділу. Робота виконана в рамках програми Erasmus Mundus European Mobility with Neighbouring Region in the East: Ukraine, Moldova, Belarus, 2013 (<http://emerge.uaic.ro/>).

1. *Halámková L., Halámek J., Bocharova V., Szczupak A., Alfonta L. and Katz E.* Implanted Bio-fuel Cell Operating in a Living Snail // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, Is. 11. – P. 5040–5043.
2. *Shukla, A. K.; Suresh, P.; Berchmans, S.; Rajendran, A.* Biological fuel cells and their applications // *Curr. Sci. India.* – 2004. – Vol. 87. – P. 455–468.
3. *Rabaey K., Rodriguez J., Blackall L. L., Keller J., Gross P., Batstone D., Verstraete W., Nealsen K.H.* Microbial ecology meets electrochemistry: Electricity-driven and driving communities // *ISME J.* – 2007. – Vol. 1. – P. 9–18.
4. *Ernst S., Heitbaum J.* The electrooxidation of glucose in phosphate buffer solutions part I. Reactivity and kinetics below 350 mV-RHE // *J. Electroanal. Chem.* – 1979. – Vol. 100. – P. 173 – 183.
5. *Ihaka R., Gentleman R.* A Language for Data Analysis and Graphics // *J. Comput. Graphical Statistics.* – Vol. 5. – P. 299–314.
6. *Скин Б.В., Баб'юк Д.П., Кобитович О.М.* Обробка даних циклічної вольтамперометрії методом головних компонент, як ефективний інструмент в електрохімії // *Наук. Вісник ЧНУ: Хімія.* – 2016. – № 771. – С. 7–16.

Borys Skip, Dmytro Babyuk, Yaryna Motovylina

DATA MINING IN CYCLIC VOLTAMMETRY - EFFICIENT TOOL FOR ELECTROCHEMISTRY

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
Department of Chemical Analysis, Control and Safety of Food Production,
Kotsubinsky Str., 2, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: b.skip@chnu.edu.ua*

Cyclic voltammetry study for glucose, pyruvate ions, methylene blue and *S. Cerevisiae* at Pt electrode has been performed by principal component analysis for voltammograms. Rate constants for corresponding redox-reactions have been obtained.

The outcomes show and explain low efficiency of methylene blue as electron shuttles in glucose – *S. Cerevisiae* at Pt electrode, because of bulk redox-processes. Efficiency of PCA in electrochemical data treatment has been demonstrated on the dataset.

Key words: cyclic voltammetry, fuel cell, kinetics, glucose, pyruvat, methylene blue, PCA in electrochemistry

УДК 541.138+541.64

Дмитро СИДОРОВ, Олександр ПУД

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПОЛІ(3-МЕТИЛТІОФЕНУ-КО-3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕНУ)

*Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1, 02094 Київ, Україна, e-mail: siddmitryi@gmail.com, mityas@bpci.kyiv.ua*

Інтерес до електропровідних полімерів (ЕПП) пов'язаний з тим їх комплексом унікальних фізичних, фізико-хімічних та електрохімічних властивостей, які дозволяють використовувати їх в сучасних високотехнологічних системах, зокрема хімічних джерелах струму, суперконденсаторах [1], сенсорних [2] і електрохромних [3] пристроях мікроелектроніці та ін. До перспективних ЕПП відносять подібні тіофену такі як, полі(3,4-етилендіокситіофен) (ПЕДОТ) та полі(3-метилтіофен)(ПЗМТ) з цікавими але різними спектроелектрохімічними та кольоровими характеристиками.

Полі(3-метилтіофен) має стійкість до дії навколишнього середовища, порівняно високу електричну провідність та значну стабільність під час випромінювання. Полі(етилендіокситіофен) привертає увагу з точки зору теплопровідності, технологічності та екологічної стабільності.

За умови їх поєднання в спільному кополімері дозволило нам сподіватися на отримання матеріалу з розширеним набором електронних та кольорових станів для застосування зокрема в електрохромних пристроях.

Вивчення електрохімічних та спектроелектрохімічних властивостей проводили в трьохелектродній комірці в сухому електроліті, яка збирається в сухому азотному боксі. Фоновим електролітом обрано 0,1М розчин LiClO₄.

При проведенні електрохімічної полімеризації кополімеру як робочий електрод використовували оптично прозорий електрод покритий шаром прозорих оксидів індію та олова (ІТО) площею 0,7 см². Вибір оптично прозорого електроду обумовлений їх інертністю в області анодних потенціалів.

Сумарна концентрація мономерів в розчині для синтезу складала 0,05М; 3,4-етилендіокситіофен (ЕДОТ) та 3-метилтіофен (ЗМТ) брали у співвідношеннях — ЕДОТ:ЗМТ=1:9; 1:99; 1:999, 1:9999 а також чисті мономері.

В режимі циклічної вольтамперометрії було досліджено процес електрохімічного синтезу кополімеру ЕДОТ-ЗМТ при швидкості розгортання 50 мВ/с в діапазоні потенціалів -700-1400 мВ відн. Ag/Ag⁺ електроду порівняння.

В ході експериментів визначено потенціали початку процесу полімеризації та встановлено, що при введенні в розчин ЗМТ домішки ЕДОТ, потенціал початку процесу полімеризації зменшується пропорційно зростанню кількості введеного ЕДОТ (рис. 1). Для отриманих зразків кополімерів проведено дослідження їх властивостей методом циклічної вольтамперометрії, оптичної та інфрачервоної спектроскопії. Методом інфрачервоної спектроскопії підтверджено утворення кополімеру, в якому частина 3-метилтіофенових ланок заміщена на ЕДОТ у кількості, яка залежить від співвідношення концентрацій цих мономерів в реакційній суміші та умов електрохімічного синтезу. Разом з тим, продемонстровано, що введення не-

значної кількості ЕДОТ, близько 0,1-1% від загальної концентрації мономерів, не впливає значною мірою на електронний спектр отриманих матеріалів (рис. 2), однак значно змінює його при подальшому зростанні концентрації. Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) продемонстровано високу стабільність отриманих матеріалів навіть після 100 циклів в діапазоні потенціалів від -700 до 850 мВ від Ag/Ag^+ електроду порівняння.

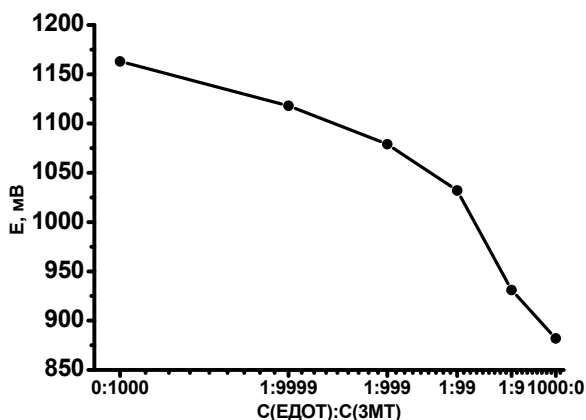


Рис. 1. Залежність потенціалу початку процесу полімеризації від співвідношення концентрації мономерів у реакційній суміші

Fig. 1. Initiate potential of polymerization process as function of ratio of 3MT:EDOT

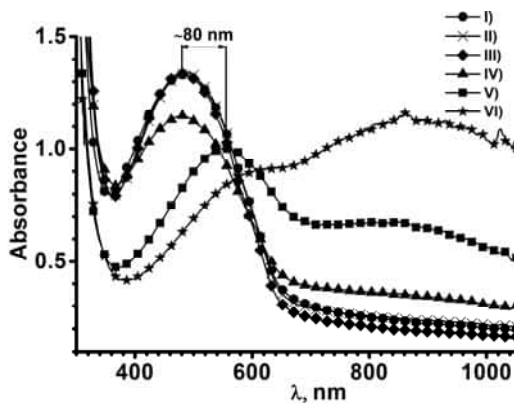


Рис. 2. УФ-вид спектри полімерних шарів, отриманих з розчинів з різним співвідношенням 3MT:EDOT: I – 3MT, II – 3MT:EDOT = 9999:1, III – 9990:10, IV – 3MT:EDOT = 9900:100, V – 9000:1000, VI – EDOT

Fig. 2. UV-Vis spectra of the polymer layers obtained from polymerization mixture with different ratio of 3MT:EDOT: I – 3MT, II – 3MT:EDOT = 9999:1, III – 9990:10, IV – 3MT:EDOT = 9900:100, V – 9000:1000, VI – EDOT

Було досліджено як змінюється оптична густина плівки при перемиканні потенціалу від -500 до 800 мВ.

Визначено що при збільшенні концентрації EDOT збільшується час відгуку для переходу від відновленого стану до окисленого, але вже для співвідношення 1:9 і чистого EDOT іде зменшення відгуку. В той час для переходу від окисленого до відновленого іде практично лінійне пропорційне зростання часу відгуку із зростанням кількості ЕДОТ у ЗМТ, що це узгоджується з раніше показаними даними ЦВА.

Отримані данні свідчать про можливість використання кополімерів ЕДОТ-ко-ЗМТ отриманих з малим вмістом ЕДОТ в електроліті синтезу зі збереженням всіх властивостей ЗМТ та зменшенням ризику переокиснення ПЗМТ в процесі синтезу.

1. *Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L.* Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study // *Electrochim. Acta.* – 1996. – Vol. 1. – P. 21.
2. *Janata J., Josowcz M.* Conducting polymers in electronic chemical sensors // *Nature Materials.* – 2003. – Vol. 2. – P. 19.
3. *Yildirim A., Tarkuc S., Ak M., Toppare L.* Syntheses of electroactive layers based on functionalized anthracene for electrochromic applications // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 4875.

Dmytro Sydorov, Alexander Pud

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE
POLY(3-METHYLTHIOPHENE-CO-3,4 ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)**

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
Murmanska Str, 02660 Kyiv, Ukraine, e-mail: siddmitryi@gmail.com, mityas@bpci.Kyiv.ua*

An investigation of the 3MT/EDOT copolymers synthesized from polymerization mixtures with different feed ratios of 3MT:EDOT have demonstrated that spectral, electrochemical, spectroelectrochemical and electrochromic properties of the copolymers change with EDOT content. Specifically, the copolymer films electrodeposited from the polymerization mixtures with small contents of EDOT have properties being quite similar to that of the pure P3MT. Significant changes in these spectral properties were observed in the copolymers obtained from polymerization mixture with EDOT concentration highest than 1%. Electrochromic properties of the 3MT-EDOT copolymers were characterized by measuring the switching times. It is found that and have changed with the turning-point with minimal switching time for copolymers obtained from solution with ratio of 3MT:EDOT as 9990:10.

The arrival time of the maximum optical density gradually increases with increasing concentration of

Key words: Spectroelectrochemistry, electrochemistry, electrochromic, poly(3-methylthiophene), poly(3,4-methylenedioxythiophene)

УДК 544.6 + 543.422.3

Едуард СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ, Анатолій ОМЕЛЬЧУК**КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ІОННИХ ПАР***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Паладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна, e-mail: stez@ionc.kyiv.ua*

Приєднання катіонів фонового електроліту до багатозарядних комплексних аніонів призводить до утворення іонних пар (ІП) і змінює реакційну здатність частинок, які виникають. Швидкість електрохімічного відновлення тіосульфатних комплексів міді(І) $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ збільшується зі зростанням концентрації катіонів Na^+ [1]. Електрохімічно активною часткою, яка бере участь в реакції переносу електрона, є ІП $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Тіосульфатні комплекси міді $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ можуть утворювати зовнішньосферні асоціати (ІП) не тільки з катіонами натрію, але і з катіонами лужноземельних металів.

Мета роботи - вивчення кінетики електрохімічного відновлення ІП тіосульфатного комплексу міді(І) з катіонами натрію Na^+ $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ і лужноземельних металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ методом гідродинамічної вольтамперометрії і визначення констант стійкості цих іонних пар методом УФ-спектроскопії.

Вивчення електрохімічного відновлення тіосульфатних комплексів міді в присутності катіонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (Рис. 1) показало, що електрохімічно активним комплексом є іонна пара $\{\text{M}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$. Введення в розчин цих катіонів збільшує величини коефіцієнтів переносу α : 0.29 для $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, 0.33 для $\{\text{Mg}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$, 0.38 для $\{\text{Ca}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$, 0.39 для $\{\text{Sr}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$.

Дослідження хімічної рівноваги в системі $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} - \text{Na}^+$ (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) – H_2O методом УФ-спектроскопії ускладнено через сильне поглинання іонами тіосульфату в діапазоні 200-240 нм. Тому вимір оптичної густини досліджуваного розчину проводили щодо розчину порівняння, що містить всі компоненти, крім речовини, що визначається (комплексів міді (І)). В УФ спектрах спостерігається смуга поглинання, її максимум $\nu = 38360 \text{ см}^{-1}$ (260.7 нм) не залежить від катіона ІП. Методом зсуву рівноваги підтвердили склад 1 : 1 іонної пари $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Значення констант стійкості ІП $K_{\text{ІП}}$ вираховували за допомогою рівняння Бенеші - Гільдебранда (рис. 2). Середнє значення $K_{\text{ІП}} \{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ для іонної сили $I = 0.10 - 0.16 \text{ моль л}^{-1}$ склало $26.5 \pm 7.1 \text{ л моль}^{-1}$. Це значення близьке до величини $K_{\text{ІП}} = 27.0 \pm 2.4 \text{ л моль}^{-1}$, визначеної електрохімічним методом [1]. Константи стійкості іонних пар з катіонами лужноземельних металів більше: для іонної пари $\{\text{Mg}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^- - 29.9$, для $\{\text{Ca}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^- - 38.7$, для $\{\text{Sr}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^- - 102.6 \text{ М}^{-1}$.

Приєднання катіонів лужних і лужноземельних металів до симетричного лінійного тіосульфатного комплексу міді (І) обумовлює утворення ІП у вигляді диполя, що, очевидно, енергетично більш вигідно в полярному середовищі. Зменшення відстані між центрами гідратованих катіонів лужноземельних металів і аніона $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в ІП призводить до збільшення стійкості зовнішньосферного асоціату $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ та зростанню струмів обміну і коефіцієнтів переносу електрона при електрохімічному відновленні в послідовності $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

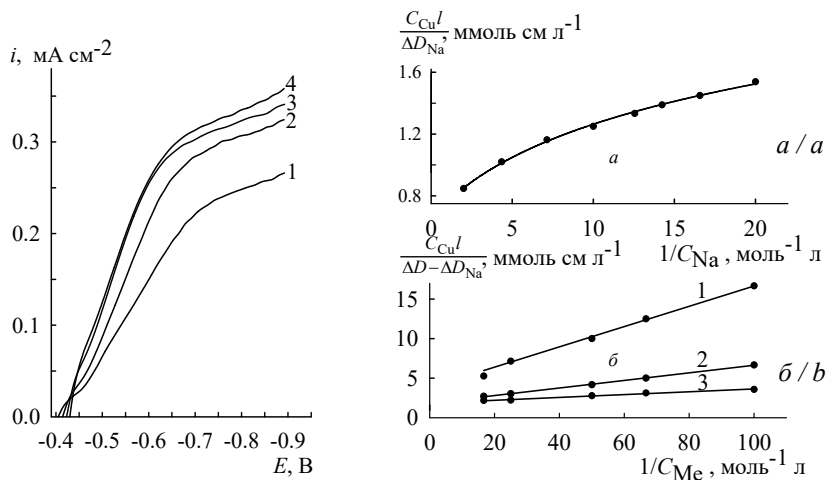


Рис. 1. Вплив іонів Mg^{2+} (2), Ca^{2+} (3), Sr^{2+} (4) (0.02 моль л^{-1}) на електрохімічне відновлення $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$. Склад розчину: $1 \text{ ммоль л}^{-1} Cu(S_2O_3)_2^{3-}$, $0.06 \text{ моль л}^{-1} Na^+$ (1). $\omega = 1000 \text{ об хв}^{-1}$. $v = 5 \text{ мВ с}^{-1}$

Fig. 1. The effect of the ions Mg^{2+} (2), Ca^{2+} (3), Sr^{2+} (4) (0.02 mol L^{-1}) on the electrochemical reduction of $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$. The composition of the solution is $1 \text{ mmol L}^{-1} Cu(S_2O_3)_2^{3-}$, $0.06 \text{ mol L}^{-1} Na^+$ (1). $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Рис. 2. Залежність спектральних характеристик іонних пар $\{Na[Cu(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ і $\{Me[Cu(S_2O_3)_2]\}^-$ в координатах рівняння Бенеші-Гільдебранда від концентрації катіонів натрію Na^+ (а) і лужноземельних металів (б): 1 – Mg^{2+} , 2 – Ca^{2+} , 3 – Sr^{2+}

Fig. 2. Dependence of the spectral characteristics of ion pairs $\{Na[Cu(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ and $\{Me[Cu(S_2O_3)_2]\}^-$ in the coordinates of the Benesi-Hildebrand equation on the concentration of sodium cations Na^+ (a) and alkaline earth metals (b): 1 – Mg^{2+} , 2 – Ca^{2+} , 3 – Sr^{2+}

1. Stezeryanskii E.A., Omel'chuk A.A. The effect of sodium cation concentration on the electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes // Russ. J. Electrochem. – 2014. – Vol. 50, Is. 2. – P. 114–119.

Eduard Stezeryanskii, Anatoliy Omel'chuk

KINETICS OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF ION PAIRS

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine, e-mail: stez@ionc.kyiv.ua

The formation of ion pairs (IP) by the complexes anion of the linear geometric configuration of $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ with sodium and alkaline earth metal cations was studied by the methods of voltammetry and UV spectroscopy. The formation of an IP accelerates the heterogeneous electron transfer and causes the appearance of absorption bands in the UV spectra. The values of the stability constants of the IP are determined.

Key words: copper thiosulfate complexes, ion pair, stability constants, electroreduction

УДК 544.14:577.1

**Тетяна КУЗНЕЦОВА¹, Наталія СОЛОВЙОВА², Анатолій ОМЕЛЬЧУК³,
Веніамін СОЛОВЙОВ¹**

АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ МЕЛАТОНІНУ І ГЛУТАТІОНУ НА ОСНОВІ ПОРІВНЯЛЬНОГО АНАЛІЗУ РЕЗУЛЬТАТІВ КВАНТОВОХІМІЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

¹Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка,
кафедра фізики, пр. Першотравневий, 24, 36011 Полтава, Україна, e-mail: KZT7@ukr.net

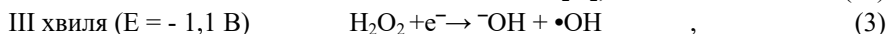
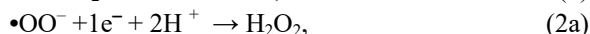
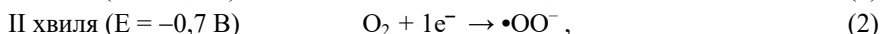
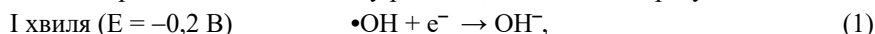
²ВДНЗУ «Українська медична стоматологічна академія»,
вул. Шевченка, 23, 36011 Полтава, Україна.

³Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Паладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна.

Відсутність систематичних досліджень, особливо на молекулярному рівні, антирадикальної активності різних антиоксидантів при їх взаємодії з вільними радикалами в біологічних системах зумовлює не тільки наявність суперечливих оцінок в інтерпретації експериментально одержаних закономірностей, але й створює труднощі у розвитку загальних уявлень відносно механізму взаємодії антиоксидантів із вільними радикалами (ВР) та цілеспрямованого підходу до керування цими процесами, які мають практичне застосування у медицині. Це актуалізує вивчення антирадикальної активності різних антиоксидантів.

Взаємодія антиоксидантів із вільними радикалами обумовлена впливом великої кількості різноманітних взаємопов'язаних процесів, стабілізація яких навіть в умовах експерименту є досить проблематичною. Разом з тим на сьогодні широко почало застосовуватися моделювання різних фізико-хімічних процесів на молекулярному рівні методами квантової хімії з подальшим аналізом результатів виконаних розрахунків. Тому представляється актуальним вивчення ефективності дії ендогенних антиоксидантів мелатоніну і глутатіону шляхом моделювання механізму їх взаємодії із ВР (гідроксил-радикалом $\bullet\text{OH}$ і супероксид-аніон-радикалом $\bullet\text{OO}^-$) електрохімічними методами, що, дає можливість не тільки отримати обґрунтування позитивного ефекту антиоксидантів, але й встановити її потенційну значущість як лікарських засобів.

Дослідження моделювання взаємодії антиоксидантів із ВР кисню проводили з використанням диференційної імпульсної вольтамперометрії [1]. Проведені електрохімічні дослідження дозволили встановити взаємозв'язок між нанохарактеристиками квантово-хімічних розрахунків і електрохімічними параметрами (потенціали відновлення електрохімічно активних частинок (ЕАЧ)), які є макрохарактеристиками, так як вони усереднені по великому ансамблю взаємодіючих частинок середовища, полягали в отриманні диференціальних вольтамперних кривих відновлення ВР кисню, які характеризують реакції (1–3), аналогічні тим, що протікають в біосистемах в процесі дихання, обміну речовин, «кисневого стресу»:



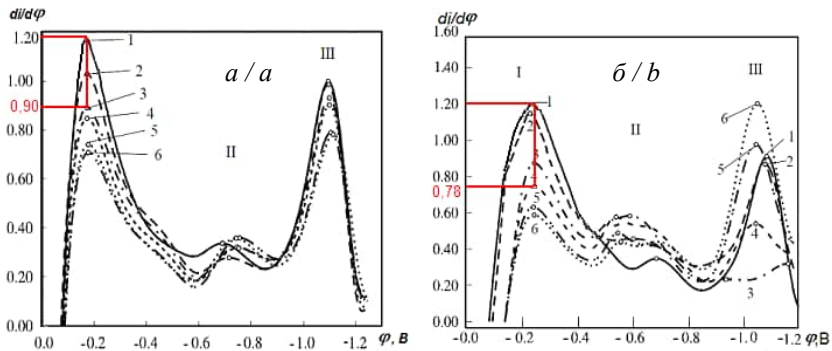
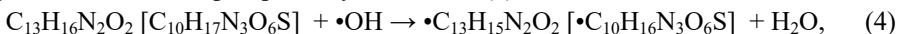


Рис. 1. Диференціальні вольтамперограми відновлення АФК на мідному катоді на фоні 0,1М NaCl у воді (1) в присутності різних концентрацій антиоксидантів: MLT (а): 2 – 0,39; 3 – 0,74; 4 – 1,07; 5 – 1,67; 6 – $2,18 \cdot 10^{-3}$ М/дм³; GSH (б): 2 – 0,24; 3 – 0,47; 4 – 0,74; 5 – 0,91; 6 – $1,1 \cdot 10^{-3}$ М/дм³

Fig. 1. Fig. 5. Differential voltamperograms of FR reduction on a copper cathode on the background of 0.1M NaCl in water (1) in the presence of various concentrations of antioxidants: MLT (a): 2 – 0.39; 3 – 0.74; 4 – 1.07; 5 – 1.67; 6 – $2.18 \cdot 10^{-3}$ M/dm³; GSH (b): 2 – 0.24; 3 – 0.47; 4 – 0.74; 5 – 0.91; 6 – $1.1 \cdot 10^{-3}$ M/dm³

Криві знімали на фоні 0,1 М розчину NaCl у воді (фізіологічному розчині) з подальшим титруванням фонового електроліту добавками MLT і GSH різної концентрації (рис. 1). При введенні у фоновий розчин добавок MLT і GSH спостерігали появу трьох хвиль. При цьому потенціал відновлення (ϕ) першої хвилі не змінювався, що вказує на відновлення однакових за типом та формою ЕАЧ. Збільшення концентрацій добавок MLT і GSH призводить до істотного зниження граничного струму перших хвиль на вольтамперних кривих за рахунок чисто хімічної реакції інгібування в об'ємній фазі розчину за схемою (4):



що вказує на зменшення кількості ЕАЧ типу $\bullet\text{OH}$. Подальше відновленням $\bullet\text{OH}$, концентрація яких буде зменшуватися внаслідок реакції (4) при введенні добавок MLT [GSH] буде спостерігатися при незмінному потенціалі (0,2 В) на електроді за такою реакцією (1).

На відміну від першої хвилі спостерігається катодний зсув другої хвилі потенціалу відновлення, встановлений як при введенні добавок MLT, так і GSH. Так як результати квантовохімічних досліджень взаємодії $\bullet\text{OO}^\cdot$ з MLT та GSH не вказують на розрив водневих зв'язків в молекулах MLT і GSH, а вказують на вірогідність утворення комплексів, то експериментально знайдений катодний зсув потенціалу 2 хвилі відновлення для обох випадків, однозначно вказує на процес відновлення електроактивних комплексів, тип, форма і кількість яких визначається концентрацією MLT і GSH відносно $\bullet\text{OO}^\cdot$. Зсув хвилі відновлення $\bullet\text{OO}^\cdot$ в присутності GSH відбувається в сторону зменшення значення потенціалу відновлення, а в присутності MLT – в бік збільшення, що підтверджує більш виражені антирадикальні властивості GSH у порівнянні з MLT. Таке обґрунтування зсуву другої хвилі процесу одноелектронного відновлення ЕАЧ корелює із результатами квантовохімічної оцінки значень енергії активації при одноелектронному переносі заряду

[2], які різняться для «ізольованої» молекули $\bullet\text{OO}^-$ та комплексів $\{\text{MLT}\bullet\text{OO}^-\}$ і $\{\text{GSH}\bullet\text{OO}^-\}$. Незмінність потенціалу відновлення та зменшення граничного струму (1 хвиля) та катодний зсув потенціалу (2 хвиля) зі збільшенням концентрації антиоксидантів при взаємодії із вільними радикалами для обох випадків є прямим підтвердженням на макрорівні результатів квантовохімічних розрахунків [3].

Таким чином, отримані результати експерименту повністю підтвердили на макрорівні результати квантовохімічних досліджень і показали, що MLT і GSH проявляють антирадикальну активність; при цьому підтверджені більш виражені антирадикальні властивості глутатіону у порівнянні з мелатоніном.

Встановлена кореляція зміни макроскопічних параметрів процесу електровідновлення активних форм кисню в присутності мелатоніну і глутатіону (потенціал та граничний струм хвиль відновлення) з отриманими на нанорівні результатами квантовохімічних досліджень (перерозподіл електронної густини, порядки зв'язків між атомами, енергетичних характеристик) при взаємодії молекул антиоксидантів із вільними радикалами.

Доведена перспективність використання результатів квантовохімічних розрахунків в поєднанні з електрохімічними дослідженнями для обґрунтування та встановлення особливостей та відмінностей антирадикальної активності антиоксидантів при взаємодії з вільними радикалами з метою прогнозування шляхів створення нових лікарських препаратів.

1. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Кухарь В.П. Электрохимическое моделирование элементарных стадий окислительно-восстановительных реакций в биосистемах // Доповіді НАН України. – 1995. – № 3. – С.92–94.
2. Кузнецова Т.Ю., Соловьева Н.В. Моделирование антирадикальных процессов с участием глутатиона в биологических системах // Вісник ВДНЗУ «Українська стоматологічна академія». – 2014. – Т.14, Вип.4(48). – С. 201–204.
3. Kuznetsova T.Y., Solovyova N.V., Solovyov V.V. et al. Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl- and superoxide anion radicals // Ukr. Biochem. J. – 2017. – № 12. – P. 146–152.

Tatiana Kuznetsova¹, Natalia Solovieva², Anatolii Omel'chuk³, Veniamin Soloviev¹

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF MELATONIN AND GLUTATHIONE BASED ON COMPARATIVE ANALYSIS OF THE RESULTS OF QUANTUM-CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES

¹*Yu. Kondratyuk Poltava National Technical University, Pershotravnevyi Avenue, 24, 36011 Poltava, Ukraine*

²*Ukrainian Medical Dentistry Academy, 23 Shevchenko Str., 36024 Poltava, Ukraine*

³*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Akademika Palladina Avenue, 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine*

We have established the correlation between the changes in macroscopic parameters of the process of electrochemical reduction of reactive oxygen species in the presence of melatonin and glutathione (potential and limiting current of reduction waves) and quantum-chemical study results obtained at the nanolevel (redistribution of electron density, order of bonds between atoms, energetic characteristics) at the time of interaction between antioxidant molecules and free radicals, which not only enables substantiation of a positive effect of the use of antioxidants, but also establishing the potential importance of these substances as a medicinal product.

Key words: antioxidants, melatonin, hydroxyl-radical, glutathione

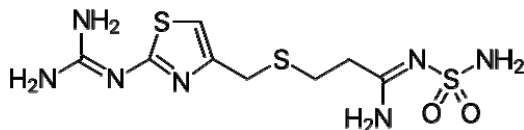
УДК 543.552:543.632.562

Оксана БОЙКО¹, Микола БЛАЖЕВСЬКИЙ², Лілія ДУБЕНЬСКА¹**ВИКОРИСТАННЯ РЕАГЕНТУ ОКСОНУ ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО
ВИЗНАЧЕННЯ ФАМОТИДИНУ**¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра аналітичної хімії,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна, e-mail: oksana7991boenko@gmail.com²Національний фармацевтичний університет, вул. Блюхера, 4, 61168 Харків, Україна

Аналіз лікарських засобів в аналітичній хімії є важливим напрямом, який активно розвивається. Метою цього дослідження було розроблення методики аналізу лікарських засобів на вміст у них діючої речовини фамотидину.

Методика ґрунтується на окисненні фамотидину до полярографічно активного продукту. Як реагент-окиснювач використовували комерційну потрійну сіль кислоти Каро – Оксон – $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (“extra pure”, ACROS ORGANICS). Активною речовиною є калій гідрогенпероксимоносульфат (KHSO_5 , КПМС). Вибір реагенту зумовлений його доступністю, задовільною розчинністю у воді, достатньою стійкістю під час застосування та зберігання. В лужному середовищі окисник перебуває у формі пероксимоносульфат-аніона (SO_5^{2-}). Підкисленням реакційної суміші процес окиснення зупиняють [1].

Фамотидин (ФМТ) – N-[аміноссульфоніл]-3-[[[2-[(діамінометил)аміно]-4-тіазоліл]метил]тіо]пропанідин – широко використовують для лікування загострення виразок шлунка та дванадцятипалої кишки. Фамотидин є потужним антагоністом гістаміну H_2 -рецепторів, який структурно відрізняється від попередників циметидину та ранітидину, що має гуанідинозаміщений тіазольний цикл, який блокує дію гістаміну на клітини шлунку та зменшує вироблення кислоти [2].

**Рис. 1.** Структурна формула фамотидину**Fig. 1.** Chemical structure of famotidine

Фамотидин є полярографічно не активний, однак окиснюється калій пероксид-моносульфатом, а продукт окиснення відновлюється на ртутному краплинному електроді. Залежно від умов окиснення спостерігаємо утворення двох піків: за $E = 0,6 - 0,8$ В (у кислому середовищі за кімнатної температури) і за $E = -1,4 - -1,5$ В (у лужному середовищі). Струм відновлення за $E = 0,6 - 0,8$ В сильно залежить від концентрації окисника і часу окиснення і мало залежить від концентрації фамотидину.

Якщо фамотидин окиснювати під час нагрівання, то одержуємо інший продукт, який відновлюється за $E = -1,4 - -1,5$ В (залежно від рН). Як середовище для окиснення досліджували аміачний, фосфатний і Бріттона-Робертса (універсальний) бу-

ферні розчини. Під час використання фосфатного буфера з рН 9 одержано дещо вищі струми відновлення дериватів фамотидину. Значення потенціалу і максимального струму відновлення залежить від рН: максимальне значення граничного струму спостерігали за рН 8. Для підкислення від рН 9,0 до 8,0 використовували фосфатну кислоту. Струм відновлення збільшується за нагрівання реакційної суміші в межах від 20 до 80 °С, а в межах 80-100 °С не змінюється. Для кількісного виходу продукту час окиснення повинен бути в межах 10-15 хв (досліджували від 2 хв до 1 год.). Розчини цього деривату є стійкі в часі. У межах від 2 до 50-кратного надлишку КПМС полярографічні характеристики відновлення деривату фамотидину не змінюються. Отже, для максимального виходу продукту треба за безпечити щонайменше 5-кратний надлишок КПМС. Проте, концентрація окисника у розчині не повинна перевищувати 10^{-4} М, оскільки через відновлення КПМС збільшується залишковий струм і дещо спотворюється фонові лінії полярограми. Струм відновлення деривату лінійно залежить від концентрації фамотидину в межах $2 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ М.

Розроблена методика успішно застосована для визначення фамотидину у таблетках «Фамотидин» (Корпорація «Артеріум»). Одержаний результат відповідає значенню, заявленому виробником. Переваги запропонованої методики — невелика вартість та швидкість аналізу.

1. *Dubenska L., Plotycya S., Blazheyevskiy M., Demel'ko V.* Comparison of oxidizing agent as reagents for polarographic determination of lidocaine // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* – 2017. – Vol. 58. – P. 231–238.
2. *Squella J. A., Rivera C., Lemus I., Nufiez-Vergara L. J.* Differential Pulse Voltammetric Determination of Famotidine // *Micropchim. Acta.* – 1990. – Vol. 100. – P. 343–348.

Oksana Boyko¹, Mykola Blazheyevskiy², Lilia Dubenska¹

USE OF THE OXON REAGENT FOR POLYAROGRAPHIC DETERMINATION OF PHAMOTIDINE

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: oksana7991bouko@gmail.com*

²*National Pharmaceutical University, Blucher Str., 4, 61168 Kharkiv, Ukraine*

In this work described use of Oxon reagent for polarographic determination of phamotidine. Famotidine itself is not polarographically active, but oxidizes potassium peroxymonosulphate, and the product of oxidation is restored to a mercury droplet electrode, with the formation of a peak at $E = -0.6 - -0.8$ V (at room temperature). If famotidine is oxidized during heating, then we get another product that is recovered at $E = -1.4$ V. The optimal pH of the oxidation is 9 (BR buffer). In an alkaline environment, the oxidizer is in the form of peroxymonosulphate anion (SO_5^{2-}). The linearity was noticed in concentration ranges of $2 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

The method was successfully applied to the determination of phamotidine in pharmaceutical tablets with result similar to value that declared by the producer.

Key words: phamotidine, polarography, oxidizer

УДК 543.55:546.171.5+544.478-03:549.271.1/678.746.52

***Ігор ЧЕРНЮХ, Денис КАЛІН¹, Орест ПЕРЕВІЗНИК¹, Христина МІДЯНКО¹,
Лілія Базиляк², Олександр РЕШЕТНЯК¹***

АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРАЗИНУ НА ОСНОВІ НАНОКОМПЗИТУ ПАЛАДІЙ-ПОЛІАНІЛІН

*¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: ihorcherniuh@gmail.com*

*²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглекімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3А, 79060 Львів, Україна*

Гідразин N_2H_4 є важливим реагентом для хімічної промисловості. Водночас це надзвичайно токсична речовина, яку відносять до першого класу небезпеки. Тому розробка експрес-методів детектування та визначення вмісту цієї речовини є актуальним завданням над розв'язком якого працюють численні наукові групи по всьому світу. Розрізняють три концентраційні діапазони визначення N_2H_4 , а саме вибухонебезпечний, токсичний та граничний рівні. Важливим є визначення концентрації гідразину у всіх діапазонах, проте більшість досліджень останніх років зосереджена на детектуванні N_2H_4 саме на граничному рівні. Найперспективнішим в цьому випадку є застосування електрохімічних сенсорів. Проте відразу постає питання щодо пошуку активного електрокаталізатора окиснення N_2H_4 . Порівняння електрокаталітичної активності благородних металів (Au, Pt, Pd) щодо цієї реакції показало, що найефективнішим є використання наночастинок (НЧ) паладію [1].

Для кращого розподілу наночастинок по поверхні електрода використовують їх наноккомпозити з різноманітними субстратами, що володіють розвиненою поверхнею, наприклад електропровідні полімери. Проте, вже сам поліанілін (ПАН) проявляє каталітичні властивості стосовно електроокиснення N_2H_4 [3], тому для композитів ПАН/Pd-НЧ можна очікувати виникнення синергетичного ефекту, що може суттєво підвищити чутливість гідразинових сенсорів на такій платформі. ПАН/Pd композитний електрокаталізатор одержаний пошаровою адсорбцією компонентів (ПАН та попередньо синтезованих Pd-НЧ) був успішно апробований авторами праці [4]. Проте найвища ефективність такого композиту можлива лише в тому випадку, коли металевий компонент знаходиться лише на поверхні полімерної плівки, тобто максимально контактуватиме з розчином досліджуваного аналізу.

Нами розроблено методику осадження на електропровідну підкладку ПАН/Pd композиту у якому полімерна плівка є декорована наночастинками металу з середнім розміром ~ 30 нм [5]. Тому метою роботи була апробація модифікованих таким композитом Pt-електродів (геометрична площа $0,25 \text{ cm}^2$) як платформ амперометричних сенсорів на гідразин. Електрокаталітичні властивості композиту та характеристики сконструйованих макетів сенсорів досліджували методами циклічної вольтамперометрії (межі сканування потенціалу $(-0,4) - (+0,9)$ В при швидкості розгортки 50 mV/s ; всі потенціали наведено стосовно насиченого $Ag / AgCl$ електроду порівняння) та хроноамперометрії в стандартній триелектродній чарунці з робочим об'ємом 25 cm^3 . Дослідження проводили для серії фосфатних буферних розчинів з рН від 6,7 до 9,3. Для порівняння також досліджували властивості сенсорів на суто поліаніліновій платформі.

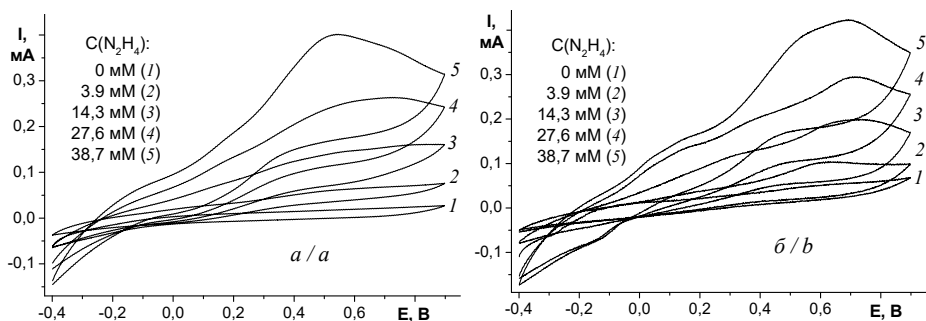


Рис. 1. ЦВА платинових електродів, модифікованих нанокompatом ПАН/Pd (а) та ПАН (б) в фосфатному буферному розчині (рН 8.2) в присутності гідразину ($C(N_2H_4) = 0,38,7$ мМ)

Fig. 1. CVA of Pt electrodes which were modified by PAn/Pd nanocomposite (a) and PAn (b) in the phosphate buffer solution (pH 8.2) in the presence of hydrazine ($C(N_2H_4)=0-38,7$ мМ)

Виявлено, що в дослідженому інтервалі рН окиснення гідразину на модифікованих як поліаніліном, так і композитом електродах відбувається двостадійно, свідченням чого є наявність двох хвиль окиснення в інтервалах потенціалів 0,0–0,4 В та 0,4–0,8 В. Збільшення рН та декорація ПАН паладієвими наночастинками призводить до зсуву потенціалів окиснення в катодну область, що свідчить про полегшення процесу окиснення гідразину в лужному середовищі та електрокаталітичну активність паладію щодо цього процесу (рис. 1). Проте недоліком використання кислого середовища є надто велика (~1 хв) тривалість відклику сенсора, тоді як в сильнолужному середовищі суттєво зменшується провідність ПАН-плівки. Тому було визнано, що оптимальним рН для роботи сенсора є 8,2. За таких умов час відклику сенсора за робочого потенціалу +0,6 В (який відповідає максимуму струму другої хвилі окиснення N_2H_4) зменшувався до 3–10 с (рис. 2, а, в), а межа виявлення гідразину становить ~10 мкМ. Лінійність залежності струму відклику сенсора від концентрації визначуваного аналіту спостерігається для двох інтервалів, а саме 0,01–8 мМ та 8–25 мМ (рис. 2, б, г). При цьому чутливість сенсора становить 40,8 та 6,07 мкА·см⁻²·мМ⁻¹, відповідно. Більше того, виявлено, що сенсор також може ефективно працювати за потенціалів, які відповідають першій хвилі окиснення гідразину. Зокрема при $E=+0,2$ В лінійний відклик простежується в концентраційному інтервалі 15–350 мкМ при чутливості 35,76 мкА·см⁻²·мМ⁻¹.

1. Baron R., Šljukić B., Salter C. et al. Development of an Electrochemical Sensor Nanoarray for Hydrazine Detection Using a Combinatorial Approach // *Electroanalysis*. – 2007. – Vol. 10. – P. 1062–1068.
2. Ameen S., Akhtar M., Shin H. Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on in situ electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2012. – Vol. 173. – P. 177–183.
3. Ivanov S., Lange U., Tsakova V., Mirsky V. Electrocatalytically Active Nanocomposite from Palladium Nanoparticles and Polyaniline: Oxidation of Hydrazine // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2010. – Vol. 150. – P. 271–278.
4. Семенюк Ю., Семенюк С., Салдан І. та ін. Електрохімічно одержаний поліанілін як відновлювальний агент під час синтезу паладій-поліанілінових нанокompatитів // *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2017. – Вип. 58, Ч. 2. – С. 431–441.

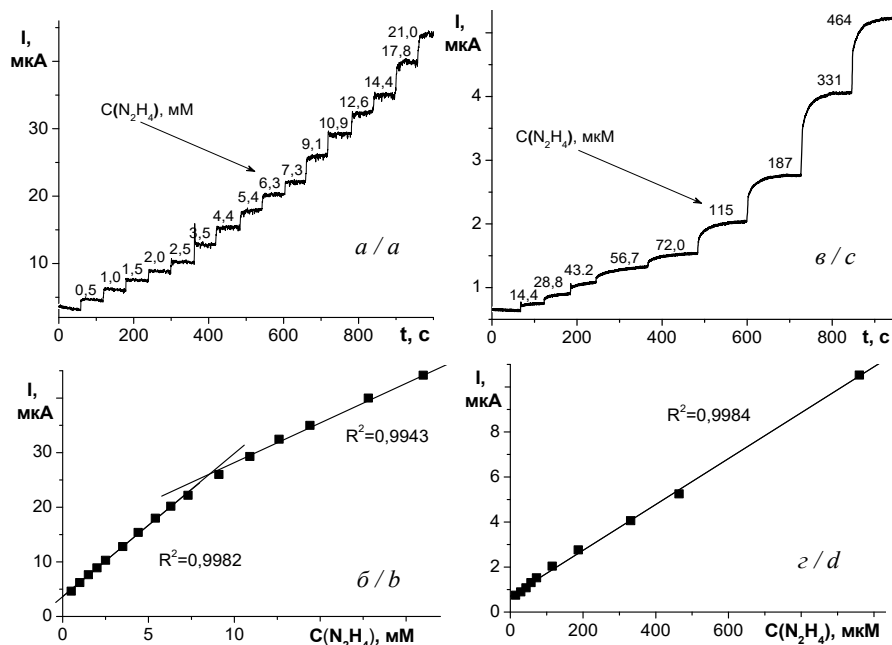


Рис. 2. Амперометричні відклики макету гідразинового сенсора на ПАН/Pd-платформі на додавання розчинів визначуваного субстрату (а, в) та отримані градувальні графіки для мілімолярного (б) та мікромолярного (г) діапазонів ($E = +0.6$ В, pH 8.2)

Fig. 2. Amperometric responses of the model of hydrazine sensor on the PAN/Pd platform to the introduction of the solutions of determined substrate (a, c) and the calibration graphs obtained for the millimolar (b) and micromolar (d) ranges ($E = +0.6$ V, pH 8.2)

*Ihor Cherniukh¹, Denys Kalin¹, Orest Pereviznyk¹, Khrystyna Midyanko¹,
Liliya Bazylyak², Oleksandr Reshetnyak¹*

AMPEROMETRIC SENSOR ON THE BASE OF PALLADIUM-POLYANILINE NANOCOMPOSITE FOR THE HYDRAZINE DETERMINATION

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: ihorcherniuh@gmail.com*

²*Department 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 platinum electrode modified by a thin polyaniline film which were decorated with palladium nanoparticles (~30 nm) was tested as an platform of the amperometric sensor for the hydrazine determination. It is shown that the optimal pH for the sensor is 8.2 (phosphate buffer solution). Under these conditions, the response times of the sensor for the working potential +0.6 V (which corresponds to the maximum current of the second wave of N_2H_4 oxidation) decreased from 1 min to 3–10 s. The linearity of the response current of sensor to the hydrazine concentration is observed for two intervals, exactly 0.01–8 mM and 8–25 mM. For these intervals the sensitivity of the sensor is 40.8 and 6.07 $\mu A \cdot cm^{-2} \cdot M^{-1}$, respectively. Moreover, it has been found that the sensor can also work efficiently for potentials that correspond to the first wave of hydrazine oxidation. In particular, the linear response at $E = +0.2$ observes in the 15–350 μM concentration range at a sensitivity of 35.76 $\mu A \cdot cm^{-2} \cdot M^{-1}$.

Key words: palladium nanoparticles, polyaniline, amperometric chemosensor, hydrazine

УДК 544.3.03+54.057:678.746.52+546.57/543.632.552

Марія ХОДИКІНА¹, Костянтин КАЗДОБІН¹, Анатолій БЕСПАЛЮК²**РОСЛИННА СИРОВИНА ЯК ОСНОВА ДЛЯ СТВОРЕННЯ СИСТЕМ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНЕРГІЇ**¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Палладіна 32/34, 03680 Київ, Україна, e-mail: masik2512@gmail.com²Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

Пошуки нових поновлюваних «зелених» джерел енергії зміщуються в область створення структур, що складаються з основи – носія та активного шару, які мають здатність до гетеропереходів, що надає можливість їх застосування в біо- і хемосенсоричі, фото- та хімічних джерелах струму. Органомінеральні гетероструктури вже стали інноваційною альтернативою для наступного покоління сенсифікованих сонячних елементів.

Об'єктом дослідження є неорганічні носії різної природи з шаруватою або гелевою структурою (бентоніт, модифікований фосфат-іонами бентоніт, пірогенний кремнезем, каолін) та ферментні препарати класу оксидоредуктаз (на прикладі витяжки з редьки чорної і капусти білокачанної). На базі гетероструктур типу неорганічний носій – нативний ферментний препарат – графен синтезовано електроди та досліджено їх електрохімічні властивості.

За даними атомно-абсорбційного аналізу встановлено наявність іонів металів перемінної валентності (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) у нативному та іммобілізованому ферментному препараті, здатні до редокс – переходів та утворення поверхневих комплексів з переносом заряду на поверхні неорганічного носія.

Таблиця 1. Вміст іонів металів в нативному та іммобілізованому на неорганічних носіях ферментному препараті на витяжці з капусти білокачанної

Table 1. The content of metal in native enzyme preparations and those immobilized on inorganic substrates on the cabbage extract

Система	Вміст іонів металів, %				
	$\text{Fe}^{3+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Cu}^{2+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}^{2+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Zn}^{2+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Mn}^{2+} \cdot 10^{-4}$
НФП	6,32	1,00	0,74	3,46	0,64
Бентоніт + НФП	31,50	0,55	0,74	3,40	0,64
Мод. Бент. + НФП	13,50	0,30	0,47	23,00	0,64
Каолін + НФП	12,50	0,55	0,74	3,47	0,48
Аеросил-300+НФП	17,40	0,16	0,12	0,99	0,06

Порівняльний аналіз показав, що вміст іонів металів у зразках суттєво відрізняється, що свідчить про відмінності у складі і будові каталітичних і адсорбційних центрів білкової молекули, які впливають на електрохімічні властивості створених гетероструктур (табл. 1, 2).

Таблиця 2. Вміст іонів металів в нативному та іммобілізованому на неорганічних носіях ферментному препараті на витяжці з редьки чорної

Table 2. The content of metal in native enzyme preparations and those immobilized on inorganic substrates on the black radish extract

Система	Вміст іонів металів, %			
	$\text{Fe}^{3+} \cdot 10^{-3}$	$\text{Cu}^{2+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}^{2+} \cdot 10^{-5}$	$\text{Zn}^{2+} \cdot 10^{-4}$
НФП	1,85	1,20	6,72	5,38
Бентоніт + НФП	2,55	0,32	6,50	4,62
Мод. Бентоніт + НФП	1,40	0,17	6,70	4,30
Каолін + НФП	0,77	0,12	5,01	2,90
Аеросил-300 + НФП	0,30	0,012	2,40	1,50

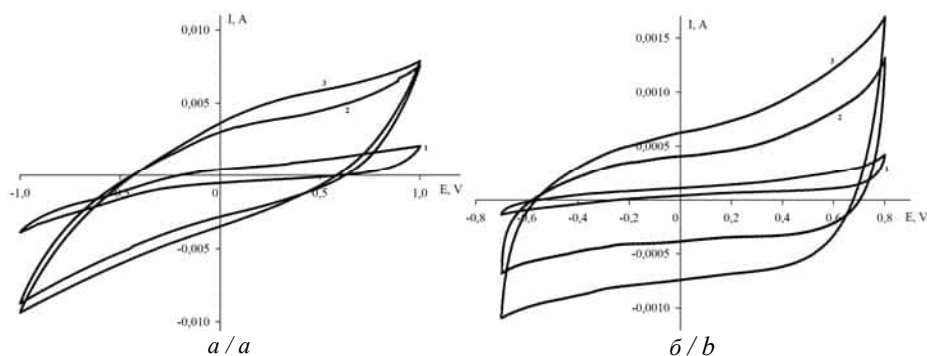


Рис. 1. ЦВА гетероструктур аеросил-300 – ферментний препарат, виділений з редьки чорної (а), капусти білокачанної (б) від швидкості розгортки потенціалу: 1 – 5 мВ/с, 2 – 50 мВ/с, 3 – 100 мВ/с. Електроліт - насичений розчин КСl, $S_{\text{el}} = 1.5 \text{ cm}^2$, наважка гетероструктури – 3 мг/см²

Fig. 1. CVA of heterostructures of enzyme preparation from black radish (a), cabbage (b) immobilized on aerosil-300 depending on potential sweep rate: 1 – 5 mV/s, 2 – 50 mV/s, 3 – 100 mV/s. Electrolyte is a saturated solution of KCl, $S_{\text{el}} = 1.5 \text{ cm}^2$, hitch of heterostructure – 3 mg/cm²

Даними циклічної вольтамперометрії встановлено, що гетероструктури на основі аеросил-300 – ферментний препарат у зразках, виділених з коренеплоду редьки чорної виявляють себе як суперконденсатор (рис. 1, а) [1]. Деяко нижчі значення показників сили струму та напруги отримані на витяжці з капусти білокачанної (рис. 1, б). На основі аналізу вольтамперометрії гетероструктур аеросил-300 – ферментний препарат показана можливість використання синтезованих гетероструктур як активних мас (твердого електроліту) для створення редокс-сенсорів і пристроїв для накопичення енергії.

На основі досліджень ЦВА гетероструктур при різній швидкості розгортки потенціалу ($\tau_2 - \tau_1$), значень різниці (ΔE) початкового і кінцевого потенціалів розгортки E_1 до E_2 , маси зразка (m), модуля певного струму (I) та даних СЕІ по початковій ємності розраховані питомі ємності (С) досліджених матеріалів (табл. 3).

Таблиця 3. Характеристики зарядової ємності гетероструктур**Table 3.** Characteristics of the charge capacity of heterostructures

Система	$C_{\text{поч}}, \text{Ф/Г}$	$C_{\text{сф}}, \text{Ф/Г}$
Бентоніт + НФП	0,00062	1,6
Мод. бентоніт+ НФП	0,00114	0,068
Каолін + НФП	0,00174	51,3
Аеросил-300 + НФП	0,00038	95,7

Ємність зразка розраховано по відомому співвідношенню):

$$C = \frac{I \cdot (\tau_2 - \tau_1)}{(E_1 - E_2) \cdot m}$$

Створена гібридна система гетероструктура - графен - струмознімач, і показана можливість формування суперконденсатора в системі графен - аеросил-300 – ферментний препарат. Виміряні величини ємності досягають 95 Ф/Г, що знаходиться на рівні кращих розробок останніх років в області накопичення енергії з біомаси.

Результати дослідження можна використовувати для створення дешевих і легко поновлюваних накопичувачів енергії – супер-ємностях, біосумісних джерелак струму.

1. *Khodykina M.O., Pershina K.D., Kazdubin K.A., et al.* Voltammetric responses of black radish enzyme preparation immobilized on kaolin and aerosil // Surf. Eng.& Appl. Electrochem., – 2017. – Vol. 53, No. 6. – P. 542–550.

Maria Khodykina, Kostyantyn Kazdubin, Anatolii Bepaliuk

PLANT MATERIAL AS A BASIS FOR CREATION OF ENERGY CONVERSION

¹*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS Ukraine,
Akademik Paladin Avenue, 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine, e-mail: masik2512@gmail.com*

²*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
Peremogy Avenue, 37, 03056 Kyiv, Ukraine*

Coming from the comparative analysis of physico-chemical properties of the synthesized heterostructures based on inorganic carrier - enzyme preparation of the black radish and cabbage the differences in the behavior of heterostructures on various media are revealed caused by differences in the mechanisms of binding of the enzyme preparation with the inorganic carrier. The possibility of formation of structures capable for charge storage in inorganic systems with aerosil-300, immobilized enzyme and graphene, allows to implement them in a redox transformations. Heterostructures based on kaolin and aerosil-300 could be promising materials in devices for energy conversion (supercapacitors) with capacities up to 95 F/g.

Key words: heterostructure, enzyme, immobilization, voltammetry, supercapacitor

УДК 544.6; 542.8

**Олена АКСІМЕНТЬЄВА¹, Оксана КОНОПЕЛЬНИК¹, Ігор ОЛЕНИЧ¹,
Дмитро ПОЛЬОВИЙ², Юлія ГОРБЕНКО¹, Анна МИХАЛЕЦЬ¹**

ФІЗИКО-ХІМІЯ ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ ЯВИЩ У СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ

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

²Тернопільський державний медичний університет імені Івана Горбачевського,
майдан Волі, 1, 46001 Тернопіль, Україна

В сучасних умовах спостерігається зростаючий інтерес до отримання недорогих оптичних елементів з багатократним відбиванням або пропусканням світла, придатних до використання у гнучких кольорових дисплеях, цифрових пристроях пам'яті, здатних до запису-стирання інформації, в розумних ("smart") вікнах, дзеркалах, кольорових сенсорах та ін. [1-3]. Для таких застосувань поряд з неорганічними матеріалами ідеально підходять електрохромні плівки спряжених полімерів, здатні змінювати колір під дією електричного поля.

Фізико-хімічна природа електрохромізму як оптичного явища, його підпорядкованість певним фізичним та математичним моделям дають змогу виробити як фундаментальні, теоретичні, так і технологічні підходи до створення і функціонування цих новітніх матеріалів у різних сферах науки і техніки. Сутність явища електрохромізму пов'язана з оборотними змінами електронної структури, які відбуваються в умовах окиснення/відновлення електроактивної речовини. В результаті модифікації електронних властивостей спряженого полімеру під дією потенціалу змінюється ширина забороненої зони, відповідно - положення та інтенсивність смуг поглинання (рис. 1, а), що корелює зі зміною кольору.

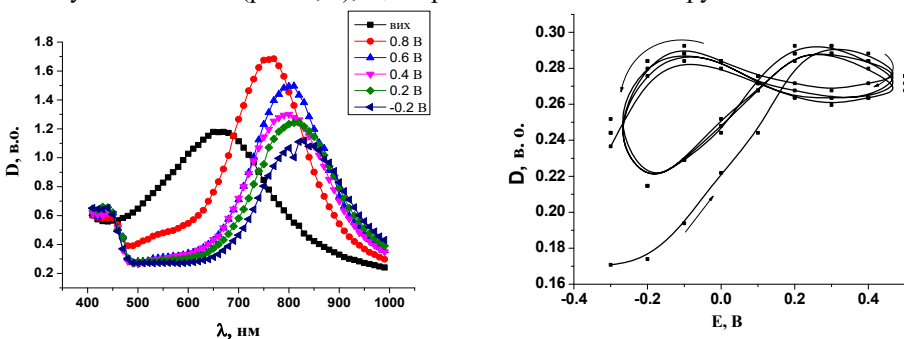


Рис. 1. (а) Оптичні спектри плівок поліортоанілідину, легованих $K_3Fe(CN)_6$, при різних потенціалах. (б) Зміна оптичної густини плівки поліортоанілідину на довжині хвилі 750 нм при $v = 20$ мВ/с. Показано 5 циклів розгортки. Плівки електроосажені на SnO_2 -електроди

Fig. 1. (а) The optical spectra of polyorthoaniline films doped with $K_3Fe(CN)_6$ at different potentials. (b) Change in the optical density of a film of polyorthoaniline at a wavelength of 750 nm at $v = 20$ mV/s. 5 scan cycles are shown. Films were electrodeposited on SnO_2 electrodes

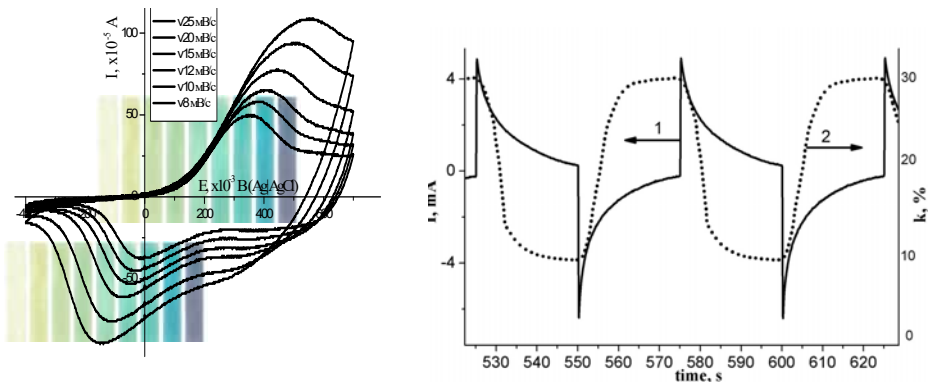


Рис. 2. (а) ЦВА плівки ПАНІ на поверхні ІТО у $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ при різних швидкостях розгортки. (б) Часові залежності відклику струму (1) та коефіцієнта оптичного відбиття (2) для шару TiO_2 -ПАНІ при зміні імпульсу потенціалу електроду від 0 V до $0,35 \text{ V}$

Fig. 2. (a) CVA of PANI film on ITO surface in $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ at different sweep rates. (b) Temporal dependences of current response (1) and optical reflection coefficient (2) for TiO_2 -PANI layer under pulse variation of electrode potential from 0 V to $0,35 \text{ V}$

При циклічній розгортці потенціалу в діапазоні E від $-0,5$ до $+0,5 \text{ V}$ (рис. 1, б) спостерігається забарвлення-знебарвлення полімерного шару, якому відповідають криві зміни оптичної густини (D) на постійній довжині хвилі ($\lambda = 750 \text{ nm}$). Залежно від швидкості розгортки крива зміни оптичної густини з потенціалом може мати форму вісімки, еліпса або петлі, їхнє математичне моделювання може бути використане в керуванні і проектуванні електрохромних пристроїв. Для вивчення оптичних властивостей спряжених полімерів використовують спектroeлектрохімічні, кінетичні і динамічні методи дослідження [2-4].

Циклічна зміна потенціалу поліанілінового (ПАНІ) шару (рис. 2, а) супроводжується оборотними змінами кольорів від жовтого до зеленого, синього і чорного. Іммобілізація електрохромних речовин в нанопорах TiO_2 спричиняє суттєве зростання контрастності композитного шару за рахунок збільшення електрохромної здатності полімеру, інкорпорованого в напівпровідник. Імпульс струму спричиняє відповідну зміну коефіцієнта відбивання (k) гібридного шару, (рис.2, б), при цьому суттєво підвищується стабільність оптичних характеристик такого матеріалу [3].

Ефект зміни інтенсивності світлопропускання плівок спряжених поліаміноаренів під дією зовнішнього електричного поля використаний для управління спектром фотолюмінесценції нанопоруватого кремнію [4]. На підставі дослідження оптико-люмінесцентних властивостей гібридних структур поруватий кремній-поліанілін під дією прикладеного потенціалу показано, що плівки поліаніліну, нанесені на поверхню поруватого кремнію, можуть служити оптичним фільтром фотолюмінесцентного випромінювання пористого кремнію з електрично керованою смугою пропускання.

Встановлені закономірності фізико-хімічних процесів синтезу та формування тонких плівок поліаніліну і його похідних, а також полі-3,4-етилен-діокситіофену і гібридних структур [2, 5] на поверхні металічних і прозорих напівпровідникових

електродів мають фундаментальний характер, оскільки їхній перебіг визначається електронною та молекулярною структурою як вихідних мономерних сполук, так і продуктів полімеризації, підпорядковується основним законам електрохімічної кінетики, органічного електросинтезу, оптики і електрооптики органічних напівпровідників та наносистем на їх основі.

Галузь електрохромізму швидко розвивається як у напрямку розробки нових електрохромних систем, так і новітніх комерційних застосувань – «розумні» вікна, дзеркала, пристрої пам'яті, гнучкі екрани та ін. Оптичні пристрої на основі спряжених поліаміноаренів є м'якими для людського ока, не дають шкідливого електромагнітного або іонізуючого випромінювання і тому можуть застосовуватись для створення дружніх з оточуючим середовищем невивпромінюючих дисплеїв та інших засобів відображення інформації [1, 2].

1. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. – VCH, 2008. . – 239 p. – ISBN: 978-3-527-61536-0.
2. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Poliovyi D. O. Electrooptic phenomena in conjugated polymeric systems based on polyaniline and its derivatives / Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov (Eds). – Toronto: Apple Academic Press, 2017. – P. 91–150.
3. Aksimentyeva O. I., Poliovyi D. O., Fechan A. V., Yevchuk O. M. Nanostructured Electrochromic Layers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – Vol. 497. – P. 362–369.
4. Olenych I. B., Aksimentyeva O. I., Monastyrskii L. S., Pavlyk M. R. Electrochromic effect in photoluminescent porous silicon – polyaniline hybrid structures // *J. Appl. Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 79, Is. 3. – P. 495–498.
5. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Poliovyi D. O. Electrosynthesis of Electrochromic Poly-3,4-ethylenedioxythiophene – Polyaniline Hybrid Layers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 536. – P. 392–397.

*Olena Aksimentyeva¹, Oksana Konopelnyk¹, Ihor Olenych¹, Dmytro Poliovyi²,
Yulia Horbenko¹, Anna Mykhalec¹*

PHYSICO-CHEMISTRY OF ELECTRO-OPTICAL PHENOMENA IN CONJUGATED POLYMER SYSTEMS

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: aksimen@ukr.net*

²*Ivan Horbachevsky Ternopil State Medicine University, Volia Sq., 1, 46001 Ternopil, Ukraine*

On the ground of electrochemical, optical, spectroelectrochemical studies, the basic patterns of formation and electrochromic properties of polyaminoarene films on transparent semiconductor surfaces were studied, and the interconnection of electrochemical and electrooptical characteristics with the structure of polymers was determined. The ways of increasing the characteristics of electrooptical devices based on conjugate polymer systems are proposed.

Key words: electrochromic effect, conjugated polymers, electrooptical behavior

УДК 053.082.75

**Юрій СОЛОНІН, Оксана ГАЛІЙ, Катерина ГРАЙВОРОНСЬКА,
Світлана ПЕТРОВСЬКА**

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СТАНУ ПОВЕРХНІ ВИТРИМАНОГО НА ПОВІТРІ СПЛАВУ $Zr-Mn-Cr-Ni-Al$ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, Київ 03680, Україна, e-mail: o.galiy87@gmail.com*

У даній роботі методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) визначали кінетику гідрування і електрохімічну стабільність електродів, спресованих з порошку сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ без витримки та витриманого на повітрі на протязі 3 і 15 діб. Електроди пресували без домішок каталізатору з добавками 5% політетрафторетилену, кількість сплаву - 0.1 г, заряджали струмом 50 мА на протязі 1,5 год і розряджали струмом 5 мА.

Активність електродів в катодній області в залежності від часу витримки порошку сплаву на повітрі представлені на рис. 1 у вигляді набору кривих, відповідних 1 і 4 циклам потенціодинамічного циклування і прямого/зворотного ходу в четвертому циклі - на рис. 2. Згідно отриманих результатів при циклуванні спостерігається досягнення електродами певного стабільного стану*, швидше і у більшій мірі якого досягають електроди, спресовані з витриманого на повітрі порошку сплаву. Наприклад, зміна величини катодного струму електроду, спресованого з свіжоприготованого порошку сплаву (вихідний електрод) в четвертому циклі відносно третього циклу прямого ходу циклування в 9-10 разів більша, ніж відповідні струми електроду, спресованого з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 3 діб. Електрод, який досягає найбільшої електрохімічної стабільності в ході циклування має підвищену циклічну стійкість (крива 2, рис. 3). Після 500 циклів заряду - розряду втрати ємності даним електродом складають 25%, а вихідним електродом (0 діб витримки) після 250 циклів - 56%.

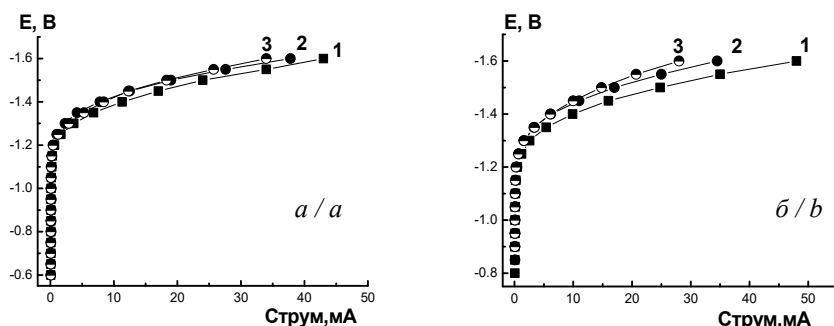


Рис. 1. Катодні криві електродів, спресованих з свіжоприготованого (а) і витриманого на повітрі (б) порошку сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$, діб: 2 – 3, 3 – 15; а – 1 цикл, б – 4 цикл

Fig. 1. Cathodic curves of electrodes, compressed from as-prepared (a) and air-exposed (b) powder of $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ alloy, days: 2 – 3, 3 – 15; a – 1 cycle, b – 4 cycle

*Під електрохімічною стабільністю електроду мається на увазі співпадіння катодних струмів при певному значенні потенціалу в ході прямого/зворотного циклування і від циклу до циклу.

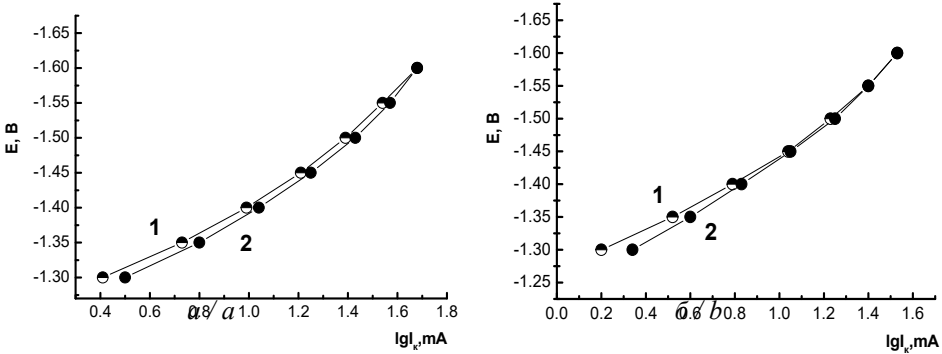


Рис. 2. Катодні криві четвертого циклу потенціодинамічного циклування електродів, спресованих з свіжоприготованого (а) і витриманого на повітрі на протязі 3 днів порошку сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ (б); 1-прямий хід, 2- зворотний хід

Fig. 2. Cathodic curves of the fourth cycle of potentiodynamic cycling of electrodes compressed from as-prepared (a) and air-exposed for 3 days powder of $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ alloy (b); 1- direct stroke, 2- reverse stroke

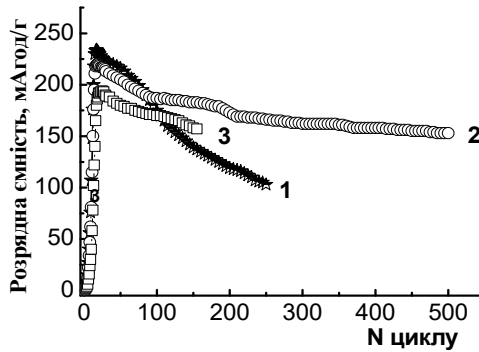


Рис.3. Залежності питомої розрядної ємності електродів, спресованих з свіжоприготованого (1) і витриманого на повітрі на протязі 3(2) і 15 (3) днів порошку сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ від кількості циклів заряду – розряду

Fig. 3 Dependences of the specific discharge capacity of the electrodes compressed from as-prepared (1) and air-exposed during 3 (2) and 15 (3) days powder of $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ alloy on the number of charge–discharge cycles

Згідно досліджень хімічного стану поверхні витриманого на повітрі цирконієвого сплаву $ZrMnCrNiMe$ ($Me - V, Al$) методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) і Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) в результаті окиснювальної сегрегації на поверхні сплаву спостерігається перерозподіл елементів із

значним збільшенням концентрації нікелю і утворенням тонкого оксидного шару (перехід $M^0 \rightarrow M^{2+}$ ($M = Cr, Ni, Mn$)) і, на підставі ОЕС, формуванням плівки оксиду хрому [1, 2]. Як відомо, легування хромом проводять з метою створення проникних для водню стійких оксидних плівок. Тому електрод, спресований з уже частково окисленого порошку і сформованою плівкою оксиду хрому, при заряді-розряді виявляється більш стійким до подальшого окислення в електроліті і при гідруванні – дегідруванні досягає більшої електрохімічної стабільності, що зменшує диспергування, окислення і покращує його циклічну стійкість.

1. Yu.M. Solonin, O.Z.Galiy, K.O.Graivoronskaya, O.Y. Khyzhun. Effect of Oxidation on the State of the Surface and the Electrode Capacitance of Zr–Mn–Ni–Cr–V Alloy // J. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 53 (2). – P. 151–157.
2. Швець В.А., Галій О.З., Лавренко В. А, Солонин Ю.М., Руденко Ю.А. Коррозионно-электрохимическое поведение гидридообразующего сплава системы Zr–Mn–Ni–Cr–Al в зависимости от состава и времени окисления поверхности на воздухе // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 2. – С. 410-414.

Yurii Solonin¹, Oksana Galiy¹, Kateryna Graivoronska¹, Svitlana Petrovska¹

**EFFECT OF CHEMICAL STATE OF SURFACE OF Zr-Mn-Cr-Ni-Al ALLOY
EXPLOSED IN AIR ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

*¹Frantsevich Institute for Problems of Material Sciences, NAS Ukraine
3, Krzhizhanovsky Str., 03680 Kyiv, Ukraine*

According to the research carried out by the method of cyclic voltamperometry, an electrode compressed from air-exposed Zr-Mn-Cr-Ni-Al alloy powder during hydrogenation - dehydrogenation is faster and in greater degree reaches a definite stable state compared with the electrode pressed from the as-prepared powder. As a result electrode compressed from air-exposed Zr-Mn-Cr-Ni-Al alloy powder shows an increased cyclic stability. The reason for greater electrochemical stability and, as a consequence, increased cyclic stability of this electrode is the partial oxidation of the surface and the formation of a chromium oxide film during exposure of the alloy powder in the air.

Key words: Zr-alloy, hydrogenation, exposition in air

УДК 544.3, 544.6, 544.344.01

Mykola MOROZ¹, Fiseha TESFAYE¹, Pavlo DEMCHENKO², Myroslava PROKHORENKO³, Daniel LINDBERG¹, Oleksandr RESHETNYAK⁴, Leena HUPA¹

**DETERMINATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE
Ag₇SnSe₅I SUPERIONIC PHASE BY THE SOLID-STATE
ELECTROCHEMICAL CELL METHOD**

¹*Åbo Akademi University,
Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Laboratory of Inorganic Chemistry,
Pöyskäntie 8, FI-20500 Turku, Finland
e-mail: mykola.moroz@abo.fi*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Department of Inorganic Chemistry, Kyryla and Mefodiya 6, UA-79005 Lviv, Ukraine*

³*Lviv Polytechnic National University,
Department of Cartography and Geospatial Modeling, S. Bandery 12, UA-79013 Lviv, Ukraine*

⁴*Ivan Franko National University of Lviv,
Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla and Mefodiya 6, UA-79005 Lviv, Ukraine*

Thermodynamic databases consisting of accurately studied phase equilibria and thermochemical data for silver-containing semiconductor compounds are the useful tools towards improvements in technology of synthesis the superionic materials. A possibility of attaining the peculiarly high ionic conductivity in a solid state is the characteristic feature of the superionic conductors.

The general formula of argyrodite family compounds is $A_{(12-n-z)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-z}^{2-} Y_z$ (A : Cu, Ag, Cd, Hg; B : Ga, Si, Ge, Sn, P, As; X : S, Se, Te; Y : Cl, Br, Y; $0 \leq z \leq 1$). Some compounds are characterized by polymorphism. The high-temperature modifications of compounds are crystallized in the space group $F\bar{4}3m$ and possess a high ionic (Ag^+) conductivity due to lattice defects. The low-temperature modifications of compounds have ordered structures. Silver-containing three-element phases ($z=0$) are characterized by mixed ionic-electronic conductivity. The purely ionic conductivity is inherent to four-element chalcogenides compounds $\text{Ag}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_5\text{Y}$ and $\text{Ag}_6\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4\text{Y}_2$ (B^{IV} : Si, Ge, Sn). These compounds belong to class of superionic materials [1].

In this work we present the phase equilibria in the Ag–Sn–Se–I system and thermodynamic properties of the $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ compound.

The samples were synthesized from high-purity elements (99.999 wt% Ag, 99.999 wt % Sn, 99.99 wt % Se, and 99.999 wt % I). Well-mixed blends of calculated quantities of the elements and SnSe compound were placed into quartz ampoules and evacuated to the residual pressure ≤ 1 Pa. Solid-phase synthesis of the $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ compound was performed at 680 K for 20 days. The phase compositions of the synthesized samples were characterized by differential thermal analysis and powder X-ray diffraction (STOE STADI P diffractometer, transmission mode, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation, a bent Ge (111) monochromator, $2\theta/\omega$ scan mode) techniques.

Potential-forming process was performed by applying the following electrochemical cell (ECC): $(-)|\text{C}|\text{Ag}|\text{glass Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}|\text{D}|\text{C}|(+)$, where C is graphite, glass $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ is

purely Ag^+ ions conducting electrolyte, D is composition from four-element phase region. Powdered cell components were pressed ($P = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ Pa}$) through the holes of 2 mm diameter arranged in the fluoroplast matrix up to the density $\rho = (0.93 \pm 0.02) \rho_0$, where ρ_0 is the experimentally determined density of cast alloys [2]. The EMF values of the ECC were measured using the voltmeter U7-9 electrometric amplifier which has an input impedance of $>10^{12} \Omega$.

The phase equilibria of the Ag–Sn–Se–I system in the Ag_2Se – SnSe – SnSe_2 – AgI part that includes the $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ compound is shown in Fig. 1. According to obtained data, in the phase region $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ – SnSe – AgSnSe_2 – AgI the quasi-ternary system is existed. Compounds of this system $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$, SnSe , AgSnSe_2 , and AgI taken in molar ratio of 4:1:1:3 were used to prepare the positive electrode of ECC.

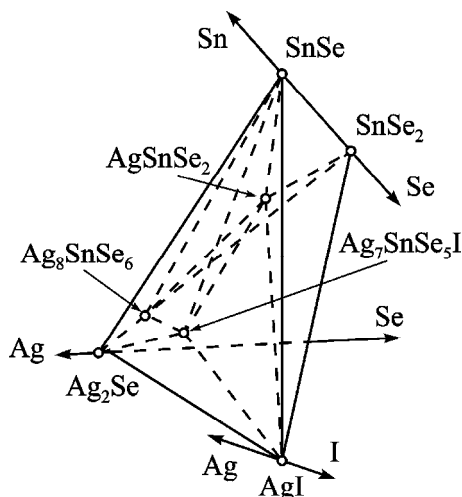


Fig. 1. The phase equilibria of the Ag–Sn–Se–I system in the vicinity of the $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ compound

Рис. 1. Фазові рівноваги системи Ag–Sn–Se–I в околі сполуки $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$

The chemical reaction in the right electrodes of ECC can be expressed by reaction:



The EMF data for the reaction (1) are presented in the form of a linear dependence of the EMF (mV) on temperature (K):

$$E = (168.1 \pm 1.1) + (324.0 \pm 2.1) \cdot 10^{-3} \cdot T; \quad T = (500\text{--}540) \text{ K}, \quad (2)$$

The Gibbs energy, entropy and enthalpy of the reaction (1) can be calculated from the EMF values of ECCs using the fundamental thermodynamic equations:

$$\Delta_r G = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta_r S = zF(dE/dT), \quad (4)$$

$$\Delta_r H = -zF[E - T(dE/dT)], \quad (5)$$

where $z = 2$ is the number of electrons involved in the reaction (1), F is Faraday constant, and E is the EMF produced by the ECC.

According to reaction (1), the Gibbs energy of formation and entropy of the quaternary compound are related to the Gibbs energy and entropy of this reactions the following equations:

$$\Delta_f G(\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}) = \Delta_f G(1) - 3\Delta_f G(\text{SnSe}) + 4\Delta_f G(\text{AgSnSe}_2) + \Delta_f G(\text{AgI}); \quad (6)$$

$$S(\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}) = \Delta_f S(1) - 3S(\text{SnSe}) + 2S(\text{Ag}) + 4S(\text{AgSnSe}_2) + S(\text{AgI}). \quad (7)$$

By solving Eqs. (3)–(7) and data of the pure components reported in [3, 4], the Gibbs energy of formation and entropy of the $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ phase are found to be (440 ± 5) kJ mol⁻¹ and (643 ± 9) J mol⁻¹ K⁻¹, respectively. The standard thermodynamic functions of the phase determined in this work supplement data for the complete thermodynamic modeling of the T - x diagrams of the Ag–Sn–Se–I system.

1. West A. R. Solid State Chemistry and its Applications. – John Wiley & Son, 2014. – 680 p.
2. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al. Determination of the thermodynamic properties of the $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ phases in the Ag–Cd–Sn–S system by the solid-state electrochemical cell method // J. Chem. Thermodyn. – 2018. – Vol. 118. – P. 255–262.
3. Barin I. Thermochemical data of pure substance. – VCH Weinheim, 1998. – 1885 p.
4. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides / Electromotive Force and Measurement in Several Systems / S. Kara (Ed.). – InTech, 2011. – P. 57–78.

Микола Мороз¹, Фісеха Тесфайе¹, Павло Демченко², Мирослава Прохоренко³, Данієл Ліндберг¹,
Олександр Решетняк⁴, Леена Гупа¹

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУПЕРІОННОЇ ФАЗИ $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ МЕТОДОМ ТВЕРДОТІЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ

¹Університет Або Академія, лабораторія неорганічної хімії, вул. Пііспанкату 8, 20500 Турку, Фінляндія, e-mail: mykola.moroz@abo.fi

²Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра неорганічної хімії, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

³Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра картографії та геопросторового моделювання, вул. Степана Бандери 12, 79013 Львів, Україна

⁴Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

Методами X-променевого фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фазоутворення системи Ag–Sn–Se–I в околі сполуки $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$. Вперше встановлено існування квазітетрарної системи $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ – SnSe – AgSnSe_2 – AgI . На основі експериментальних даних записано рівняння потенціалформулою хімічної реакції, яка була реалізована в електрохімічній комірці (–)|C|Ag|скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ |D|C(+)|C – інертні (графітові) електроди; D – сплав з чотирифазної області; скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ – мембрана з суто іонною Ag^+ провідністю). Лінійна ділянка залежності ЕРС комірки від температури ($T=500$ – 540 К) використана для розрахунку стандартних термодинамічних функцій суперіонної фази $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$. Отримані значення термодинамічних функцій чотириелементної фази можуть бути використані для моделювання T - x діаграм стану системи Ag–Sn–Se–I в недосліджених ділянках концентраційного простору.

Ключові слова: фазові рівноваги, термодинамічні функції, енергія Гіббса, метод ЕРС

УДК 544.653.2

Тетяна ЛУК'ЯНЕНКО, Олександр ВЕЛІЧЕНКО**КРИСТАЛІЗАЦІЯ ПЛЮМБУМ ДІОКСИДУ***ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", кафедра фізичної хімії,
пр. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна, e-mail: tluk@ukr.net*

Електроосадження плюмбум(IV) оксиду – це складний багатостадійний процес, закономірності перебігання якого залежать від складу електроліту осадження і гідродинамічних умов електролізу. Оскільки умови осадження впливають на фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність діоксидносвинцевих каталізаторів, то для керованого впливу на структурні властивості матеріалу (фазовий склад, текстура, морфологія), необхідно визначити загальні закономірності процесу кристалізації PbO_2 .

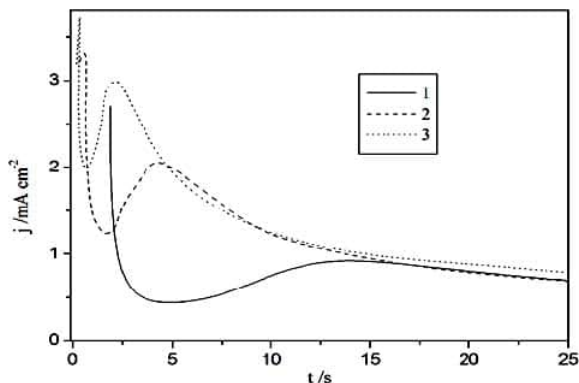


Рис. 1. Хроноамперограми процесу електроосадження PbO_2 з електроліту $0,01\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при різних потенціалах осадження, мВ: 1 – 1550; 2 – 1600; 3 – 1620

Fig. 1. Current transients for PbO_2 deposition from $0.01\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ solution at different deposition potentials, mV: 1 – 1550; 2 – 1600; 3 – 1620

Для дослідження початкових стадій процесу нуклеації PbO_2 з метансульфонатних електролітів на платиновому дисковому електроді були отримані хроноамперограми (рис. 1). Хроноамперограми можуть бути умовно розділені на кілька характерних ділянок: стрибок струму в початковий період поляризації електрода, що відповідає зарядженню подвійного електричного шару; індукційний період, відповідний до часу, необхідного для початку фазоутворення; максимум струму, обумовлений зменшенням концентрації електроактивних часточок у при електродному просторі і наступне досягнення квазістаціонарного значення струму. Характер хроноамперограм визначається потенціалом електрода. При низьких поляризаціях ($E=1,55\text{ V}$) спостерігається максимальний індукційний період з подаль-

шим розтягнутим максимумом струму. Збільшення анодної поляризації приводить до істотного зменшення індукційного періоду і зростання максимуму струму. Подібний характер хроноамперограм свідчить про наявність ускладнень на початкових стадіях фазоутворення та вказує на те, що процес кристалізації контролюється кінетичною стадією.

При електроосажденні покриттів кінетичні закономірності процесу кристалізації і характер утвореної кристалічної структури оксиду залежать від швидкості нуклеації, тобто швидкості утворення кристалічних зародків, лінійної швидкості кристалізації та їх співвідношення. Нуклеація PbO_2 відбувається за прогресивним механізмом як в метансульфонатних, так і в нітратних електролітах. Переважаючою геометричною формою кристалів, що утворюються, при 2Д нуклеації у випадку електролітів на основі нітратної кислоти є конусоподібна форма, а у випадку електролітів на основі метансульфонової кислоти кристали формуються у вигляді геометричної форми циліндрів.

Процес формування покриття плюмбум(IV) оксиду починається з утворення кристалів α -фази. Через певний проміжок часу можливе формування кристалів і β -фази. При цьому необхідно відзначити, що α - і β -фази можуть формуватися одночасно. Перевага в зростанні однієї або іншої фази визначається співвідношенням між кінетичними константами зростання кристалів α - і β -фази. При цьому закономірності нуклеації задовільно описуються кінетичною моделлю Абьєна [1–2] (рис. 2):

$$(j-j_1)^{1/2} = [(zFK_\alpha)^2(t-t_\alpha)^2 + zFK_\beta((t-t_\beta)^2)]^{1/2}, \quad (1)$$

де K_α і K_β – умовні константи швидкості, що визначають кінетичні закономірності зростання кристалів відповідної фази у напрямку перпендикулярному до поверхні електрода і розподіл вертикально по поверхні; t_α і t_β – час, що відповідає початку формування α -фази і β -фази відповідно.

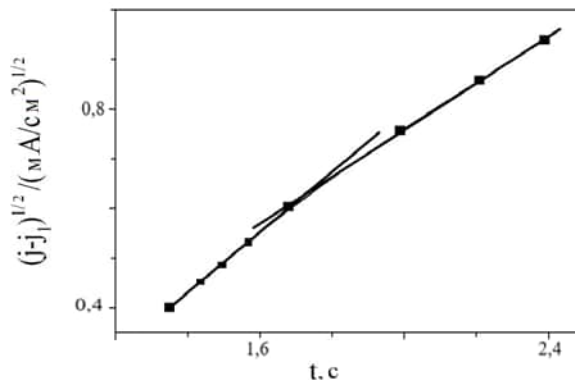


Рис. 2. Залежність $(j-j_1)^{1/2}$ від часу для прогресуючого зростання плюмбум(IV) оксиду з електроліту $0,01 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при $1,62 \text{ V}$

Fig. 2. Dependence $(j-j_1)^{1/2}$ from time for the progressive growth of dioxide of lead from electrolyte of $0,01 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ at $1,62 \text{ V}$

Таблиця 1. Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду**Table 1.** Parameters of initial stages of crystallization of dioxide of lead

Електроліт осадження	K_{α} , моль·м ⁻² ·с ⁻⁴	K_{β} , моль·м ⁻² ·с ⁻⁴
0,1 М Pb(NO ₃) ₂ +1 М HNO ₃	$4,34 \cdot 10^{-5}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$7,44 \cdot 10^{-7}$

Необхідно зазначити, що для нітратного електроліту константи нуклеації α і β -фаз PbO₂ відрізняються незначно, а у випадку метансульфонатного електроліту спостерігається перевага у формуванні α -фази PbO₂ (табл. 1):

Відмінності в закономірностях формування двомірних зародків плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатного електроліту порівняно з нітратними, імовірно, можуть бути пояснені утворенням комплексних сполук плюмбуму з метансульфоновною кислотою. Так у випадку метансульфонатного електроліту з об'єму розчину на поверхні зростаючого оксиду можуть адсорбуватися частки типу Pb(CH₃SO₃)₂, Pb(CH₃SO₃)⁺ або Pb(CH₃SO₃)₃⁻.

Зміна кінетичних параметрів 2Д нуклеації плюмбум(IV) оксиду ймовірно вплине на 3Д кристалізацію осаду, і, як наслідок, на фазовий склад покриттів. Характер і кінетичні параметри 2Д нуклеації кристалів плюмбум діоксиду дозволяють прогнозувати фазовий склад покриттів.

1. *Abyaneh, M. Y., Saez V., Gonzalez-Garcia J. et al.* Electrocrystallization of lead dioxide: Analysis of the early stages of nucleation and growth // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 3572–3579.
2. *Abyaneh, M. Y.* Electrocrystallization: Modeling and Its Application // *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann.* – 2014. – P. 49–65.

Tatiana Luk'yanenko, Oleksandr Velichenko

LEAD DIOXIDE CRYSTALLIZATION

¹ *Ukrainian State University of Chemical Technology, Department of Physical Chemistry, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: tluk@ukr.net*

During the electrodeposition of lead dioxide the simultaneous formation of two phases (α - and β -phase) may occur. Film electrodeposition begins with the formation of α -phase, and only then the formation of β -phase or two-phase deposition simultaneously begins. The nucleation of PbO₂ occurs through the progressive mechanism both in methanesulfonate and nitrate electrolytes. However, the preferred form of crystals at 2D nucleation in the case of methanesulfonate electrolyte is the cylinder, and in the nitrate electrolyte the crystal formation occurs in the form of cones. Rate constants of nucleation of α and β -phases of PbO₂ in the nitrate electrolyte differ slightly, and in the case of methanesulfonate electrolyte there is a predominance of α -phase forming. An increase of methanesulfonate ions in the deposition electrolyte changes the ratio between α - and β -phase crystallization constants. The character and kinetic parameters of 2D nucleation of lead dioxide crystals allow one to prognoses the phase composition of coatings.

Keywords: lead dioxide, methanesulfonate/ nitrate electrolyte, nucleation and growth, crystal shape, progressive growth

УДК 544.6

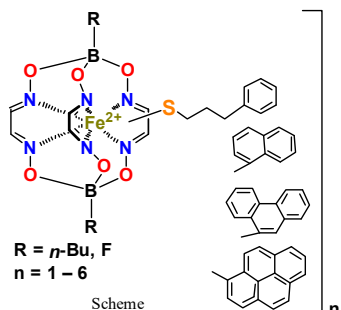
***Nina CHORNENKA¹, Yan VOLOSHIN², Valery KALINICHENKO³, Irina BELAYA²,
Margarita BUGAENKO², Alexey LOKTEV², Alexey DEDOV²***

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE IRON(II)
CLATHROCHELATES WITH TERMINAL (POLY)AROMATIC GROUP(S)**

¹ Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, 03142, pr. Palladina, 32/34,
Kyiv, Ukraine e-mail: nina.v.chornenka@gmail.com

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University),
119991 Moscow, Russia

³ Semenov Institute of Chemical Physics, 119991 Moscow, Russia



The detailed cyclic voltammetry (CV) study of the iron(II) clathrochelates with one, two or six terminal (poly)aromatic group(s) (Scheme, [1]) in a wide range of scan rate of the potential using glassy carbon (GC) and Pt working electrodes was performed. Their CVs contain the single one-electron quasireversible Fe^{2+/+} reduction wave in the cathodic potential range and one or two oxidation waves in the anodic range, assigned to a metal-centered Fe^{2+/3+} process and to oxidation of their polyaromatic terminal group(s). The potentials of both the reduction Fe^{2+/+} and oxidation Fe^{2+/3+} processes are

shifted in the cathodic range as compared with their halogenoclathrochelate precursors and the values of shifts are substantially affected by a material of the working electrode; the electrochemical characteristics of the metal-centered waves suggest their diffusion-controlled character.

Plots of the current peaks *versus* $v^{1/2}$ for the second anodic waves suggest a more complex diffusion–kinetic controlled character of these oxidations; for the dipyrrenyl-terminated cage complex (Scheme), the plots of the peak potentials *versus* $\ln v$ allowed to obtain the corresponding average values of the apparent charge transfer coefficient α for both these electrodes. These values are evidenced a very slow rate and irreversible character of this redox process.

For the cathodic wave in CVs of the clathrochelate FeBd₂((Naph(CH₂)₃S)GmH)(BF)₂ (R=F, n=1; Fig.1, a and b) on both the electrodes, the plots of its current peak *versus* $v^{1/2}$ are linear regression and it extrapolates to a zero value of the potential, thus suggesting the diffusion-controlled character of the corresponding Fe^{2+/+} reduction, localized on an encapsulated metal ion. For the first and third oxidation anodic waves, the corresponding plots are also linear and their extrapolation to a zero value of the potential gave the i_0 values of $6.05 \cdot 10^{-6}$ and $4.65 \cdot 10^{-6}$ A, and of $1.96 \cdot 10^{-6}$ and $2.72 \cdot 10^{-6}$ A on GC and Pt electrodes, respectively. This suggests an occurrence of the chemical reactions occurring before these ET processes, and their mixed diffusion-kinetic controlled character as well.

These anodic waves were assigned to the metal-centered Fe^{2+/3+} oxidation and to the oxidation of the single polyaromatic terminal group of the molecule FeBd₂((Naph-(CH₂)₃S)GmH)(BF)₂, respectively. Between these first and third oxidation waves, CVs

of this clathrochelate contain the second anodic wave, the current peak of which linearly depends on a scan rate of the potential, but not from $v^{1/2}$, thus suggesting its adsorption character. An extrapolation of the corresponding plots on a zero value of the potential gave the i_o value of $-1.93 \cdot 10^{-6}$ and $-9.81 \cdot 10^{-7}$ A for GC and Pt electrodes, respectively. So, these plots of the adsorption current peak *versus* a scan rate of the potential are affected by a material of the working electrode and are characteristics of the redox-processes following the previous chemical reactions.

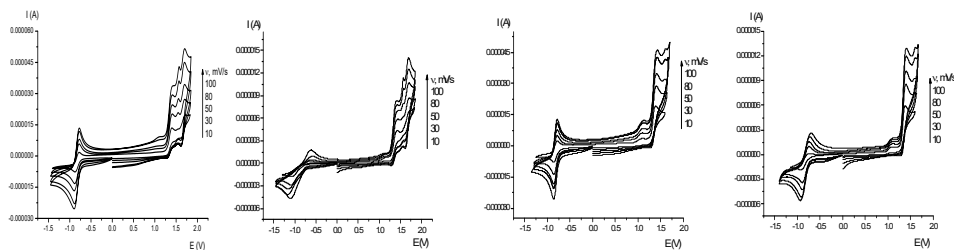


Fig. 1. CVs for 1mM acetonitrile solution of the clathrochelate $\text{FeBd}_2((\text{Naph}(\text{CH}_2)_3\text{S})\text{GmH})(\text{BF}_2)_2$ on GC (a) and Pt (b) electrodes and those of its analog $\text{FeBd}_2((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})\text{GmH})(\text{BF}_2)_2$ (c and d) at scan rate in the range 10–100mV/s

Рис. 1. ЦВА в 1мМ розчині MeCN клатрохелату $\text{FeBd}_2((\text{Naph}(\text{CH}_2)_3\text{S})\text{GmH})(\text{BF}_2)_2$ на скловуглецевому (а) та платиновому (б) електродах та його аналога $\text{FeBd}_2((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})\text{GmH})(\text{BF}_2)_2$ (с та д) при $v=10-100$ мВ/с

For the cathodic and the first anodic waves in CVs of the complex $\text{FeBd}_2((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})\text{GmH})(\text{BF}_2)_2$, the plots of their current peaks *versus* $v^{1/2}$ are linear regressions and they extrapolate to a zero value of the potential, thus suggesting the diffusion-controlled character of the metal-centered processes of both its cathodic reduction $\text{Fe}^{2+/+}$ and the anodic oxidation $\text{Fe}^{2+/3+}$. The second anodic wave was observed only at high scan rates of the potential, while this wave disappeared at low scan rates of 30 and 10 mV/s, thus suggesting its adsorption character. Indeed, at a low scan rate of the potential, the rates of physical adsorption of the molecules $\text{FeBd}_2((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})\text{GmH})(\text{BF}_2)_2$ on the surfaces of both these electrodes become a comparative with those of their desorption from these surfaces in a bulk solution.

CVs of the hexafunctionalized iron(II) cage complexes (Scheme, R = *n*-Bu, n = 6) were recorded from their dichloromethane solutions because of their insolubility in acetonitrile; those at scan rate from 10 to 100 mVs^{-1} are shown in Figs. 2. For the cathodic and anodic waves in CVs of naphthyl-terminated analog $\text{Fe}((\text{Naph}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{Bn-Bu})_2$ (Fig 2, a and b), the plots of their current peaks *versus* $v^{1/2}$ are also linear regressions and they extrapolate to zero at a zero value of the potential, thus suggesting the diffusion-controlled character of these redox processes on both the electrodes.

The plots of the cathodic current peak in CVs of the hexaphenanthrene cage complex $\text{Fe}((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{Bn-Bu})_2$ *versus* $v^{1/2}$ (Fig. 2, c and d) are the linear regressions for both GC and Pt electrodes and they extrapolate to zero at a zero value of the potential, thus suggesting the diffusion-controlled character of the metal-centered $\text{Fe}^{2+/+}$ reduction; the same behaviors was also observed for its first anodic oxidation $\text{Fe}^{2+/3+}$ wave. In contrast, the plots of the current peaks of the second oxidation wave *versus* $v^{1/2}$

are also linear regressions, but their extrapolation gave the i_0 values of $4.69 \cdot 10^{-6}$ and $1.35 \cdot 10^{-6}$ A on GC and Pt electrodes, respectively, thus suggesting an occurrence of the chemical reactions, before this electrochemical oxidation of the terminal polyaromatic groups [2].

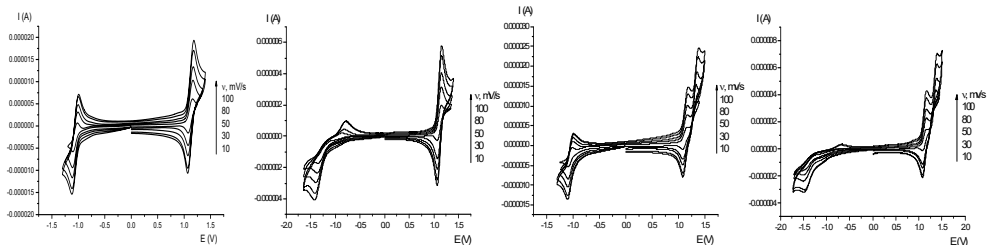


Fig. 2. CVs for 1mM CH_2Cl_2 solution of the complex $\text{Fe}((\text{Naph}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{Bu})_2$ on GC (a) and Pt (b) electrodes and those of $\text{Fe}((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{Bu})_2$ (c and d) at scan rate in the range 10–100mV/s

Рис. 2. ЦВА в 1мМ розчині CH_2Cl_2 клатрохелату $\text{Fe}((\text{Naph}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ на СВ (а) та ПТ (б) електродах та його аналога $\text{Fe}((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (в та г) при $v = 10\text{--}100$ мВ/с

1. Varzatsky O.A., Chornenka N.V., Voloshin Y.Z. et al., Hydrogen production with a designed clathrochelate-based electrocatalytic materials: synthesis, X-ray structure and redox-properties of the iron cage complexes with pendant (poly)aryl-terminated ribbed substituents // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – P. 27894–27909.
2. Voloshin Y.Z., Chornenka N.V., Varzatsky O.A. et al. Immobilization of functionalized iron(II) clathrochelates with terminal (poly)aromatic group(s) on carbonaceous materials and their detailed cyclic voltammetry study // Electrochim. Acta. – 2018. – Vol. 269. – P. 590–609.

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 17-13-01468). A.G.D. also thanks the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the financial support in the framework of the State task “Leading researchers at a permanent position”, project 4.6718.2017/6.7 (profile №1422).

Ніна Чорненка¹, Ян Волошин², Валерій Калініченко³, Ірина Бєлая²,
Маргарита Бугаєнко³, Олексій Локтєв³, Олексій Дедов²

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА(II) З ТЕРМІНАЛЬНИМИ ПОЛІАРОМАТИЧНИМИ ГРУПАМИ

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ,
просп. Паладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: nina.v.chornenka@gmail.com

² Російський державний університет нафти та газу ім. І.М. Губкіна, 119991 Москва, РФ

³ Інститут хімічної фізики ім. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, РФ

Вивчено окислювально-відновні властивості клатрохелатів заліза(II) з однією, двома чи шістьма термінальними поліароматичними групами на скловуглецевому та платиновому електродах. На ЦВА в катодній області спостерігається квазіоборотна одно електронна хвиля відновлення іона $\text{Fe}^{2+/+}$, а в анодній області – одна чи дві хвилі, що відповідають процесу окислення метало-центра $\text{Fe}^{2+/3+}$ та відповідних термінальних поліароматичних груп.

Ключові слова: циклічні вольтамперограми, клатрохелати заліза(II), термінальні поліароматичні групи

удк 544.654.076.324.4:546.11:[546.261:546.78]

Федір МАНІЛЕВИЧ, Андрій КУЦІЙ, Леонід КОЗІН

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З РОЗЧИНУ СІРЧАНОЇ
КИСЛОТИ НА КАТОДАХ НА ОСНОВІ МОНОКАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ З
ДОБАВКАМИ МЕТАЛІВ Іb, IVb, ТА Vb ПІДГРУП**

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03680 Київ-142, Україна,
e-mail: fedor@ionc.kar.net*

Для катодного виділення водню з води з низькою перенапругою необхідні електроди з високою каталітичною активністю в цьому електродному процесі та високою розвиненістю поверхні. В ряді робіт [1-5] показано, що високу електрокаталітичну активність в реакціях розряду-іонізації водню проявляє монокарбід вольфраму. При цьому він стійкий до корозії і нечутливий до дії багатьох каталітичних отрут. Враховуючи такі властивості, а також відносно низьку ціну WC можна розглядати його як альтернативи дорогим платиновим каталізаторам. В даній роботі розроблені електроди на основі порошку монокарбіду вольфраму, в тому числі, з добавками металів Іb, IVb та Vb підгруп Періодичної системи елементів та досліджені закономірності катодного виділення водню на них з 1 М розчину сірчаної кислоти.

Для виготовлення електродів використали порошок WC, одержаний в результаті карбонізації оксиду вольфраму шляхом нагрівання його суміші з вуглецем до 1800-2000 °С в атмосфері водню. Середній розмір зерен порошку карбіду складав 6.0 мкм. На рентгенівській дифрактограмі одержаного порошку були зареєстровані лише піки монокарбіду вольфраму. Порошок WC змішували з добавкою порошку метала-модифікатора (5-20 мас.%) та з 3 % водним розчином полівінілового спирту. Середні розміри зерен порошоків металів-модифікаторів були наступними: Ag – 19.1 мкм, Cu – 41.8 мкм, Ti – 64.5 мкм, Hf – 17.6 мкм, V – 27.2 мкм, Nb – 53.4 мкм. Масова частка основного металу у використаних порошках металів перевищувала 99 мас.%. Одержану сметаноподібну суміш наносили на плетену нікелеву сітку. Далі електроди сушили в сушильній шафі протягом 5 годин при 200-250 °С і спікали у вертикальній термопечі в атмосфері аргону протягом 25 годин при температурах 900-1350 °С. Перед проведенням поляризаційних вимірювань неробочу поверхню електродів ізолювали епоксидним лаком. Площа робочої поверхні електродів, розрахована за геометричними розмірами, складала 2 см².

Кінетику виділення водню на описаних вище катодах з 1 М розчину H₂SO₄ дослідили шляхом одержання на них повільних потенціодинамічних (2 мВ/с) катодних поляризаційних кривих в діапазоні температур 25-85 °С. На рис. приведені одержані поляризаційні криві виділення водню на досліджених катодах в координатах густина струму – перенапруга та в тафелевих координатах. Видно, що введення в порошок WC добавок металів Іb, IVb та Vb підгруп суттєво вплинуло на перенапругу катодного виділення водню на виготовлених електродах, причому електроди з добавками Ag, Ti та Hf були більш, а електроди з добавками Cu, V та Nb менш активними, ніж електроди на основі WC без добавок. Значення пере-

напруги виділення водню на найактивніших електродах близькі до її значень на електродах з платиновими каталізаторами.

На поляризаційних кривих в тафелевих координатах наявні прямолінійні ділянки, аналізуючи які визначили тафелеві коефіцієнти a та b , а також струми обміну i_0 (див. табл.). За температурною залежністю струмів обміну розрахували реальну енергію активації електродного процесу A_0 .

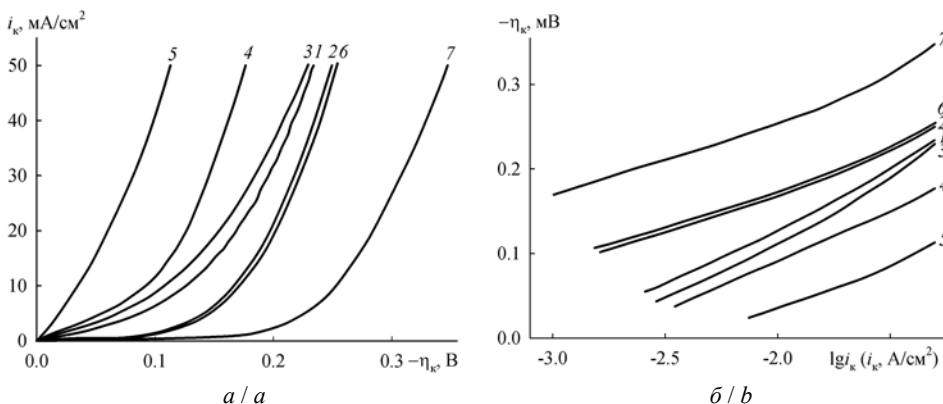


Рис. Поляризаційні криві виділення водню з 1 М розчину H_2SO_4 (55 °C) на наступних катодах: 1 – WC; 2 – WC + 10 мас.% Cu; 3 – WC + 10 мас.% Ag; 4 – WC + 10 мас.% Ti; 5 – WC + 10 мас.% Hf; 6 – WC + 10 мас.% V; 7 – WC + 5 мас.% Nb + 5 мас.% Cu в координатах $i_k - \eta_k$ (а) та в тафелевих координатах (б)

Fig. Polarization curves of hydrogen evolution from 1 M H_2SO_4 (55 °C) at following cathodes: 1 – WC; 2 – WC + 10 wt% Cu; 3 – WC + 10 wt% Ag; 4 – WC + 10 wt% Ti; 5 – WC + 10 wt% Hf; 6 – WC + 10 wt% V; 7 – WC + 5 wt% Nb + 5 wt% Cu in $i_c - \eta_c$ (a) and Tafel (b) coordinates

Таблиця. Кінетичні параметри виділення водню з 1 М розчину H_2SO_4 на досліджених електродах при 55 °C

Table. Kinetic parameters of hydrogen evolution from 1 M H_2SO_4 at investigated electrodes at 55 °C

Електрод	$-\eta_k^*$, В	$-a$, В	$-b$, В	i_0 , А/см ²	A_0 , кДж/моль
WC	0.234	0.403	0.137	$1.14 \cdot 10^{-3}$	84.7
WC + 10 мас.% Cu	0.249	0.359	0.090	$1.03 \cdot 10^{-4}$	56.4
WC + 10 мас.% Ag	0.229	0.410	0.150	$1.85 \cdot 10^{-3}$	92.5
WC + 10 мас.% Ti	0.177	0.292	0.097	$9.90 \cdot 10^{-4}$	32.7
WC + 10 мас.% Hf	0.113	0.245	0.099	$4.70 \cdot 10^{-3}$	20.6
WC + 10 мас.% V	0.254	0.335	0.082	$8.22 \cdot 10^{-5}$	74.7
WC + 5 мас.% Nb + 5 мас.% Cu	0.347	0.443	0.095	$2.17 \cdot 10^{-5}$	109.6

*Примітка – При густині струму 50 мА/см²

Як видно з даних, наведених в табл., найбільш активними в реакції катодного виділення водню виявились електроди з добавкою Hf. На таких електродах заре-

естровані найнижча перенапряга, найвищий струм обміну, найменше значення тафелевого коефіцієнта a та найнижча енергія активації електродного процесу. Кінетичні характеристики свідчать, що введення в порошок WC добавок Ti та Ag також привело до підвищення активності електродів, тоді як електроди з добавками Cu, V та Nb були менш активними, ніж електроди без добавок металів.

Значення кутового тафелевого коефіцієнта близькі до величини $2.303RT/(\alpha F)$, отже ймовірними механізмами виділення водню на досліджених катодах є механізми Фольмера-Тафеля та Фольмера-Гейровського.

Збільшення вмісту домішок в суміші з порошком WC від 10 до 20 мас.%, а також варіювання температури спікання електродів в діапазоні 900-1350 °C несуттєво вплинуло на закономірності виділення водню. Досліджені катода мали розвинену поверхню і були достатньо механічно та корозійно стійкими при виділенні на них водню.

1. *Тарасевич М. Р., Жутаева Г. В.* Электрокатализ тугоплавкими соединениями // Итоги науки и техники. Серия «Электрохимия». – М.: ВИНТИ, 1985. – Т. 22. – С. 140-204.
2. *Цирлина Г. А., Петрий О. А.* Электрохимия карбидов // Итоги науки и техники. Серия «Электрохимия». – М.: ВИНТИ, 1987. – Т. 24. – С. 154-206.
3. *Zheng H., Huang J., Wang W., Ma C.* Preparation of nano-crystalline tungsten carbide thin film electrode and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution // *Electrochem. Comm.* – 2005. – V. 7, No 10. – P. 1045-1049.
4. *Harnisch F., Sievers G., Schröder U.* Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions // *Appl. Catalysis B: Environmental.* – 2009. – V. 89, No 3-4. – P. 455-458.
5. *Tomas-Garsia A.L., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J.* High surface area tungsten carbides: Synthesis, characterization and catalytic activity toward the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – V. 9, No 2. – P. 1016-1032.

Fedir Manilevych, Andrii Kutsyi, Leonid Kozin

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM SULFURIC ACID SOLUTION AT TUNGSTEN MONOCARBIDE BASED CATHODES WITH ADDITIVES OF METALS OF Ib, IVb, AND Vb SUBGROUPS

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Palladin avenue, 32/34, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: fedor@tonc.kar.net

Electrodes for hydrogen evolution from 1 M H₂SO₄ have been made by fritting tungsten carbide powder, including with additives of Ib, IVb and Vb subgroup metals, on a nickel mesh. By means of polarization measurements it has been found that the electrodes with hafnium additive were most active in this electrode process. The additives of titanium and silver also improved the kinetic parameters of hydrogen evolution, whereas addition of copper, vanadium and niobium led to decrease in electrode activity. It has been shown that Volmer-Tafel and Volmer-Heyrovsky mechanisms of hydrogen evolution are possible at all investigated cathodes. The made electrodes had a developed surface and were sufficiently mechanically strong and corrosion-resistant under hydrogen evolution at them from the acid solution.

Key words: hydrogen evolution, acid solution, tungsten carbide, electrocatalysis

УДК 544.623+547.551

**Михайло ЯЦИШИН¹, Вікторія МАКОГОН¹,
Юлія СТЕЦІВ¹, Олег ВЕРЕЩАГІН², Олександр РЕШЕТНЯК¹**

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН ТА ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОСАДЖЕНИХ НА ПОЛІМЕРНИХ СУБСТРАТАХ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: viktorymakogon@gmail.com

²SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Федеративна республіка Німеччина, e-mail:
oleh.vereshchagin@googlemail.com

Поліанілін (ПАН) є одним із найбільш досліджуваних електропровідних полімерів (ЕПП), завдяки своїй високій електропровідності, простому синтезу та термічній стійкості. Осадження ЕПП на прозорих плівкових субстратах дозволяє поєднати механічні властивості субстрату та електричні властивості ЕПП. Наприклад, гнучка плівка з ПЕТ, покрита ПАН, набуває електропровідності завдяки ПАН. Такі гнучкі композитні плівки є перспективними для створення сенсорних матеріалів [1], електропровідних тканин [2], матеріалів для екранування електромагнітних перешкод [3], ультрафіолетових [4] детекторів тощо.

Водночас електропровідність ПАН можна змінювати більш ніж на десять порядків шляхом допування різними кислотами. Тож хімічне окиснення аніліну проводили амоній пероксодисульфатом у водних розчинах органічних (оксалатна (ОК), цитратна (ЦК), яблучна (ЯК)) та неорганічних (хлоридна, сульфатна, фосфатна) кислот за наявності різних матеріалів. Як матеріали для матриць використано природний мінерал глауконіт (Гл), полімерні матеріали (поліетилен (ПЕ), поліетилентерефталат (ПЕТ), ацетат целюлози (АЦ), целюлозу (Цл)). Процесу осадження ПАН на субстрати-матриці передувала адсорбція аніліну на матриці.

Питому електропровідність зразків ПАН, композитів Гл/ПАН, Гл, Цл/ПАН та Цл визначали за результатами вимірювання опору R в чарунках типу "сандвіч" за допомогою мультиметра марки Rigol DM 3068 за температури 20 °С. Порошкоподібні зразки полімеру чи композитів пресували у таблетки товщиною $h \sim 2$ мм і радіусом $r \sim 9$ мм у металевій пресформі за тиску 150 атм/см² упродовж 5 хв за температури 20 °С. Використовуючи виміряні значення електричних опорів, розраховували питому електропровідність χ за формулою:

$$\chi = h / (\pi r^2 R). \quad (1)$$

Вимірювання поверхневого опору плівок ПАН на досліджуваних субстратах здійснено за модифікованим нами методом, запропонованим у роботі [5]. Для цього електричний опір зразків вимірювали за допомогою мультиметра Rigol DM 3068 в статичному режимі усереднення даних. Поверхневий опір обчислювали за рівнянням:

$$R_s = R \times L \times W^{-1}, \quad (2)$$

де R_s – поверхневий опір, Ом/квадрат; R – опір, Ом; L – відстань між електродами, мм; W – ширина електрода, мм.

Таблиця 1. Електропровідність зразків ПАН, композитів Гл/ПАН та Гл
Table 1. Electrical conductivity of samples of PAn, composite Gl/PAn and Gl

Зразок	$\gamma \pm 5 \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$				
	НCl	H ₂ SO ₄	ЯК	ОК	ЦК
ПАН	0,263	0,110	0,048	0,05	0,122
Гл/ПАН (1:1)	0,041	0,020	0,0092	0,0024	0,029
Гл	$6 \cdot 10^{-6}$				

Таблиця 2. Поверхневий електричний опір (R_s) плівок ПАН на полімерних підкладках
Table 2. Surface electrical resistance (R_s) of PAn films on polymeric substrates

Кількість шарів ПАН	$R_s \pm 0,1, \text{МОм/площу}$		
	ПЕ/ПАН	ПЕТ/ПАН	АЦ/ПАН
1	20,3	6,1	1,2
2	21,7	3,9	1,0
3	10,1	2,4	0,9
4	15,6	2,3	9,8

Електропровідність композитів ПАН/Гл, залежить від природи кислот-допантів, які використовували для створення кислотного середовища (табл. 1).

Як видно з табл. 1, найвищою є електропровідність композиту, синтезованого в 0,5 М розчині НCl [6], H₂SO₄ [7], ЯК [8], ОК [9] і ЦК [10]. Електропровідність композитів при співвідношенні ПАН : Гл рівному 1 : 1, практично, в п'ять разів є нижчою за електропровідність ПАН, допованого відповідними кислотами (табл. 1). Збільшення вмісту Гл у композитних матеріалах із ПАН призводить до зменшення їхньої питомої електропровідності.

Аналіз значень поверхневих електричних опорів плівок ПАН на ПЕ, ПЕТ та АЦ субстратах показав, що природа субстрату і збільшення кількості осажденного ПАН (товщина плівки) впливає на величини поверхневого електричного опору (табл. 2). Зокрема, для тонких плівок ПАН характерна низька провідність через наявність недостатньої кількості ПАН ланцюгів, які перекриваються. Вищі значення R_s для одношарових плівок ПАН (табл. 2) зумовлені їхньою «розпушеною» морфологією, спричиненою кислотою-допантом (ЦК), внаслідок чого не забезпечуються хороші електричні контакти між макромолекулами та макромолекулярними агрегатами ПАН. Зменшення R_s зі збільшенням товщини шарів ПАН спричинене ущільненням макромолекулярних агрегатів на попередньо сформованих шарах (1–3 шар) плівок ПАН. Подальше зростання R_s (4 шари) зумовлене утворенням тріщин на плівці ПАН, внаслідок її лінійної усадки. Нижчі значення поверхневих опорів (табл. 2) плівок ПАН, осаджених на ПЕТ і АЦ стосовно плівок ПАН на ПЕ, можна пояснити утворенням компактнішої структури ПАН, внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між ПАН і функціональними групами субстратів. Найнижчі значення R_s простежуються для плівок ПАН, утворених на АЦ, яка містить найбільшу кількість функціональних груп, і, відповідно, сприяє кращій взаємодії макромолекул ПАН із поверхнею даного субстрату.

Таким чином, досліджено електропровідні властивості композитних матеріалів та вивчено вплив на неї природи субстрату-матриці та кислоти-допанта.

1. Bai S., Tian Y., Cui M. et al. Polyaniline@SnO₂ heterojunction loading on flexible PET thin film for detection of NH₃ at room temperature // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2016. – Vol. 226. – P. 540–547.
2. Stempien Z., Rybicki T., Rybicki E. In-situ deposition of polyaniline and polypyrrole electro-conductive layers on textile surfaces by the reactive inkjet printing technique // *Synth. Met.* – 2015. – Vol. 202. – P. 49–62.
3. Kim B.R., Lee H.K., Park S.H., Kim H.K. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol. 519. – P. 3492–3496.
4. Zu X., Wang H., Yi G. et al. Self-powered UV photodetector based on heterostructured TiO₂ nanowire arrays and polyaniline nanoflower arrays // *Synth. Met.* – 2015. – Vol. 200. – P. 58–65.
5. Garg S., Hurren C., Kaynak A. Improvement of adhesion of conductive polypyrrole coating on wool and polyester fabrics using atmospheric plasma treatment // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157. – P. 41–47.
6. Макогон В., Яцишин М., Демченко П. Композити глауконіт/поліанілін, допований хлоридною кислотою // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 471–483.
7. Яцишин М., Макогон В., Демченко П. та ін. Властивості композитів поліанілін/глауконіт, синтезованих у водних розчинах сульфатної кислоти // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2015. – Вип. 56., Ч. 2. – С. 360–370.
8. Макогон В., Максимів Н., Яцишин М. та ін. Властивості композитів глауконіт/поліанілін, допований яблучною кислотою // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2017. – Вип. 58., Ч. 2. – С. 412–424.
9. Макогон В., Семенюк Ю., Яцишин М. та ін. Термічна стабільність гібридних композитів на основі глауконіту і поліаніліну, допованого оксалатною кислотою // *Праці НТШ. Хім. науки.* – 2016. – Т. XLIV. – С. 57–69.
10. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environm.* – 2016. – Vol. 24. – P. 196–205.

Mykhaylo Yatsyshyn¹, Viktoriia Makogon¹, Yuliia Stetsiv¹, Oleg Vereshchagin², Oleksandr Reshetnyak¹

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GLAUCONITE/POLYANILINE COMPOSITES AND POLYANILINE FILMS DEPOSITED ON POLYMERIC SUBSTRATES

¹Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: viktorymakogon@gmail.com

²SE Tylose GmbH & Co. KG, Kasteler Straße 45, 65203 Wiesbaden, Germany

Different forms of conductive polymer – polyaniline (composites and films) were obtained and characterized. Electrical conductivity of the obtained forms was investigated. The influence on the conductivity of polyaniline of dopant acid and substrate matrix has been established.

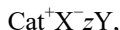
Key words: polyaniline, composite, film, electrical conductivity.

УДК 544.65:631.357

Фелікс ДАНИЛОВ, Вячеслав ПРОЦЕНКО**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ З НОВОГО ТИПУ ІОННИХ РІДИН –
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ**

*Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний
університет", просп. Гагаріна, 8, 49005 Дніпро, Україна,
e-mail: Vprotsenko7@ukr.net*

Низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES), уперше синтезовані Ебботтом (Abbott) та співавторами [1], є сумішами певних органічних та (або) неорганічних сполук евтектичного складу (або близького до евтектичного). Одним із компонентів DES є, як правило, галогенід четвертинної амонієвої основи (найчастіше в ролі такої солі використовують хлорид холіну (ChCl)), який у суміші є акцептором водневого зв'язку. Іншим компонентом DES є або соль металу (галогенід) або так званий донор водневого зв'язку (багатоатомні спирти, аміди, карбонові кислоти тощо) [2]. У результаті формування комплексів за рахунок водневих зв'язків (наприклад, між галогенід-іоном четвертинної амонієвої солі та молекулою донора водневого зв'язку) формується суміш, температура затвердіння якої суттєво нижча, ніж температура затвердіння окремих компонентів. Хімічний склад DES умовно може бути виражений загальною формулою наступного вигляду [2]:



де Cat^+ – онієвий катіон (катіон тетраалкілзаміщеної амонієвої сполуки, імідазолінію, фосфонію або сульфонію), X^- – основа Льюїса (наприклад, галогенід-іон), Y – кислота Льюїса або Бренстеда, z – кількість молекул Y , що взаємодіють із аніоном. Таким чином, точно кажучи, DES не є іонними рідинами в класичному їх розумінні (рідкий розплав, що містить індивідуальні дискретні катіони й аніони), однак за комплексом різноманітних хімічних і фізичних властивостей вони є повними аналогами іонних рідин і тому розглядаються як особливе покоління останніх [2].

Як і для "звичайних" іонних рідин, для DES характерні такі цінні властивості, як широке "електрохімічне вікно", відносно високі плинність й електропровідність (у порівнянні з органічними розчинниками), нелеткість, непальність, висока розчинність солей та оксидів багатьох металів. Разом з тим, DES дешеві й легкодоступні, надзвичайно прості в приготуванні, мало чутливі до атмосферної вологи. Весь цей комплекс цінних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей DES є підґрунтям для їх успішного використання у різних процесах і технологіях, насамперед, для електрохімічної обробки поверхні (електроосадження, електрополірування тощо).

У наших роботах були розглянуті основні закономірності процесів електроосадження нікелю, хрому та композитів з електролітів на основі DES [3–8]. Було встановлено, що незважаючи на зазначені позитивні якості DES, електроліти для осадження металів, приготовані на основі цих розчинників, все ж відзначаються відносно низькою електропровідністю та високою в'язкістю, що сильно перешкоджає проведенню електролізу навіть у лабораторних умовах. В циклі наших

робіт було запропоновано для підвищення електропровідності та плинності досліджуваних систем вводити до їх складу добавку води. Воду в таких випадках слід розглядати як специфічний додатковий донор водневих зв'язків.

Нами були вивчені наступні системи: $\text{ChCl} + \text{етиленгліколь} + \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ з молярним співвідношенням компонентів 1:2:1: x , відповідно, та $\text{CrCl}_3 + \text{ChCl} + \text{H}_2\text{O}$ з молярним співвідношенням компонентів 1:0,5: x , відповідно; при цьому у обох випадках величина x обіймала значення 6, 9, 12, 15 або 18. Було показано, що при вмісті води, що відповідає $x = 15$ та 18, електропровідність та в'язкість рідин наближається до притаманних водним системам. Аналіз отриманих температурних залежностей поверхневого натягу, в'язкості та електропровідності систем при вказаних вмістах води, проведений у рамках так званої "діркової" теорії, що описує закономірності перенесення маси та заряду в іонних рідинах, показав, що такі системи за комплексом транспортних властивостей є іонними рідинами і їх не слід розглядати як висококонцентровані водні розчини [4, 5].

Було вивчено закономірності електроосадження нікелю та хрому з електролітів на основі DES. Показано [3], що підвищення концентрації солі Ni(II) , розчиненої в ethaline (DES, що представляє собою евтектичну суміш ChCl та етиленгліколю), приводить до збільшення густини, поверхневого натягу, в'язкості розчинів та зниження їх електропровідності. Виявлено, що електроосадження/електророзчинення нікелю у електроліті на основі ethaline є електрохімічно необоротним процесом. Дані циклічної вольтамперометрії показали, що додавання води до зазначених електролітів приводить до певного гальмування процесу розряду іонів Ni(II) .

Встановлено, що з електролітів нікелювання на основі ethaline з добавкою води осаджуються нанокристалічні Ni покриття із середнім розміром кристалітів 5–7 нм. Підвищення концентрації води сприяє збільшенню мікротвердості осадів та певному підвищенню їх корозійної стійкості [7].

Показано, що при введенні до електроліту нікелювання нанопорошку діоксиду титану (Degussa P 25) можливе електроосадження композиційного покриття Ni-TiO_2 із вмістом дисперсної фази до 2,4 (мас.)%.

Важливо зазначити, що при використанні колоїдних електролітів на основі DES для електрохімічного синтезу композиційних покриттів у системі практично загальмовані процеси коагуляції частинок дисперсної фази та її седиментації. Це є важливою перевагою досліджуваного типу електролітів у порівнянні зі "звичайними" водними системами.

Вивчено вплив основних умов електролізу (концентрація частинок TiO_2 в електроліті, густина струму, інтенсивність перемішування) на склад композиційного покриття. Встановлено, що впровадження наночастинок діоксиду титану до нікелевої матриці сприяє підвищенню мікротвердості осадів та зростанню їх корозійної стійкості. Окрім того, за рахунок інкорпорації частинок напівпровідникової фази TiO_2 синтезований композит володіє фотокаталітичними властивостями.

При дослідженні розряду іонів Cr(III) з електролітів на основі DES виявлено, що електрохімічний процес відбувається стадійно за участю інтермедіатів – сполук Cr(II) , що є спільною рисою, притаманною і водним електролітам на основі солей тривалентного хрому [8]. При цьому на катоді утворюються аморфні осадни хрому, що містять певну кількість впровадженого у їх структуру карбону. Останнє

є позитивним з огляду на те, що для хром-карбонних покриттів характерні підвищена корозійна стійкість у кислому середовищі та помітна електрокаталітична активність стосовно реакції електровиділення водню.

1. *Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 70–71.
2. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 11060–11082.
3. *Kityk A.A., Shaiderov 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.
4. *Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I.* Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 212. – P. 716–722.
5. *Bobrova L.S., Danilov F.I., Protsenko V.S.* Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and choline chloride // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 223. – P. 48–53.
6. *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.
7. *Danilov F.I., Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Pramod Kumar U., Joseph Kennady C.* Electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings from a deep eutectic solvent with water addition // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2017. – Vol. 53. – P. 1131–1138.
8. *Protsenko V., Danilov F.* Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 5666–5672.

Felix Danilov, Vyacheslav Protsenko

ELECTRODEPOSITION OF COATINGS FROM A NEW KIND OF IONIC LIQUIDS – DEEP EUTECTIC SOLVENTS

*Ukrainian State University of Chemical Technology,
Gagarin Ave., 8, 49005 Dnipro, Ukraine, e-mail: Vprotsenko7@ukr.net*

Electroplating electrolytes based on deep eutectic solvents (DESs), a new kind of room temperature ionic liquids, were reported in this work. The physicochemical properties of electrolytes based on DESs and containing Ni(II) and Cr(III) salts were determined; the influence of extra water additives on the properties was established. The electrodeposition of nanocrystalline Ni, nanostructured composite Ni–TiO₂ coatings and amorphous Cr–C alloys from DESs based plating baths was characterized in this work.

Key words: electrodeposition, coatings, deep eutectic solvents, physicochemical properties

УДК 543.552:543.632.562

***Sofia TVORYNSKA, Liliya STELMAKH, Anna MARUSHCHAK,
Liliya DUBENSKA***

**RARE ELEMENTS ELECTROCHEMISTRY: STUDY ON THE
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS AND DETERMINATION OF HO(III)
AND Y(III) IONS AT MERCURY ELECTRODE USING MORDANT BLUE 13**

*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Analytical Chemistry,
Kyryla and Mehofdiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: tvorynska_s@ukr.net*

The rare earth elements (REE) consist of 15 lanthanides, plus yttrium and scandium. They are divided conventionally into two main groups: the light REEs (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) and the heavy REEs (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). The REEs have been used widely in numerous industrial processes such as in the production of superconductors, supermagnets, catalysts, pigments in glasses, plastics, additives, medicine and cosmetics as well as fertilizers [1]. Therefore, methods for their rapid, sensitive and accurate determination are of great importance. Many analytical techniques such as neutron activation analysis, X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry are powerful tools for quantification of the lanthanides [2]. However, most of these methods require costly and specialized instrumentation, which may not be available in many laboratories.

Electrochemistry is an advantageous analytical tool that is cost effective, portable and fast. It has been widely employed in biological matrixes, pharmaceutical, food analysis [3] and drugs due to its continuance, sensitivity, reproducibility and selectivity towards many target analytes. The chemists are increasingly paying attention to the use voltammetry in the metal determination [4]. Most of the REE(III) (except Eu, Sm, and Yb) yield only poorly defined reduction waves at extremely negative potentials at a mercury electrode in aqueous solution. Therefore, direct voltammetric methods for REE(III) determination are limited by a concurrent reduction of hydrogen ion. Another possibility is indirect analysis based on the formation of REE(III) complexes with electroactive organic reagents [5].

Azo dyes are perspective group among the different classes of compounds that have been proposed and successfully applied for the voltammetric determination of the metal ions [6]. Our attention was focused on azo dye Mordant blue 13 (MB 13) (C.I. 16680, CAS No. 1058-92-0), which characterizes the high complexation ability due to existence of two hydroxy substituents in *ortho*-position to azo group. Despite the concerns on mercury toxicity, nowadays the mercury electrodes are continued to apply, because of easy renewable surface and broad potential window, for the determination of different substances, such as drugs, antibiotics, antioxidants, pesticides [7].

The aim of this paper is to show that even today the polarographic technique can be successfully used for the trace amounts of the lanthanides. The electrochemical behaviours of Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13 on dropping mercury electrode (DME) for the first time were investigated by direct current polarography (DCP) and discussed in detail.

In the presence of Ho(III) or Y(III) ions, a new peak (P_2), well separated from the peak of free dye, is observed at more cathodic potentials, related to the reduction of the ligand involved in the complex. The current corresponded to the complex reduction is directly proportional to REE(III) concentration. The cathodic totally irreversible peaks of Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13 were registered at DME in $\text{pH} \geq 6.0$, indicating that Ho(III) and Y(III) do not form the complexes with MB 13 in the acidic medium. The reduction peak currents of the investigated complexes increased upon an increase of pH to reach maximum at pH 7.6 and then decreased with further increasing of pH to 10.0. Therefore, pH 7.6 was chosen as optimal for subsequent electrochemical detections. Meanwhile, the cathodic peak potentials shifted towards more positive values with the increase of pH value, which is not typical situation in the reduction of the azo dye.

The electrochemical behaviours of Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13 were investigated using cyclic voltammetry in pH 7.8 at different values of scan rate from 0.1 V/s to 4.3 V/s. It was found that the reduction peak currents (I_p) of the complexes linearly depend on the increasing of scan rate, demonstrating adsorption-controlled processes. The regression equations are presented in Table 1. For confirming of the adsorption effect contribution, the good linear relationships between $\lg I_p$ and $\lg v$ were obtained, which have the values of slopes (0.87, 0.84) close to theoretical 1.0 for typical adsorption controlled process. The corresponded equations are presented in Table 1. In addition, the reduction peak potentials of complexes shifted negatively as the scan rate increased, indicating the irreversible nature of the charge transfer. The E_p display the linear relationships with the Napierian logarithm of scan rate ($\ln v$), and the linear regression equations for Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13 are presented in Table 1. The number of electrons, participating in the rate-determining step (n_a) of the reduction processes of the complexes, can be calculated using the Laviron's equation for the irreversible and strong adsorption-controlled electrode reaction. According to the slope ($-RT/\alpha n_a F$) of the dependence E_p versus $\ln v$, αn_a value can be calculated. In general, α in the totally irreversible electrode process is assumed as 0.5, thus, the number of electrons was calculated as $n_a \approx 1.0$. Based on the result, one electron is involved in the electroreduction of Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13 complexes.

It was found that the differences between the peak potentials of Ho(III)-MB 13, Y(III)-MB 13 complexes and free ligand MB 13 are dependent on the concentration of lanthanide ions and on the optimal pH of the solution. According to the possible reduction mechanisms of metal complex with reducible ligand, it can be concluded that the lanthanide-MB 13 complexes dissociate at the electrode surface prior the reduction and then free ligand MB 13 is reduced.

Table 1. The equations of the dependences between voltammetric parameters and scan rate

Таблиця 1. Рівняння залежностей вольтамперометричних параметрів і швидкості розгортки

REEs (III)	Equations		
	I_p (uA) = f (v (V/s))	$\lg I_p = f (\lg v)$	E_p (V) = f (ln v)
Ho(III)	$I_p = -0.553 - 1.899v$ ($R^2 = 0.9923$)	$\lg I = 0.388 + 0.867 \lg v$ ($R^2 = 0.9972$)	$E_p = -0.826 - 0.0365 \ln v$ ($R^2 = 0.9651$)
Y(III)	$I_p = -0.375 - 1.361v$ ($R^2 = 0.9924$)	$\lg I = 0.241 + 0.837 \lg v$ ($R^2 = 0.9962$)	$E_p = -0.824 - 0.0339 \ln v$ ($R^2 = 0.9632$)

The stoichiometry components ([metal]: [ligand]) in Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13 complexes was determined using electrochemical variation of Job's method and molar ratio method. The obtained plots indicated that Ho(III) and Y(III) ions form the complexes with MB 13 in molar ratio 1:1. The obtained results by two methods are in good agreement. It can be noticed that the twofold molar excess of the ligand is required to obtain the complete complexation. Moreover, the stability constants were determined, which are equal 6.78 ± 0.15 and 6.08 ± 0.16 for Ho(III)-MB 13 and Y(III)-MB 13, respectively, indicating medium stability formed complexes.

The linear range of Y(III) determination with MB 13 was evaluated under the optimal experiment conditions by DCP. The peak currents P_2 linearly increase with the increasing of Y(III) concentration over the range $2.6 \cdot 10^{-7}$ – $5.6 \cdot 10^{-6}$ M. The detection limit was estimated to be $1.6 \cdot 10^{-7}$ M at the signal to noise ratio 3:1. Comparisons of the proposed performance with other electrochemical methods reported previously have been discussed.

Thus, it can be summarized that the results confirm the suitability of the proposed electrochemical methods for the precise analysis of lanthanides ions in the form of complexes with MB 13.

1. Rao T. P., Biju V. M. Trace determination of lanthanides in metallurgical environmental, and geological samples // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 30. – P. 179–220.
2. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B. et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. // *Anal. At. Spectrom.* – 2011. – Vol. 26. – P. 2373–2390.
3. Alghamdi A.H. Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis // *Arab. J. Chem.* – 2010. – Vol. 3. – P. 3–7.
4. Lu Y., Liang X., Niyungeko C. et al. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry // *Talanta.* – 2018. – Vol. 178. – P. 324–338.
5. Cruickshank L. et al. Rare elements electrochemistry: The development of a novel electrochemical sensor for the rapid detection of europium in environmental samples using gold electrode modified with 2-pyridinol-1-oxide // *Anal. Sci.* – 2015. – Vol. 31. – P. 623–627.
6. Dueraning A., Kanatharana P., Thavarungkul P. et al. An environmental friendly electrode and extended cathodic potential window for anodic stripping voltammetry of zinc detection // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 221. – P. 133–143.
7. Baranowska I., Markowski P., Gerle A. et al. Determination of selected drugs in human urine by differential pulse voltammetry technique // *Bioelectrochem.* – 2008. – Vol. 73. – P. 5–10.

Софія Творинська, Лілія Стельмах, Анна Марущак, Лілія Дубенська

**ЕЛЕКТРОХІМІЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ: ДОСЛІДЖЕННЯ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ І ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ HO(III) ТА Y(III) З ПРОТРАВНИМ
СИНІМ 13 НА РТУТНОМУ ЕЛЕКТРОДІ**

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

Вперше було досліджено електрохімічну поведінку Ho(III) та Y(III) іонів із комплексоутворюючим лігандом моноазобарвником Протравним синім 13 (MB 13) вольтамперометрією з лінійною розгорткою потенціалів на ртутному краплинному електроді. Встановлено, що дані комплексні сполуки відновлюються у нейтральному і лужному середовищах із попередньо адсорбованого стану на поверхні робочого електрода. Детально вивчено і описано механізми комплексоутворення і відновлення Ho(III) – MB 13 та Y(III) – MB 13. Розроблено і успішно застосовано електрохімічні методики визначення іонів даних рідкісноземельних металів.

Ключові слова: лантаніди, гольмій, ітрій, полярографія, ртутний електрод

УДК 543.55:543.63

*Артур ГУСЕЙНОВ, Оксана ТАНАНАЙКО***ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ БІОСЕНСОР ТРЕТЬОГО ПОКОЛІННЯ
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ В МОЛОЦІ***Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Льва Толстого, 12, 01601 Київ, Україна, e-mail: arturkun@ukr.net*

Гідроген пероксид, як добавка до харчових продуктів, заборонений в багатьох країнах світу, в тому числі в Україні. Тим не менш, подовження терміну зберігання молочної продукції, при додаванні H_2O_2 , все частіше спонукає до використання його як консерванту [1]. Контроль вмісту гідроген пероксиду в молоці проводять лише на якісному рівні (чутливість 30 мМ), в той час як навіть невеликі концентрації H_2O_2 можуть викликати негативні наслідки, в тому числі онкопатології. Отже, контроль вмісту субмікрокількостей гідроген пероксиду в молоці є актуальною задачею сучасної аналітичної хімії. Перспективним з точки зору чутливості, селективності та експресності для даної мети є застосування вольтамперометричних сенсорів.

Метою даної роботи була розробка чутливого елемента вольтамперметричного сенсора для визначення гідроген пероксиду в молоці на основі друкованих вугільних електродів, модифікованих наночастинками золота та плівкою SiO_2 з інкапсульованими багатошаровими вуглецевими нанотрубками та пероксидазою хрону.

Зважаючи на спорідненість наночастинок золота до гідроген пероксиду, очікувалось, що модифікація поверхні вугільного електроду золотими наночастинками дозволить знизити потенціал детектування H_2O_2 , що дозволить усунути вплив сторонніх компонентів, зокрема відновників [2]. Поверхню електрода модифікували наночастинками золота шляхом електролітичного осадження із розчину $H[AuCl_4]$. Для дослідження електрохімічної поведінки модифікованих електродів застосовувався метод циклічної вольтамперметрії. Після осадження частинок, на вольтамперограмі з'являвся пік окиснення при 0,7 В (що характерно для золотого електрода), інтенсивність якого зростала в присутності гідроген пероксиду. Окрім цього, при потенціалах 0,4 та 0,2 В з'являлися два нових сигнали – окиснення та відновлення відповідно, що характерно для процесів окиснення-відновлення саме нанорозмірних частинок золота [3].

Поверхню електродів із золотими наночастинками надалі покривали мезопористою плівкою SiO_2 , використовуючи низькотемпературну золь-гель технологію з електрогенерованим катализатором. Задля підвищення чутливості та вибіркової, в плівку були іммобілізовані багатошарові вуглецеві нанотрубки та пероксидаза хрону. Пероксидаза – фермент класу оксидо-редуктаз, що вибірково каталізує окиснення H_2O_2 . Наявність її у композитному покритті сприяє легшому окисненню пероксиду і, як наслідок, зростанню аналітичного відгуку. Багатошарові вуглецеві нанотрубки, за рахунок великої площі електроактивної поверхні та високої електропровідності, відігравали роль ефективних нанопровідників, доставляючи електрони від активного центра ферменту до поверхні електрода. Перед внесенням у плівку, нанотрубки були попередньо оброблені нітратною кислотою, для їх активації, та суспендовані у розчині катіонної ПАВ. Модифікований таким чином

електрод мав на порядок вищу чутливість до гідроген пероксиду, ніж електрод лише з наночастинками золота. Також, покриття наночастинок плівкою запобігає їх вимиванню, що подовжує термін експлуатації розробленого чутливого елемента.

На основі одержаних результатів була розроблена методика кількісного визначення гідроген пероксиду в молоці методом квадратно-хвильової вольтамперометрії. Для аналізу був обраний зразок комерційного коров'ячого молока жирністю 1%. Визначення проводилося за методом добавок у молочній сироватці, після відділення білків та центрифугування. Розроблена методика характеризується високою чутливістю ($MB_{3S} = 0.010 \mu\text{M}$), а відгук сенсора знаходиться в широкому діапазоні $3.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л.

Метод характеризується задовільною збіжністю результатів, відносно стандартне відхилення в умовах збіжності становить 2.1% ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.0 \times 10^{-4} \text{M}$; $n=10$). Сигнал лишається стабільним на протязі 4-ох місяців (зберігання при 4°C), або впродовж 50 циклів використання.

Розроблений сенсор дозволяє швидко та надійно детектувати найменші кількості гідроген пероксиду у молоці після нескладної пробопідготовки, може зберігатися тривалий час та є придатним для багаторазового використання. Процес модифікації є відносно простим та не потребує використання медіаторів. Також, даний чутливий елемент є перспективним для розробки сенсорів на ряд органічних сполук шляхом його подальшої модифікації специфічним ферментом.

1. *Saha B. K., Ali M.Y., Chakraborty M., et al.* Study on the Preservation of Raw Milk with Hydrogen Peroxide (H_2O_2) for Rural Dairy Farmers // *Pakistan J. Nutrition.* – 2003. – Vol. 2, Is. 1. – P.36–42.
2. *Weiwei He, Yu-Ting Zhou, Wayne G. Wamer et al.* Intrinsic catalytic activity of Au nanoparticles with respect to hydrogen peroxide decomposition and superoxide scavenging // *Biomaterials.* – 2013. – Vol. 34. – P. 765–773.
3. *Teddy Hezard, Katia Fajerwerge, David Evrard et al.* Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry: Application to Hg(II) trace analysis // *J. Electroanal. Chem.* – 2012. – Vol. 664. – P.46–52.

Artur Huseinov, Oksana Tananaïko

THIRD GENERATION VOLTAMMETRIC BIOSENSOR FOR HYDROGEN PEROXIDE DETERMINATION IN MILK

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 12 Lva Tolstogo Street, 01601 Kyiv, Ukraine,
e-mail: arturkun@ukr.net*

Sensitive and accurate mediator-free biosensor for hydrogen peroxide determination in milk has been developed. Electrochemically deposited gold nanoparticles contribute to a 0.3 V shift of H_2O_2 oxidation potential to the negative region, thus improve selectivity. Covered with SiO_2 composite film, gold nanoparticles cannot be washed off the electrode surface. Activated multi-walled carbon nanotubes and horseradish peroxidase, due to their catalytic activity, significantly improve sensitivity of the sensor element. Square-wave voltammetry was chosen for H_2O_2 determination in milk. Limit of detection (at 3S) is $0.010 \mu\text{M}$, $\text{RSD}_r = 2.1\%$ ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.0 \times 10^{-4} \text{M}$; $n=10$). Analytical signal of the sensor is stable during 4 months (storage at 4°C), or after 50 cycles of use.

Key words: biosensor, gold nanoparticles, hydrogen peroxide, milk, screen-printed electrodes, sol-gel, voltammetry

УДК 544.653.23:547.551.1+543.55:547.455.623

Олександр РЕШЕТНЯК, Наталя ДАВИДЕНКО**ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ
З ВТОРИННО-МОДИФІКОВАНИМИ ЧАСТИНКАМИ СРІБЛА
ЯК ПЛАТФОРМ ГЛЮКОЗНИХ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ***Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleksandr.reshetyak@lnu.edu.ua*

Метал-полімерні композити на основі електропровідних полімерів, зокрема поліаніліну (ПАН), завдяки поєднанню властивостей полімерної матриці та частинок наповнювача володіють унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей. Це зумовлює пильний інтерес науковців до таких матеріалів з огляду на великі переваги їхнього застосування в біо- та хемосенсоричі, хімічних джерелах струму, мікроелектроніці, фотоніці, біоінженерії тощо порівняно з індивідуальними речовинами. Водночас існує проблема покращення сумісності полімерного та металевого компонентів, шляхом вирішення якої є модифікація поверхні частинок наповнювача ковалентно прищепленими самоорганізованими органічними шарами (СОШ). Для Ag-ПАН композитів ідеальними модифікаторами поверхні можуть слугувати меркаптоаніліни (МАН) у яких HS-група забезпечує формування СОШ, тоді як аніліновий фрагмент дає змогу хімічного / електрохімічного послідовного приєднання до нього (внаслідок процесу окиснювальної поліконденсації) ідентичних ланок з утворенням прищепленого до поверхні поліанілінового ланцюга (рис. 1) – фак-

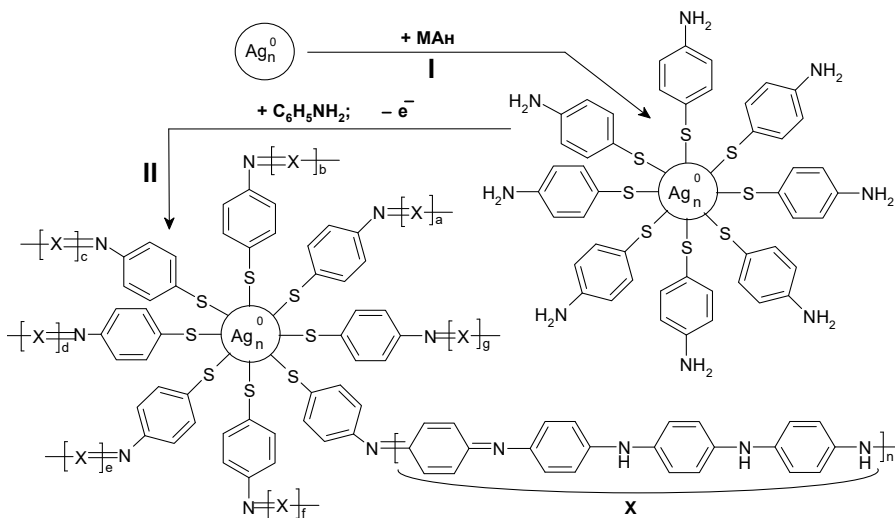


Рис. 1. Схематичне представлення двостадійної (I, II) модифікації срібних частинок, використовуючи підхід «прищеплення від»

Fig. 1. Schematic representation of two-stage (I, II) modifications of silver particles using the "grafting from" approach

тично одностадійного синтезу Ag-ПАН композиту. Особливо це важливо при використанні Ag-ПАН композитів при створенні біосенсорів, оскільки такі композиції не спричиняють денатурацію іммобілізованих на них білків, що можливо під дією іонів Ag^+ . Тому метою нашої роботи було апробувати композити ПАН з двостадійно модифікованими частинками срібла як платформи амперометричних біосенсорів для визначення глюкози.

Модифікацію електродів тонкими шарами Ag-ПАН композитів здійснювали електрохімічно, осаджуючи ПАН на робочий Pt електрод (10-кратне сканування потенціалу в інтервалі $(-0,2) - (+1,0)$ В зі швидкістю 50 мВ/с) з кислих розчинів аніліну, які містили наважку (4 мг/мл) первинно модифікованих ізомерними меркаптоанілінами мікрочастинок срібла (*n*-МАН-Ag). Особливістю електрохімічного осадження композитів ПАН-*n*-МАН-Ag є те, що у всіх випадках на циклічних вольтамперограмах окрім піків, які відповідають редокс-перетворенням ПАН, додатково виникає пік окиснення при +0,1 В та оборотний до нього пік відновлення в межах $(0,05 - 0,20)$ В, пов'язані з процесами окиснення-відновлення нанорозмірної (≥ 10 нм) фракції дисперсних частинок срібла, що знаходяться в розчині. Після іммобілізації ферменту (глюкозооксидаза типу X-S з *Aspergillus niger*, активність 157,5 од./г) на отриманій Ag-ПАН-платформі, для перешкодження його вимиванню на електрод наносили плівку Nafion[®]. Для порівняння ефективності введення у ПАН-матрицю срібних дисперсій модифікованих ізомерними МАН, було також протестовано ідентичний макет сенсора на суто поліаніліновій платформі. Дослідження сенсорних властивостей сконструйованих макетів здійснювали методом хроноамперометрії. На основі отриманих результатів були розраховані константа Міхаеліса-Ментен (K_M) та максимальний струм відклику (I_{max}). Ці та інші характеристики сенсорів, а саме діапазоном лінійності відклику та чутливістю, наведено в табл.

Виявлено, що всі сконструйовані макети сенсорів дають аналітичні відклики на додані кількості глюкози, проте найкращі результати було отримано для біосенсора на основі композиту ПАН-3-МАН-Ag, який показав значно вищі ($y \approx 2,5$ рази) струми відклику (див. табл.) і ті ж межі лінійності діапазону відклику (рис. 2), що й суто ПАН-сенсор. Найгіршу чутливість продемонстрував сенсор, де в полімерну матрицю медіатора було введено дисперсне срібло модифіковане 4-МАН. Такий результат пояснюється розривом ланцюга провідності з прищепленого ПАН на атом Ag по місцю сульфідного містка, тоді як за використання 3-МАН перенесення

Таблиця. Характеристики глюкозних амперометричних біосенсорів на основі композитних Ag-поліанілінових платформ

Table. Characteristics of glucose amperometric biosensors on the base of Ag-polyaniline composite platforms

Модифікуючий шар платинового електрода	Діапазон лінійності відклику, М	Чутливість, А·л/моль	I_{max} , мкА	K_M , М
ПАН-4-МАН-Ag	$0 - (1,0 \cdot 10^{-3})$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	0,0298	0,456
ПАН-3-МАН-Ag	$0 - (1,0 \cdot 10^{-3})$	$72,8 \cdot 10^{-9}$	0,150	2,60
ПАН-2-МАН-Ag	$0 - (0,8 \cdot 10^{-3})$	$40,7 \cdot 10^{-9}$	0,150	1,160
ПАН-ВНТ-3-МАН-Ag	$0 - (1,8 \cdot 10^{-3})$	$41,6 \cdot 10^{-9}$	0,043	0,073
ПАН	$0 - (1,1 \cdot 10^{-3})$	$26,4 \cdot 10^{-9}$	0,0340	0,073

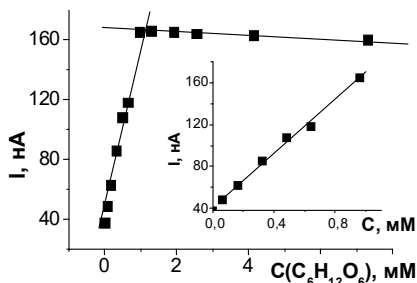


Рис. 2. Залежність струму відклику глюкозного біосенсора на платформі **Pt-ПАН-3-МАН-Ag** від концентрації визначуваного субстрату ($E=+0,6$ В, $pH=7,4$)

Fig. 2. Dependence of the response current of glucose biosensor on the concentration of determined substrate ($E=+0,6$ V, pH 7,4)

електрона можливе за рахунок взаємодії між атомами срібла та неподіленою парою електронів атома нітрогену (рис. 3). З метою подальшого підвищення провідності у композит ПАН-3-МАН-Ag під час синтезу було введено також вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Проте використання трикомпонентної платформи Pt-ПАН-ВНТ-3-МАН-Ag не призвело до суттєвого покращення характеристик біосенсора. Очевидно, що площа контакту ПАН з ВНТ є набагато більша, ніж з сріблом, а тому за відсутності ковалентного зв'язування ПАН з ВНТ, перенесення заряду в цій системі ускладнюється, що й пояснює погіршення характеристик сенсора.

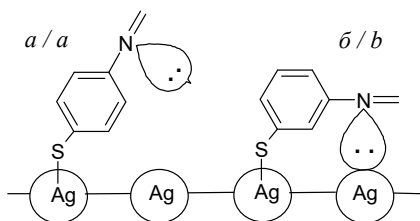


Рис. 3. Схематичне зображення зв'язування меркаптоанілінів з поверхню срібної частинки у випадку використання 4-МАН (а) та 3-МАН (б)

Fig. 3. Schematic image of the binding of mercaptoanilines to the surface of a silver particle in the case of use 4-MAn (a) and 3-MAn (b)

Отож, композити на основі ПАН та двостадійно модифікованих частинок срібла можуть бути використані як платформи для створення глюкозних біосенсорів. При цьому інкорпорація в полімерну матрицю частинок металу призводить до суттєвого зростання чутливості та діапазону лінійності відклику сенсора за рахунок, насамперед, збільшення провідності модифікуючого шару.

Oleksandr RESHETNYAK, Natalya DAVYDENKO

APPLICATION OF POLYANILINE COMPOSITES WITH SECONDLY MODIFIED SILVER PARTICLES AS THE PLATFORMS OF GLUCOSE AMPEROMETRIC SENSORS

Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mehofdiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua

The surface of platinum electrode were modified electrochemically by thin layers of Ag-polyaniline composites using the "grafting from" approach. It has been found that such modified electrodes can be used successfully as platforms of amperometric sensors for glucose. The analysis of the results shown that the best features has sensors when the 3-mercaptoaniline was used for the primary modification of disperse silver. It has been found that the use of other isomeric mercaptoanilines or introduction of carbon nanotubes in the composite leads to the deterioration of the characteristics of sensors as a result of a decreasing of the conductivity of the modifying layer.

Key words: silver microparticles, mercaptoaniline, polyaniline, amperometric biosensor, glucose

УДК 544.6:544.653.2/3

Ярина МОТОВИЛІНА, Дмитро БАБ'ЮК, Борис СКІП**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА П-АМІНОСАЛЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ
ТА ЇЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ**

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

Одержані полімери з поліаніліну та його похідних після добування володіють високою електропровідністю. Крім того, вони характеризуються достатньою стійкістю, високою механічною міцністю та електрохромними властивостями. Тому метою даної роботи був синтез із п-аміносалцилової кислоти (ПАСК) електропровідного полімеру та дослідження деяких його електрохімічних властивостей з метою його подальшого використання як електродний матеріал гальванічної батареї. Також паралельно проводився квантовохімічний розрахунок із метою встановлення оптимальних шляхів та механізму електрохімічної полімеризації.

У ролі об'єкту досліджень була ПАСК у вигляді готового 3% водного розчину препарату ПАСКОНАТ. Цей розчин підкислювався або підлужнювався за потреби сульфатною кислотою або натрій гідроксидом відповідно. Використовувались робочі графітовий електрод марки КОН-I-NOOR (Чехія) діаметром 0.7 мм та платиновий ВАСі діаметром 2 мм. Вольтамперні криві знімали з використанням потенціостатів CheapStat та ПИ-50-1 з комп'ютеризованим інтерфейсом для класичної триелектродної електрохімічної комірки. Перед проведенням кожної серії експериментів виконували контрольний запис циклічних вольтамперних кривих (ЦВАК) для 5 мМ розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ у фоновому електроліті 0.1 М КСІ. Запис кожної ЦВАК здійснювали після однотипної підготовки робочого електрода: травлення в гарячій хромовій суміші, промивання дистильованою водою, шліфування, ополіскування, ультразвукова обробка, ополіскування, витримка робочого електрода у робочому розчині впродовж 2 хв.

Електрохімічна поведінка робочого розчину ПАСКОНАТ при $pH=6.3$ (рис. 1) демонструє лише один пік в області електродних потенціалів +890 мВ відносно хлорсрібного електрода порівняння. Цей пік зміщується в більш позитивну область із ростом швидкості розгортки електродного потенціалу з величиною $R^2=0.99$, що вказує на достовірність такої тенденції. З цього випливає, що ПАСК окиснюється незворотно — в області зворотного ходу розгортки електродного потенціалу - відсутній комплементарний пік відновлення. Виявлення впливу швидкості розгортки на потенціал піку струму та кореня квадратного зі швидкості розгортки потенціалу на величину струму піку вказує на наявність значимих кореляцій між зазначеними параметрами. З огляду на відсутність комплементарних піків в області зворотного ходу ЦВАК, це вказує на повну незворотність електрохімічного процесу. Таким чином, доведено електрохімічну незворотність електрохімічного процесу, що має місце на електроді. Виходячи з вище наведеного, маємо підстави вважати, що решта електродних процесів, що розглядаються далі

— теж незворотні. Тому досліджень залежностей параметрів від швидкості розгортки у випадку несиметричності ЦВАК (анодна до катодна) не проводились.

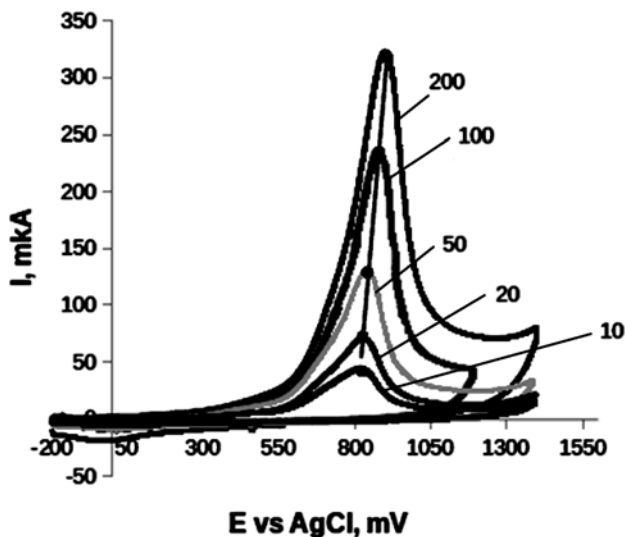


Рис. 1. ЦВАК 3% водного розчину ПАСК на фоні 1M Na₂SO₄ при 24°C, pH=6.3 для різних швидкостей розгортки (10÷200 мВ/с); робочий електрод - Pt(BASi) d=2 мм

Fig. 1. Cyclic voltammograms of aqueous 3% solution of p-aminosalicylic acid with 1M Na₂SO₄ support electrolyte at 24°C, pH=6.3 for different scan rates (10÷200 mV/s); the working electrode is Pt(BASi) d=2 mm

З метою отримання полімерного продукту — полі-ПАСК впродовж електрохімічного окиснення, використано результати ЦВАК рис. 1 та проведено електрополімеризацію в області електродних потенціалів відносно Ag/AgCl електрода порівняння від -200 мВ до 1400 мВ. З метою ідентифікації утворення полімерної плівки на електроді проведено реєстрацію ЦВАК у розчинах K₄Fe(CN)₆ та фоновому електроді за відсутності мономерів у ньому. Аналіз ЦВАК дає підстави стверджувати, що утворена полімерна плівка — електропровідна, а її структурні ланки зберігають електрохімічну активність.

Прогнозування ймовірних механізмів полімеризації проводилось шляхом квантово-хімічних розрахунків. Для цього використано метод теорії функціоналу Густина (DFT) з добре апробованим функціоналом B3LYP та валентно-розщеплений базисний набір з однією поляризаційною функцією 6-31G(d). Розрахунки проводились за допомогою програмного пакету Gaussian03. Спочатку було оптимізовано просторову структуру молекули ПАСК. Потім знайдено розподіл надлишкових електричних зарядів на всіх атомах. Виявлено, що найвищий позитивний заряд концентрується на 3-му атомі Карбону. Отже, саме по ньому буде йти електрофільна атака іншої молекули ПАСК під час окиснювальної електрохімічної полімеризації. Утворений димер повинен володіти ще вищою

реакційною здатністю до електрофільного заміщення внаслідок збільшення надлишкового заряду на 3-му атомі Карбону. Водночас цей атом знаходиться між двома площинами арильних фрагментів, які розташовуються у просторі між собою під кутом 72.47° . Тому доступ до нього наступного електрофільного реагенту блокуватиметься групами замісниками -ОН. Нарощування ланцюга приведе до ще більшого екранування активних центрів. Тому вирішальним фактором у швидкості подальшої електропілімеризації буде конкуренція між розподілом електронної густини та стеричних параметрів.

Щодо прогнозування електропровідних властивостей полімерів на основі ПАСК, то потрібно розрахувати різницю в енергіях LUMO-HOMO. Для нейтрального димеру вона складає 4.40 еВ. Якщо обидві аміногрупи в димері окиснені до іміногруп, то різниця в енергіях падає до 2.67 еВ. Якщо ж тепер такий окиснений димін протонувати, то утворений дикатіон володіє різницею енергій LUMO-HOMO в 1.35 еВ, що відповідає області електричної провідності. При підвищенні довжини полімерного ланцюга матиме місце подальше пониження різниці енергій внаслідок π -спряження. Зазначимо, що подібним чином веде себе і поліанілін. Отже, квантовохімічні розрахунки підтверджують електричну провідність полімерів на основі ПАСК.

Yaryna Motovylina, Dmytro Babyuk, Borys Skip

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF P-AMINOSALICYLIC ACID AND ITS ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
Department of Chemical Analysis, Control and Safety of Food Production,
Kotsubinsky Str., 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: d.babyuk@chnu.edu.ua*

Electrochemical behavior of aqueous 3% solution of p-aminosalicylic acid with 1M Na₂SO₄ support electrolyte at platinum and graphite electrodes has been studied. Cyclic voltammetry reveals irreversible processes during its oxidative polymerization. The formed polymer layer is electroconductive. Quantum chemical computations by DFT with B3LYP functional and 6-31G(d) basis set confirms that the polymer must be electroconductive.

Key words: p-aminosalicylic acid, cyclic voltammetry, electrochemical polymerization, electroconductive polymers, DFT computation, LUMO-HOMO gap

УДК 538.931

Viktor I. BULAVIN¹, Ivan M. V'YUNYK²,**NEAR SOLVATION OF SINGLY CHARGED ANIONS IN PRIMARY ALCOHOLS**¹*National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute",**Department of General and Inorganic chemistry,**2, Kyrpychova str., Kharkiv 61002, Ukraine, e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua*²*V.N. Karazin National University of Kharkiv.**department of inorganic chemistry, 4, Svoboda Sq., Kharkiv 61022, Ukraine*

Our article [1] is devoted to the investigation of near solvation of singly charged ions with different in nature and composition. We established [1] a correlation between deviation of translational (diffusion) displacement length (\bar{d}) from the Stokes law ($\bar{d} - r_i$) (r_i – structural radius of ion) and solvability of these ions according to Samoilov [2]. Parameter ($\bar{d} - r_i$) is offered as a quantitative measure of ions influence on translational exchange of water molecules of the nearest to ion environment on molecules in bulk water. The inequalities ($\bar{d} - r_i$) < 0 or $\bar{d} / r_i < 1$ are recommended as a criterion for negative ion solvation, and ($\bar{d} - r_i$) > 0 or $\bar{d} / r_i > 1$ for positive one.

Interpretation of results, which received in work [1], was carried out according to kinetic theory of solvation. According to this theory, near solvation is caused by short-range ion-molecular (I-M) and intermolecular interactions (near ion and near molecules in bulk water). The essence of negative solvation is that the bonds I-M are weaker than the bonds between the molecules (M-M), and for positive solvation – on the contrary [2]. The following conditions are accomplished for interpreting the parameter \bar{d} : the Stokes-Einstein law is strictly satisfied for a spherical ion moving in a continuous medium (continuum) with radius r_i . Beside this radius is considered as indispensable and unvaried property of ion on condition that on the last acts only braking force caused continuum viscosity. The criterion for the fulfillment of this condition is equality $\bar{d} = r_i$. If the condition is not met, this is regarded as a deviation from the Stokes-Einstein law.

The purpose of present work is studying of influence of single charged anions on translational motion of molecules of primary alcohols (from methanol to n-propanol). Diffusion coefficients and parameters \bar{d} and ($\bar{d} - r_i$) have been calculated for 7 singly charged anions (Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , CNS^- , NO_3^- , BPh_4^-) in these n-alcohols at temperatures from 258.15 to 298.15 K according to the technique [1]. The calculation values D_i^0 and \bar{d} were carried out, by using the known equations (1) and (2):

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 \quad (1); \quad \bar{d} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_i^0} \quad (2)$$

In equations (1) and (2) R – the gas constant; T – the temperature (in kelvins); z_i – the ion charge; F – the Faraday number; k – the Boltzmann constant; η_0 – solvent viscosity. λ_i^0 is the experimental value of limiting molar electric conductivity for singly charged

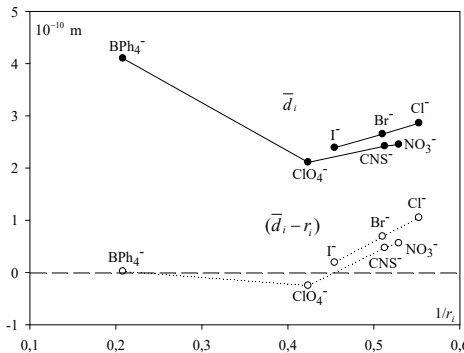


Fig. 1. Dependence of parameters \bar{d} and $(\bar{d} - r_i)$ on $1/r_i$ for anions in methanol at 298 K

Рис. 1. Залежність параметрів \bar{d} та $(\bar{d} - r_i)$ від $1/r_i$ для аніонів в метанолі при 298 К

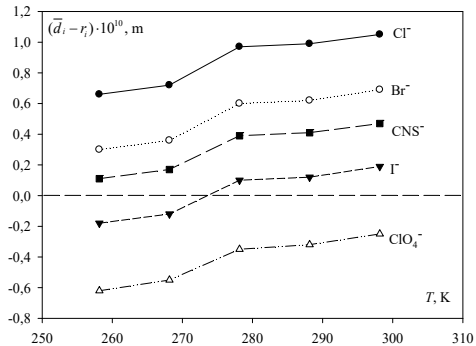


Fig. 2. Polytherms $(\bar{d} - r_i)$ for anions in methanol

Рис. 2. Політерми $(\bar{d} - r_i)$ для аніонів в метанолі

anions [4-6]. For the calculation of parameter $(\bar{d} - r_i)$, we used the same values of radii, as in work [1].

By analyzing the results of calculations obtained for the quantity of parameters \bar{d} and $(\bar{d} - r_i)$, the following regularities were revealed.

1. The value of \bar{d} depends on structural radius of the ion, the temperature (Fig. 1) and solvent.
2. The dependence of \bar{d} on the structural ion radius is asymmetric curve with a minimum (fig. 1). In each of primary alcohols the minimum point belongs to the ion ClO_4^- . An example of the isotherm $\bar{d} - 1/r_i$ is shown in Fig. 1 for anions in methanol at 298.15 K.
3. Parameter $(\bar{d} - r_i)$ depends on structural radius of the ion too. Isotherms $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ in methanol are the curves with a minimum (Fig. 1), but in ethanol and n-propanol are the broken lines.
4. Polytherms \bar{d} and $(\bar{d} - r_i)$ have positive temperature coefficient (TC) in methanol (Fig. 2). TC decreases with the transition to ethanol and n-propanol and with increase of r_i too.
5. All these anions can be separated to three groups on the basis of the sign of parameter $(\bar{d} - r_i)$ at the studied temperatures: a) negative solvated ions: ClO_4^- in methanol; BPh_4^- in ethanol; b) the ions, for which there are a transition from negative solvation to positive: I^- in methanol; ClO_4^- in ethanol; BPh_4^- in n-propanol; c) positive solvated ions (all other).
6. The values \bar{d} for the same ion in a series $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}-\text{EtOH}-\text{n-PrOH}$ at a constant temperature increase. This indicates a weakening of their deceleration caused by a structured solvent.

Fact of negative solvation of I^- , ClO_4^- , BPh_4^- ions by primary alcohols, which established by us, is due to two interconnected processes: destructive effect of the ion on the solvent and structuring of the last. An increase in the mobility of solvent molecules near the some ions in comparison with a pure solvent is caused by: for ClO_4^- ion – by delo-

calization of charge across several oxygen atoms; in case of Γ^- ion – by decrease in the electron charge density and for BPh_4^- ion – by weak interactions I–M. On the other hand, more blocked exchange of molecules in a pure solvent at lower temperatures can be associated with the depolymerizing of hydrogen-bound molecules which result in formation of cyclic associates [6].

1. Bulavin V.I., V'yunyuk I.M., Lazareva Ya.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions // Ukr. J. Phys. – 2017.– Vol. 62, № 9. – P. 769-778.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 179 с.
3. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // J. Solut. Chem. – 2012. – Vol. 41, Is 11. – P. 2082–2090.
4. Barthel J., Krell V., Iberl L. et al Conductance of 1-1 electrolytes in methanol solutions from –45 to +25 °C // J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 214, № 1-2. – P. 485-505.
5. Barthel J., Neueder R., Feuerlein F. et al Conductance of electrolytes in ethanol solutions from –45 to 25 °C // J. Solut. Chem. – 1989. – Vol. 12, № 7. – P. 449-471.
6. Губский С.М., Вьюнник И.Н. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1 электролитов в 1-пропаноле. IV. Ионная подвижность // Ж. физ. химии. – 1992.– Т. 66, № 7. – С. 1787-1793.

Віктор Булавін¹, Іван В'юник²

БЛИЗНЯ СОЛЬВАТАЦІЯ ОДНОЗАРЯДНИХ АНІОНІВ У НАСИЧЕНИХ СПИРТАХ

¹Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
кафедра загальної та неорганічної хімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua

²Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
кафедра неорганічної хімії, пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

Розраховані коефіцієнти дифузії і довжини трансляційного (дифузійного) зміщення (\bar{d}) 7 однозарядних аніонів (Cl^- , Br^- , Γ^- , ClO_4^- , CNS^- , NO_3^- , BPh_4^-) у насичених спиртах від метанолу до н-пропанолу при 258.15 - 298.15 К. з літературних даних щодо граничної молярної електричної провідності цих іонів. Показано, що параметр $(\bar{d} - r_i)$ (r_i – структурний радіус іона) корелює з типом сольватованості останнього. При значеннях $(\bar{d} - r_i) > 0$ іони сольватовані позитивно. Навпаки, при $(\bar{d} - r_i) < 0$ іони сольватовані негативно. Встановлено, що ClO_4^- іон у метанолі та BPh_4^- іон у етанолі сольватовані негативно. Для іонів Γ^- у метанолі, ClO_4^- у етанолі та BPh_4^- у н-пропанолі спостерігається перехід від позитивної до негативної сольватації. Інші іони сольватовані позитивно.

Ключові слова: однозарядні аніони, дифузія, електрична провідність, довжина дифузійного зміщення, радіус Стокса, негативна сольватація

УДК 544.72 (628.349.08)

Леонід СИСА, Юрій РУДИК, Ярослав КИРИЛІВ

ГЕТЕРОГЕННА КРИСТАЛІЗАЦІЯ З РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ПОВЕРХНІ АЛЮМОСИЛКАТНИХ СОРБЕНТІВ ПІД ВПЛИВОМ МІКРОХВИЛЬОВОГО ОПРОМІНЕННЯ

*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79007, м. Львів, Україна, e-mail: teacher_leon@ukr.net*

Перспективним напрямком сучасної електрохімії є вивчення взаємодії надвисоко-кочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ, або мікрохвиль) із різними матеріалами. На даний час виявлено, що мікрохвильове випромінювання здатне в десятки і сотні разів прискорювати значну кількість хімічних реакцій, спричиняти швидке об'ємне нагрівання рідких і твердих зразків, ефективно видаляти вологу з твердих, у тім числі і з високопористих речовин, модифікувати Властивості різних сорбентів [1].

У своїх попередніх роботах автори повідомляли про покращення сорбційних характеристик природного глинистого сорбенту бентоніту після опромінення мікрохвилями суспензії на його основі. Серед іншого, досліджувався процес вилучення у такий спосіб деяких важких металів з водних розчинів [2 та ін.].

Пізніше, при детальнішому вивченні відпрацьованого (насиченого металами) бентоніту методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ; мікроскоп РЕММА-102-02) було виявлено, що на поверхні бентоніту утворилась значна кількість мікрочастинки нової фази (рис. 1, б), яких не було на СЕМ-фотографії нативного зразка сорбенту (рис. 1, а). Зокрема, коли як модельний розчин для вивчення процесу сорбційної очистки було використано водний розчин $ZnSO_4$, то після мікрохвильового опромінення робочої суспензії, відстоювання, відділення та висушу-

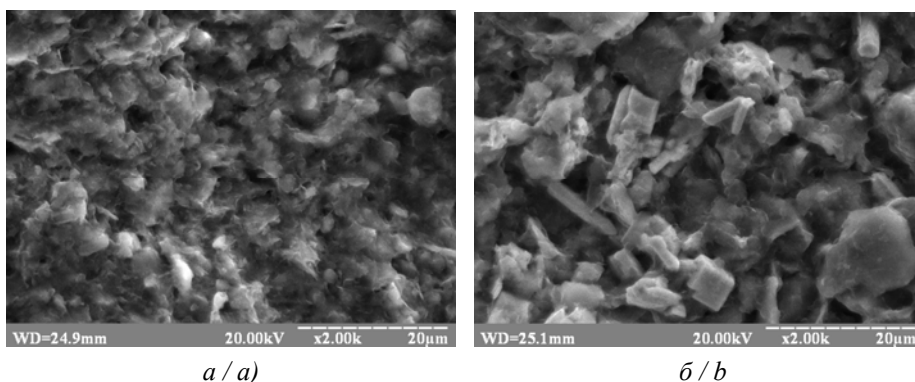


Рис. 1. Мікрофотографії зразків бентоніту: а) нативного; б) опроміненого мікрохвилями у водному розчині $ZnSO_4$

Fig. 1. Micrographs of bentonite samples: a) native; b) irradiated with microwaves in aqueous solution of $ZnSO_4$

вання бентоніту при 90 °С, на його поверхні знайдено ограничені мікрочастинки (рис. 1, б). За допомогою енергодисперсійного аналізу (ЕДА; той же мікроскоп) встановлено, що вони є індивідуальною сполукою цинку. Методом рентгенофазового аналізу порошку (РФА; дифрактометр ДРОН-3.0) виявлено, що нова фаза (мікрочастинки) – це гідратований полісилікат Цинку $Zn_4[Si_2O_7][OH]_2$.

Як відомо, центр кристалізації (зародок) – це просторова комбінація іонів, в якій відстані між центрами сусідніх іонів рівні відповідним параметрам майбутньої кристалічної решітки, а сам характер їх розташування відповідає формі майбутньої кристалічної решітки, але при цьому зв'язку між іонами відсутні. Центр кристалізації може виникнути тільки в тих мікрооб'ємах, склад і будова яких відповідають за складом і будовою структурі заново утвореної твердої речовини.

Серед теорій зародження кристалів з розчинів окреме місце займає вчення про вплив електричного та магнітного полів на цей процес. Зокрема, досить детально розроблені положення про кристалізацію неорганічних солей з водних розчинів на стаціонарних електродах під впливом постійного або змінного струму [3].

Багатьма дослідниками відмічається, що мікрохвилі спричиняють інтенсивні коливання сорбованих молекул (диполів) води. У випадку вологих алюмосилікатних сорбентів (в т.ч. глинистих) це призводить до випаровування води, а також до часткового руйнування поверхневих частин алюмосилікатного каркасу та розриву зв'язків у «сіольних» групах $\equiv Si-OH$.

Останній процес, а також гідроліз утворених при руйнуванні каркасу силікат-іонів SiO_3^{2-} , призводить до збільшення кількості «вільних» гідроксильних груп (тобто, до зростання рН розчину). Внаслідок таких перетворень зростають кількість та розміри мікропор на поверхні алюмосилікатних сорбентів, а це, у свою чергу, покращує їх сорбційні параметри [4].

На думку авторів, мікрохвильове опромінення суспензії сприяє набагато інтенсивнішому, ніж просто теплове, перемішуванню, та виникненню біля поверхні сорбенту складних фазових композицій: молекули води, сульфат-іони, гідроксид-іони, силікат-іони, іони металів. У короткі моменти часу створюються саме ті сприятливі умови, коли у певних мікрооб'ємах розчину виникає той же хімічний склад і наближена псевдокристалічна будова (метафаза), які відповідають за складом і будовою майбутній твердій речовині.

Очевидно, що з даного набору іонів найбільш ймовірним є утворення саме складних гідратованих силікатів металів. Утворення в таких умовах кристалів сульфату або гідроксиду Цинку малоімовірні (хоча такі варіанти також перевірялись за даними РФА) через значне розбавлення розчину.

Ще одним важливим фактором на користь виникнення та росту у цих умовах мікрочастинки полісилікатів Цинку є наявність у безпосередній близькості до цих мікрооб'ємів (метафази) твердої поверхні сорбенту. Кристалічні фази, які складають основу бентоніту (монтморилоніт, кварц, хлорит, гідрослюда тощо) володіють тими ж самими кристалохімічними структурними мотивами, що й майбутній полісилікат, тому цілком можуть виконувати роль своєрідної «псевдозатравки».

Не можна також виключати гіпотезу про те, що значний вклад у цей процес вносить посилення теплових коливань (фононів) «приповерхневих» іонів у структурі алюмосилікатів під дією НВЧ ЕМВ.

Враховуючи сказане вище, можна стверджувати, що енергійне перемішування мікрооб'ємів розчину солі металу узгодженими коливаннями сорбованих диполів води під дією мікрохвиль створюють енергетично вигідні фазово-іонні комбінації поблизу поверхні твердих алюмосилікатів. Така ситуація здатна значно покращити стеричний фактор для подолання енергетичного бар'єру при переході від рідкої (або псевдокристалічної) метафази до зародку повноцінного кристалу полісилікату металу.

Цей факт може мати реальне практичне застосування. Зокрема, сорбційне вилучення іонів важких металів з водних розчинів (наприклад, очистка стічних вод) під впливом мікрохвильового опромінення може відбуватись не тільки за схемами моно- або полішарової адсорбції, а й одночасної кристалізації складних солей цих металів на поверхні алюмосилікатного сорбенту.

1. Бердоносів С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменська І.В. Мікрохвильове излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
2. Суса Л. В., Рудик Ю. І., Концур А. З. Аналіз ізотерм адсорбції іонів цинку на бентоніті після обробки його надвисокочастотним випромінюванням // Екологічна безпека. – 2017. – № 2 (24). – С. 45–51.
3. Chiang Pen-Pon and Donohue M. D. A kinetic approach to crystallization from ionic solution. I. Crystal growth // J. Colloid. Interface Sci. – 1988. – Vol. 122, Is. 1. – P. 230–250.
4. Surendra B.S., Veerabhadraswamy M., Anil kumar H.G., Kendagannaswamy B.K., Nagaswarupa H.P., Prashanth S.C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – P. 11727–11736.

Leonid Sysa, Yuriy Rudyk, Yaroslav Kyryliv

HETEROGENEOUS CRYSTALLIZATION FROM ELECTROLYTES ON THE SURFACE OF ALUMINOUS SORBENTS ON INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION

*Lviv State University of Life Safety
vul. Kleparivska, 35, Lviv, 79007, Ukraine. E-mail: teacher_leon@ukr.net*

The effects of microwaves treatment of an aqueous suspension of clay sorbent bentonite with a model solution of zinc sulfate are studied. The microstructure of the surface of bentonite after sorption cleaning was studied by scanning electron microscopy, energy dispersive and X-ray phase analysis. It is shown that the microcrystals formed on the surface of the sorbent are complex hydrated zinc polysilicate. A possible mechanism for the formation of crystal nuclei under the action of microwaves is proposed.

Key words: microwaves, electrolytes, heterogeneous crystallization, aluminous sorbents

УДК 544.653.2/3

В'ячеслав БАРСУКОВ**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ
В СИСТЕМАХ З ТВЕРДОФАЗНИМ РЕАГЕНТОМ**

*Київський національний університет технологій та дизайну,
кафедра електрохімічної енергетики та хімії,
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна, e-mail: v-barsukov@i.ua*

Твердофазні нерозчинні і важкорозчинні реагенти дуже поширені в електрохімічній практиці і знаходять широке застосування як анодних і катодних матеріалів багатьох хімічних джерел струму, важкорозчинних анодів в гальванотехніці, в системах захисту від корозії, електрохімічних методах аналізу, електрохімічних сенсорах, хемотроніки та інших сучасних напрямках електрохімічної науки і технології. Разом з цим, теорія процесів переносу заряду в твердофазних системах розвинута недостатньо і спирається, головним чином, на класичні теоретичні уявлення про імпеданс Варбургу, які сформульовані переважно для рідкофазних реакцій на границі «розчин електроліту – тверда фаза» (див., наприклад [1]).

Зокрема, дуже поширеними в сучасній електрохімічній літературі є уявлення про «дифузію протонів (або іонів літію, натрію) в твердій фазі», наприклад, в електродах хімічних джерел струму (ХДС) з твердофазним реагентом. При цьому, як правило, апріорі вважають, що саме процес дифузії катіонів є уповільненою стадією процесу розряду (заряду) електроду. В подальшому з експериментальних даних намагаються розрахувати коефіцієнт дифузії D протонів (іонів літію, натрію) в твердій фазі, виходячи з припущення про можливість застосування до отриманих експериментально залежностей дифузійного рівняння Фіку. Необхідно відзначити, що такий підхід не є обґрунтованим по ряду причин, зокрема:

- 1) Рушійною силою переносу заряду в будь-якій твердофазній електрохімічній системі є *в першу чергу* різниця прикладених потенціалів та відповідна напруженість електричного поля в об'ємі твердої фази і на границях розділу фаз; тому перенос заряду в твердій фазі в будь-якому випадку здійснюється переважно шляхом *міграції*, а не дифузії;
- 2) Типові процеси дифузії в твердому тілі мають занадто низьку швидкість. Наприклад, електрофізичні процеси проникнення іонів одного металу в інший метал при їх безпосередньому «ідеальному» контакті під впливом різниці концентрацій тривають кілька місяців і навіть років (в залежності від природи металів). Тому характеристичний час процесів дифузії не є співрозмірним із тривалостями електродних процесів при розряді (заряді) акумуляторів (десятки хвилин, години) і особливо – електрохімічних конденсаторів (долі секунди, секунди).

Можна показати, що в багатьох реальних системах за участю твердофазних реагентів процес дифузії в твердій фазі взагалі відсутній як такий. Наприклад, спроби визначити коефіцієнт дифузії протонів D в твердій фазі оксидно-нікелевого електроду (ОНЕ) в рамках розглянутого вище типового підходу призвели до того, що в різних літературних джерелах автори оцінюють кількісні значення D від 10^{-5}

до 10^{-16} см²/с. Зрозуміло, що така оцінка з різницею в 11 порядків свідчить, перш за все, про неадекватність дифузійної моделі для ОНЕ взагалі. Виконані нами в свій час дослідження (наприклад [2]) показали, що необхідно враховувати в моделях відомий експериментальний факт присутності в зерні ОНЕ міжшарової води, стабілізованої шаруватою структурою гідроксидів нікелю (II, III). Тоді становиться можливим принципово інший механізм переміщення протонів в зерні ОНЕ, а саме – гротгусівський механізм переносу протонів по міжшаровій воді. Існування альтернативних можливостей для *гротгусівського, тунельного, перескакувального* та інших швидких міграційних механізмів переміщення катіонів в різноманітних твердофазних системах часто взагалі знімає питання про існування такого довготривалого, неконкурентноздатного і енерговитратного процесу, як дифузія важких заряджених частинок в твердій фазі. Взагалі, кінетику процесів в твердому реагенті необхідно починати розглядати як *макрокінетику* вже на рівні одного зерна реагента [2], подібно тому, як вона розглядається при моделюванні розподілу струму по товщині, висоті або поверхні пористих твердофазних електродів (наприклад [3]).

В намаганні обґрунтувати модель дифузії протонів (катіонів) в твердій фазі ОНЕ, електропровідних полімерів та деяких інших систем з твердофазним реагентом деякі дослідники приводять як доказ існування лінійної залежності між струмами піків на вольт-амперних кривих I_{\max} і коренем квадратним із швидкості розгортки потенціалу $\sqrt{\mathcal{G}}$. Дійсно, такий характер потенціодинамічних залежностей свідчить про наявність дифузійних обмежень, але математично він обґрунтований тільки для рідинно-фазних, а не для твердофазних реакцій.

Ми можемо довести, що наявність лінійної залежності від $\sqrt{\mathcal{G}}$ струмів піків I_{\max} , а також різниці потенціалів між анодним і катодним піками ΔE_{\max} не є доказом дифузійних обмежень для реакцій з твердофазним реагентом, а свідчить скоріше про обмежений запас ємності Q активного матеріалу в подібних системах.

Математичний аналіз твердофазних систем з певним запасом ємності Q призводить до наступних лінійних співвідношень між вказаними параметрами і $\sqrt{\mathcal{G}}$:

$$I_{\max} = \sqrt{2 \cdot G \cdot Q} \cdot \sqrt{\mathcal{G}}; \quad (1);$$

$$\Delta E_{\max} = \mathcal{G} \cdot T = \sqrt{\frac{2Q}{G}} \cdot \sqrt{\mathcal{G}}. \quad (2).$$

Необхідно звернути увагу на те, що при отриманні рівнянь (1), (2) не було зроблено жодних припущень щодо механізму електрохімічного процесу в твердофазній системі (дифузійний, міграційний, змішаний або інший). В основі отримання цих рівнянь фактично лежить тільки припущення про лінійність вольт-амперної характеристики електроду в певному діапазоні потенціалів

$$I = G \cdot \Delta E, \quad (3),$$

яке часто виконується в пористих електродах (принаймні, в початковому діапазоні потенціалів). Якщо це припущення не виконується в усьому широкому діапазоні потенціалів, то при знятті експериментальних потенціодинамічних кривих в тако-

му діапазоні потенціалів будуть спостерігатись певні відхилення вказаних залежностей (1), (2) від лінійних. Разом з цим, будь-яку вольт-амперну характеристику електроду можливо розбити на лінійні ділянки ΔE_i з провідністю G_i для яких рівняння (3) виконується строго.

Наведені в доповіді експериментальні дослідження багатьох систем з твердофазним реагентом вказують на існування лінійних залежностей між I_{\max} та \sqrt{g} ; ΔE_{\max} та \sqrt{g} . Природа виникнення піків струму на потенціодинамічних кривих ніяк не пов'язана з дифузійними обмеженнями в твердій фазі, а обумовлена вичерпаністю к певному часу основного запасу ємності електроактивного компонента в системі з твердофазним реагентом.

1. Haman C.H., Hamnett A., Vielstich W. *Electrochemistry*. – Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998: – 423 P.
2. Barsukov V.Z., Sagoyan L.N., Rogoza B.E. et al. The Nickel Hydroxide Electrode in Alkali Batteries/ *Batteries for Portable Application and Electric Vehicles* / C.F. Holmes, A.R. Landgrebe (Eds.) // Pennington, NJ: The Electrochem. Society Inc., 1997. – P. 823–827.
3. Barsukov V., Langouche F., Khomenko V. et al. Modeling of porous graphite electrodes of hybride electrochemical capacitors and lithium-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* – 2015. – Vol. 19, Is. 9. – P. 2723–2732.

Viacheslav Barsukov

THE FEATURES OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN SYSTEMS WITH SOLID PHASE REAGENT

Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, Nemyrovich-Danchenko str., 2, 01011 Kyiv, Ukraine, e-mail: v-barsukov@i.ua

The theory of processes in systems with solid phase reagents is not developed enough and based on the classical concepts, which are formulated mainly for liquid-phase reactions at the boundary "electrolyte solution - soluble solid phase". In particular, there is a quite popular conception for diffusion of protons (or lithium or sodium ions) in a solid phase. In reality, the processes of charge transfer in a solid phase have rather migratory than diffusive nature. The rates of migration exceed the rates of diffusion process in a solid phase in a few orders. This is especially typical for the Grotgus, tunnel, hopping and other mechanisms of charge transfer in systems with solid-phase reagent, which represent a fast alternative to slow diffusion transfer.

We have shown also in this paper that the peak currents on the potentiodynamic curves are proportional often to the square root of the rate of potential expansion. However, this is not proof of the diffusion of cations in the solid phase, but indicates only the exhaustion of the reservoir capacity in a solid-phase system.

Key words: solid phase reagents, diffusion of cations, migration mechanisms, potentiodynamic curves

УДК 544.6

***Ольга ОВЧАРЕНКО, Микола САХНЕНКО, Світлана РУДНЕВА,
Олексій МАТИКІН, Максим ВОЛОБУЄВ***

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
кафедра фізичної хімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: olgaovcharenko@kpi.kharkov.ua*

Створення матеріалів різного функціонального призначення з високим рівнем експлуатаційних властивостей є науково-технічною задачею сьогодення. Основним класом матеріалів, що поєднують в собі такі протилежні якості, як легкість і міцність та дозволяють забезпечити мінімальну масу конструкції з максимальною зносостійкістю, є композиційні матеріали. Композиційні матеріали можуть бути отримані з використанням різноманітних технологій, однак, технологія електрохімічного осадження забезпечує широкі можливості формування покриттів з заданими властивостями, що потребує розроблення наукового підґрунтя для практичного застосування хімотехнологічних процесів. Композиційні електрохімічні покриття (КЕП) отримують з електролітів-суспензій, де до базових електролітів додають речовину іншого хімічного та термодинамічного складу. Частинки другої фази співосаджуються з металом, що надає покриттям унікальні фізико-механічні властивості [1, 2], тому встановлення кінетичних закономірностей електроосадження матричних металокерамічних композиційних покриттів і виявлення оптимальних умов електролізу зумовило мету дослідження.

Композиційні електрохімічні покриття на основі міді та нікелю отримували в гальваностатичному режимі електрофоретичним методом з електролітів-суспензій. КЕП на основі міді синтезували з дифосфатного електроліту, композити Ni-Al₂O₃ з сульфатного електроліту нікелювання з варійованим вмістом частинок другої фази. Як дисперсну фазу до базових розчинів електролітів додавали гідрозоль оксиду алюмінію, що містить 4,0–4,6 г/дм³ частинок дисперсної фази, тим самим вміст Al₂O₃ у розчині електролітів становить від 1,0 до 2,5 г/дм³ [3, 4]. Електроосадження проводили з використанням джерела постійного струму Б5-50 в комірці з робочим об'ємом 50 мл при густині струму 2,0 – 3,0 А/дм², температурі електролітів 25 – 30 °С, протягом 40 – 60 хв.

Вольтамперометричні вимірювання проводили за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР 8 в стандартній скляній електрохімічній комірці ЯСЕ–2 ТУ 25 – 05. Визначення закономірностей катодного осадження композитів на основі міді та нікелю проводили на сталевому електроді в розведених розчинах робочих електролітів при концентрації іонів металів з додаванням дисперсної фази гідрозолу оксиду алюмінію. Поляризаційні залежності реєстрували на фоні Na₂SO₄. Суспензію готували з варійованим співвідношенні дисперсної фази та дисперсійного середовища – від 1:40 до 1:100, відповідно до вмісту дисперсної фази в робочому електроліті.

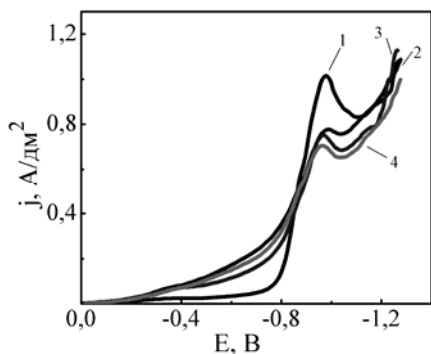


Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності: 1 – без додавання дисперсної фази; 2, 3, 4 – з додаванням дисперсної фази в співвідношенні, відповідно 1:30, 1:40, 1:50

Fig. 1. Cathodes polarization dependencies: 1 – without adding a dispersed phase; 2, 3, 4 – with the addition of the dispersed phase in the ratio, respectively, 1:30, 1:40, 1:50

Отримані поляризаційні залежності показали, що при додаванні дисперсної фази спостерігається симбатне збільшення густини струму в інтервалі потенціалів $-0,1 \dots -0,8$ В (рис. 1), що свідчить про адсорбцію частинок гідрозолу на поверхні катода. Аналіз поляризаційних залежностей свідчить, що виділення міді, при додаванні до електроліту дисперсної фази, також залишається двостадійним, але кут нахилу залежностей збільшується, що в свою чергу указує на кінетичні ускладнення стадії розряду. Причиною такого характеру катодної реакції є факт того, що моно- та білігандні дифосфатні комплекси міді мають від'ємний заряд, як і гранула гідрозолу оксиду алюмінію. Введення другого аніону призводить як до витіснення комплексів міді з ПЕШ, так і до конкурентної адсорбції на електроді. В результаті кількість мідьвмісних частинок у приелектродному шарі зменшується, що веде до зміни швидкості процесу [5, 6].

Поляризаційні залежності відновлення іонів нікелю, отримані при додаванні дисперсної фази, вказують на збільшення граничних струмів з зростанням вмісту фази Al_2O_3 в електроліті (рис. 2).

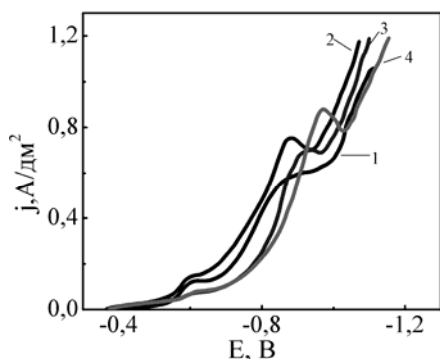


Рис. 2. Катодні поляризаційні залежності: 1 – без додавання дисперсної фази; 2, 3, 4 – з додаванням дисперсної фази в співвідношенні, відповідно 1:80, 1:90, 1:100

Fig. 2. Cathodes polarization dependencies: 1 – without adding a dispersed phase; 2, 3, 4 – with the addition of the dispersed phase in the ratio, respectively, 1:80, 1:90, 1:100

Збільшення граничної густини струму при відновленні іонів Ni^{2+} відбувається за рахунок декількох факторів. При нікелюванні відбувається виділення водню, що призводить до утворення гідроксиду нікелю та пасивації катода. Але гранула гідрозолу оксиду алюмінію містить гідроксид-іони, як потенціалвизначальні іони міцели [7], які у приелектродному шарі беруть участь в міцелутворенні та поглина-

ються колоїдною частинкою. Саме завдяки цьому знижується імовірність локального залуження і пасивації катоду, що і призводить до зростання граничної густини струму.

Таким чином виявлено, що додавання гідрозолу оксиду алюмінію до складу базових електролітів не змінює механізм катодних реакцій, але впливає на значення граничного струму, а саме, при електросинтезі мідних композитів, граничний струм зменшується внаслідок витіснення комплексів міді з ПЕШ та конкурентної адсорбції на електроді. Додавання дисперсної фази до сульфатного електроліту нікелювання, на відміну від дифосфатного електроліту міднення, призводить до зростання граничних струмів внаслідок зниження імовірності локального залуження і пасивації катоду.

1. Fang T.-H., Jain S.-R., Chuu D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // *Appl. Surface Sci.* – 2004. – Vol. 228. – P. 365–372.
2. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Скнар Ю.Е. Электрохимический синтез и свойства композиционных покрытий на основе переходных металлов // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2015. – Т. 2. – С. 25–45.
3. Sakhnenko N.D., Ovcharenko O.A., Ved' M.V. Electrodeposition and Physicomechanical Properties of Coatings and Foil of Copper Reinforced with Nanosize Aluminum Oxide // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2014. – Vol. 87, No 5. – P. 596–600.
4. Sakhnenko N.D., Ovcharenko O.A., Ved' M.V. Electrochemical Synthesis of Nickel-Based Composite Materials Modified with Nanosized Aluminum Oxide // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 88, No 2. – P. 267–271.
5. Орехова В.В., Андрищенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Харьков: Вища школа, 1979. – 144 с.
6. Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М. Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов // *Итоги науки и техники. Серия Коррозия и защита от коррозии.* – М.: ВИНТИ, 1990. – Т. 16. – С. 3–54.
7. Thieming D., Bund A. Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings // *Surface Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 42, – P. 2976–2984.

Olga Ovcharenko, Mykola Sakhnenko, Svitlana Rudniva, Olexiy Matikin, Maksym Volobuev

KINETIC LAWS OF ELECTRODEPOSITION OF COMPOSITE SYSTEMS

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

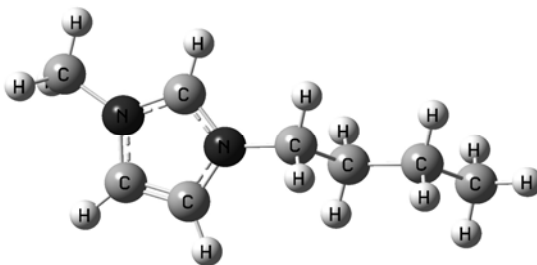
The results of studying the kinetic regularities of the reduction of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from copper diphosphate electrolyte and nickel plating sulfamate electrolyte are presented. Graphoanalytical processing of the polarization dependences of the current density on the rate of change of potential is carried out. The effect of the hydrosol of aluminium oxide on the process of electrodeposition of metals is established.

Key words: kinetic regularities, polarization dependencies, current density, hydrosol, electrodeposition

УДК 541.135:544.353.2:531.756

Вікторія КАРАБЦОВА, Анастасія РЯБЧУНОВА, Олег КАЛУГІН**МІКРОСКОПІЧНА БУДОВА БІНАРНИХ СИСТЕМ ІОННА РІДИНА –
ПРОПІЛЕНКАРБОНАТ***Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, кафедра неорганічної хімії,
майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна, e-mail: karabitsovan@gmail.com*

На теперішній час іонні рідини (ІР) в сумішах з органічними молекулярними рідинами (МР) широко використовуються в різноманітних електрохімічних приладах [1]. В таких системах використовують, як правило, ІР на основі 1-бутил-3-метилімідазолія (ВМІМ⁺) (рис. 1), а також розчинники з широким електрохімічним вікном: ацетонітрил, γ -бутиролактон, етиленкарбонат та пропіленкарбонат (ПК) [2]. Важливі з практичної точки зору макроскопічні властивості бінарних сумішей ІР з МР залежать від сукупності іон-іонних, іон-молекулярних та міжмолекулярних взаємодій.

**Рис. 1.** Будова катіону 1-бутил-3-метилімідазолія (ВМІМ⁺)**Fig. 1.** The structure of 1-butyl-3-methylimidazolium cation (BMIM⁺)

В даній роботі використана комбінація денсиметричного експерименту та молекулярно-динамічного моделювання з метою детального дослідження сольватації катіона ВМІМ⁺ в ПК.

В роботі визначена густина розчинів трьох іонних рідин тетрафлуороборату (ВМІМВF₄), гексафлуорофосфату (ВМІМPF₆) і броміду (ВМІМBr) 1-бутил-3-метилімідазолія в пропіленкарбонаті в інтервалі концентрацій 0.005 – 0.1 моль/дм³ при температурах 298.15, 318.15, 338.15 та 358.15 К.

Отримані з денсиметричного експерименту дані про уявні парціальні мольні об'єми V_ϕ (рис. 2) досліджених систем, були описані рівнянням Мессона:

$$V_\phi = \bar{V}_2^0 + S_v \cdot c^{1/2}. \quad (1)$$

Згідно з рівнянням Мессона були визначені граничні парціальні мольні об'єми розчиненої речовини \bar{V}_2^0 . Для того, щоб провести оцінку парціального мольного об'єму (ПМО) \bar{V}_i^0 ВМІМ⁺ були використані літературні дані по ПМО аніонів при 298.15 К. Припускаючи, що граничний парціальний мольний об'єм іона \bar{V}_i^0 може

бути представлений сумою власного об'єму іона \bar{V}_{intr}^0 та величини $\Delta\bar{V}_i^0$ (2), яка описує всю суму змін в найближчому оточенні іона:

$$\bar{V}_i^0 = \bar{V}_{intr}^0 + \Delta\bar{V}_i^0. \quad (2)$$

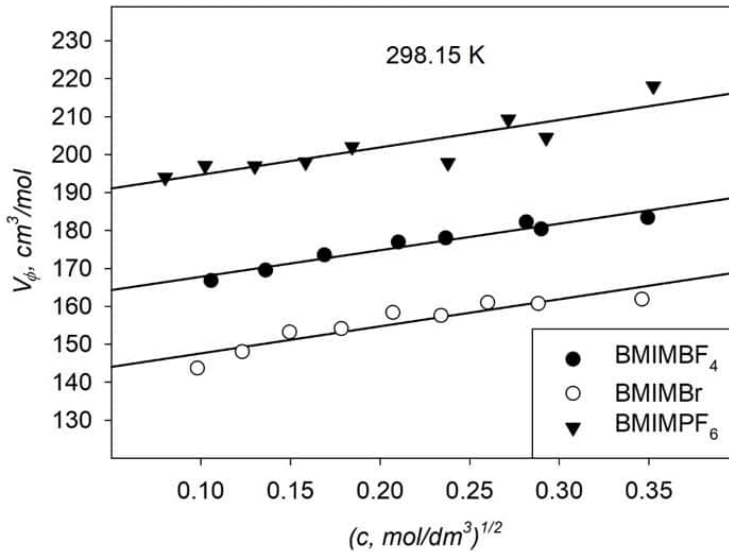


Рис. 2. Концентраційна залежність уявних парціальних мольних об'ємів досліджених систем

Fig 2. Concentration dependence of the apparent molar volumes of the investigated systems

Для розрахунку парціального мольного об'єму (ПМО) VMIM^+ відповідно до формули $\bar{V}_{intr}^0 = \frac{4}{3}\pi R_i^3 N_A$, були проведені квантово-хімічні розрахунки на рівні M06-2X/ 6-311++G(d, p) для того, щоб оптимізувати геометрію катіона та визначити його ефективний радіус.

В результаті порівняння \bar{V}_i^0 і \bar{V}_{intr}^0 для VMIM^+ можна зробити висновок про від'ємний вклад іон-молекулярних взаємодій (сольватації) у величину ПМО VMIM^+ в ПК.

Для більш детального вивчення структурних особливостей сольватації було проведено молекулярно-динамічне моделювання гранично розведеного розчину VMIM^+ в ПК (1 VMIM^+ + 215 ПК) в NVT ансамблі при 298.15 K з використанням програмного пакету MDNAES [3].

За результатами аналізу отриманих функцій радіального розподілу та поточних координаційних чисел для атомних взаємодій, встановлено, що розчинник координує головним чином киснем карбонільної групи, а переважними центрами сольватації катіона є атоми гідрогену імідазольного кільця.

Оцінка найбільш вірогідних відстаней між BMIM^+ та атомами молекул ПК, дозволяє зробити висновок про «проникнення» молекул розчиннику у внутрішній простір катіона, що повністю підтверджується та узгоджується з результатами денсиметричного експерименту.

1. *Liu H., Liu Y., Li J.*, Ionic liquids in surface electrochemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12, – P. 1685–1697.
2. *Makoto Ue, Masayuki Takeda, Akiko Toriumi et al.* Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol. 150, Is. 4. – P. A499-A502.
3. *Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В.* MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики (МД) // *Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия.* – 1999. – Т. 454, No 4(27). – С. 58–79.

Viktoriia Karabtsova, Anastasia Ryabchunova, Oleg Kalugin

MICROSCOPIC STRUCTURE OF THE BINARY SYSTEMS IONIC LIQUID – PROPYLENE CARBONATE

*V. N. Karazin Kharkiv National University, Department of Inorganic Chemistry,
Svobody Sq., 4, 61022, Kharkiv, Ukraine, e-mail: karabtsovav@gmail.com*

The results of densimetry investigation of the solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bromide in propylene carbonate at 298.15, 318.15, 338.15 and 358.15 K are presented and discussed in terms of apparent molar volumes and solvation contribution. Additionally molecular dynamics simulation of infinitely diluted solution of BMIM^+ cation in propylene carbonate at 298.15 K was performed and analyzed in terms of radial distribution functions and running co-ordination numbers.

Key words: densimetry, solvation, 1-butyl-3-methylimidazolium, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, bromide, propylene carbonate, molecular dynamics simulation

УДК 544.6.018:544.3.032

***Михайло ТКАЧУК¹, Василь НЕЧИПОРУК, Віталій МІЩЕНЧУК¹,
Валентина ЮЗЬКОВА²***

**ВРАХУВАННЯ НЕРІВНОВАЖНОСТІ ДИFUЗНОГО ШАРУ ПРИ
ОПИСАННІ МАКРОКІНЕТИКИ ЕЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕСУ**

¹ВДНЗ України «Буковинський державний медичний університет»,
кафедра медичної та фармацевтичної хімії, пл. Театральна 2, 58002 Чернівці, Україна
e-mail: tmm777@rambler.ru

²Інститут післядипломної педагогічної освіти, кафедра методики викладання природничо-
математичних дисциплін, вул. Франка, 20, 58002 Чернівці, Україна

Актуальність. Інтерпретація експериментальних даних різних електрокінетичних методів аналізу за низької іонної сили ґрунтується на відомих макроскопічних теоріях розряду-іонізації Фрумкіна та масопереносу. Однак строгого марематичного обґрунтування всіх наближень зумовлених заміною строгої крайової задачі спрощеними моделями та їх залежності від керуючих параметрів системи досі не здійснено[1].

Мета роботи. В роботі ставиться мета дослідити похибки, які виникають при інтерпретації результатів електрокінетичних методів аналізу, за рахунок класичних наближень в розв'язку крайової задачі балансових рівнянь. Особлива увага приділена дослідженню нерівноважності дифузного шару і відповідних відхилень від больцманівського розподілу електроактивних та неелектроактивних компонентів.

Для досягнення мети передбачалося розв'язати такі **завдання**:

- 1) Знайти стаціонарні концентраційні розподіли компонентів розчину та потенціального розподілу.
- 2) Знайти оптимальні межі дифузного шару, за межами якого (в дифузійному шарі) буде виконуватися умова електронейтральності.
- 3) Визначити похибки наближень моделі та їх залежність від керуючих параметрів системи.
- 4) Визначити, які похибки можуть виникнути в розрахунках кінетичних параметрів при нехтуванні нерівноважністю дифузного шару для потенціостатичного контролю на прикладі методу стаціонарної вольтамперометрії.

Результати та обговорення. Товщина дифузного шару, за межами якого (в межах прийнятої точності θ) виконується умова електронейтральності для рівноважних умов в розчині z-z валентного електроліту залежить від стрибка потенціалу ψ_2 в дифузному шарі та заряду іонів z :

$$r(z, \theta) = \ln(th(0.25z\psi_2)/th(0.25z\theta)) \approx r(z, \theta') - \ln(\theta / \theta').$$

Таким чином, можна легко перерахувати на яку відстань слід збільшити товщину дифузного шару для збільшення точності. Приймаючи $\theta' = 10^{-3}$, маємо:

$$r(1, \theta) \leq 8.3 - \ln(\theta/10^{-3}); r(2, \theta) \leq 7.6 - \ln(\theta/10^{-3}).$$

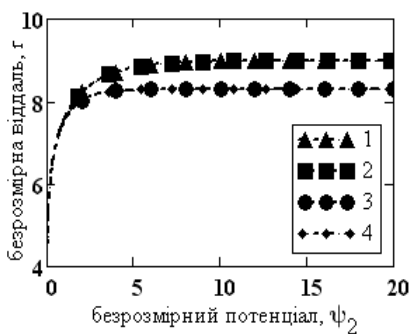


Рис. 1. Залежність віддалі на якій безрозмірний потенціал має фіксоване значення $\vartheta = 10^{-3}$ від ψ_2

Fig. 1. The dependence of the distance on which the dimensionless potential has a fixed value from ψ_2

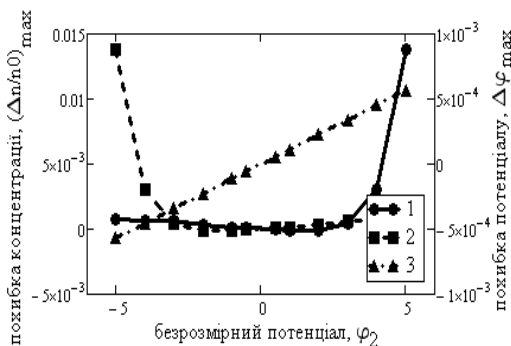


Рис. 2. Залежність максимальної похибки від ψ_2

Fig. 2. Dependence of maximal error from ψ_2

Збурюючий вплив конвективного потоку на рівноважний концентраційний розподіл фонового електроліту та потенціальний розподіл знаходився методом регулярної теорії збурень. Враховуючи, що в умовах експерименту швидкість обертання ОДЕ $\omega \leq 250 \text{ rev} \cdot \text{s}^{-1}$, концентрація фонового електроліту $c \geq 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ маємо $0 \leq \theta_1 \leq 2 \cdot 10^{-3}$. Як видно в межах дифузного шару (рис. 2) збурюючий вплив конвекції на концентраційний та потенціальний розподіл в дифузному шарі знехтувано малий і стає значним за його межами. Максимальна відносна і абсолютна похибка зростає прямо пропорційно квадрату параметру збурень θ_1 і на вищевказаному інтервалі досягають найбільшого значення при $\theta_1 = 2 \cdot 10^{-3}$.

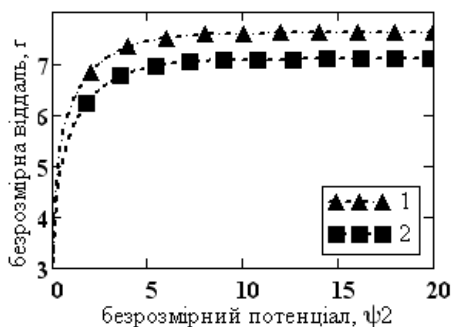


Рис. 3. Порівняння розмірів дифузного шару без (1) та з (2) врахування збурюючого впливу струму від ψ_2

Fig. 3. Comparison of the sizes of the diffuse layer without (1) and (2) taking into account the disturbing influence of the current from ψ_2

Врахування збурюючого впливу електричного струму на розподіл потенціалу та концентрацій фонового електроліту здійснюється неявним чином у вигляді граничної умови. Використання інтегральної теореми Гауса до рівноважного та нерівноважного дифузного шарів дає різні потоки напруженості на його границях - у випадку нерівноважного дифузного шару напруженість падає не до нуля, а асимптотично наближається до деякого мінімального (по модулю) значення, яке визначається законом Ома. Ця поправка до граничних умов вносить зміни до концентраційного та потенціального розподілу дифузному шарі (рис. 3).

Виявлено дві області відхилення від рівноважності в дифузному шарі (ефект Левича) в яких має місце методична систематична похибки у визначенні кінетичних параметрів методом стаціонарної вольтамперометрії на ОДЕ. Дані області найбільше залежать від заряду електроактивного компонента, іонної сили розчину, потенціалу та константи швидкості електродної реакції.

Результати детального теоретичного аналізу ефекта Левича, який проведений в роботі, можуть бути використані для:

- створення умов для проведення експериментальних досліджень кінетики методом стаціонарної вольтамперометрії, які дозволять уникнути похибок пов'язаних з нерівноважністю дифузного шару;
- корекції виправлених тафелівських залежностей, які базувалися на рівноважних моделях дифузного шару.

1. *Dickinson, E. J. F.; Compton, R. G.* Influence of the diffuse double layer on steady-state voltammetry // *J. Electroanal. Chem.* – 2009.– Vol. 661, Is. 1.– P. 198–212.

Mykhailo Tkachuk¹, Vasyl Nechyporuk, Vitalii Mishchenchuk,¹ Valentyna Yuzkova²

**ALLOWANCE FOR THE NONEQUILIBRIUM OF THE DIFFUSE LAYER
IN DESCRIBING THE MACROKINETICS OF THE ELECTRODE PROCESS**

¹ *Bukovinian State Medical University, Department of Medical and Pharmaceutical Chemistry
2, Theatralna sq., 58002 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: tmm777@rambler.ru*

² *Institute of Postgraduate Pedagogical Education of Chernivtsi region, Department of methods of teaching
natural and mathematical sciences, I. Franko Str., 20, 58002 Chernivtsi, Ukraine*

The dependence of the errors that arise into the classical approximations of the stationary model of the mass transfer in the near-electrode space on the RDE for a low ionic force of the solutions from the control parameters of the system was analyzed. Were found areas where the approximation of the Boltzmann distribution of the electroactive components in a diffuse layer leads to significant errors and even incorrect results. These regions depend on the charge of the electroactive components, the ionic force of the solution, the potential and the rate constant of the electrode reaction. The dependence of the sizes of the diffuse layer on the control parameters and the accepted accuracy of modeling was shown

Key words: diffuse layer, Boltzmann distribution, mathematical model, concentration profile

УДК 541.138

Богдан ОСТАПОВИЧ, Галина ОЖІЇВСЬКА
КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛХДС НА ОСНОВІ КОМПОЗИТИВ
(ПОЛІПІРОЛ + ПОЛІАНІЛІН) - MnO₂

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

Електропровідні полімери вивчають як додатки до катодного матеріалу літєвих ХДС у складі вуглецевих (графіт, графен) компонентів для покращення зарядно-розрядних характеристик створюваних портативних джерел струму, у якості активних матеріалів застосовують оксиди перехідних металів (MnO₂, V₂O₅, MoO₃, і ін.) [1].

Нами проведено синтез і дослідження композиційних матеріалів на основі MnO₂ та електропровідних полімерів поліпіролу (ППірол) із поліаніліном (ПАН). Для двостадійного синтезу композитів проводили окиснювальну конденсацію піролу в розчині метилоранжу (окиснювач – хлорид заліза (III)), а потім полімери заційне наповнення поліаніліну частинками нанорозмірного поліпіролу при полігонденсації аніліну у кислому середовищі під дією персульфату амонію ((NH₄)₂S₂O₈) [2].

Було вивчено розрядні криві сконструйованих літєвих ХДС з компонентами катодного матеріалу на основі синтезованих композитів (поліпірол+поліанілін) - MnO₂ такого складу:

Схема елемента ХДС 1:

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [поліанілін+MnO₂+графіт 10%];

Схема елемента ХДС 2:

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [поліпірол+MnO₂+графіт 10%];

Схема елемента ХДС 3:

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [композит (поліпірол+поліанілін)+ MnO₂+ графіт 10%].

На основі розрядних кривих були розраховані питомі енергетичні характеристики досліджуваних ХДС із катодними матеріалами, виготовленими із синтезованих композитів, які порівнювали із аналогами на основі чистих поліаніліну та поліпіролу. Результати розрахунків приведені у табл. 1.

Сконструйовані макети літєвих хімічних джерел струму характеризуються напругою розімкненого кола у межах 3,21–3,33 В, при цьому густина розрядного струму досліджуваних зразків знаходиться у межах 0,06 – 0,17 А /см² (розрядний опір 50 Ом).

Числові значення питомої енергії є співмірними між собою і знаходяться в інтервалі 1,89–2,75 Вт · с · г⁻¹, при цьому питома енергія для композиту [(ППірол + ПАН) + MnO₂] є дещо вищою порівняно із зразком ПАН + MnO₂ (2,32 Вт · с · г⁻¹).

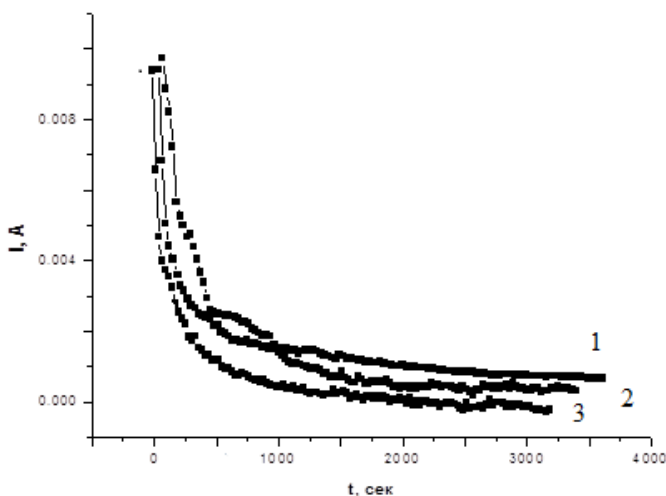


Рис. 1. Розрядні криві для літійєвих ХДС із катодним матеріалом такого складу:
1 – поліпірол + MnO_2 + графіт 10%; 2 – композит (поліанілін+поліпірол) + MnO_2 + графіт 10%; 3 – поліанілін + MnO_2 + графіт 10%

Fig. 1. Discharge curves for lithium CDS with cathode material of this composition:
1 – polypyrrol + MnO_2 + graphite 10%; 2 – composite (polyaniline + polypyrrol) + MnO_2 + graphite 10%; 3 – polyaniline + MnO_2 + graphite 10%

Таблиця 1. Результати досліджень ХДС

Table 1. Results of CDU research

Катодний матеріал для Li ХДС	Напруга розірк. кола, В	Внутрішн. опір, Ом	Густина розрядного струму, (A/cm^2)	Питома ємність, $\text{A} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$	Питома енергія, $\text{Вт} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$
(ПАН- MnO_2) + Gr 10 %	3,28	3,2	0,17	802,5	1,89
Композит (ППірол-ПАН- MnO_2) + Gr 10 %	3,21	2,2	0,11	2070,5	2,32
(ППірол- MnO_2) + Gr 10 %	3,33	3,3	0,06	840,81	2,75

Зразки катодного матеріалу досліджували у вигляді пресованих таблеток, діаметр 1 см

На основі аналізу розрядних кривих показано, що питома ємність для композиту [(ППірол + ПАН) + MnO_2] є більшою ($2070,0 \text{ A} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$) порівняно із чистими компонентами у складі катодного матеріалу (ПАН + MnO_2) – $802,5 \text{ A} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$) або (поліпірол + MnO_2) – $840,8 \text{ A} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$).

Очевидно, що поліпшення питомої ємності для катодного матеріалу на основі композиту (ППірол + ПАН) можна пояснити наявністю розвинутої питомої по-

верхні нанорозмірних частинок поліпіролу [2], на які осаджується поліанілін в процесі полімеризаційного наповнення.

1. Wang H., Lin J., Shen Z. X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion // *Adv. Mat. Dev.* – 2016. – Vol. 24. – P. 225–255.
2. Mi H., Zhang X., Ye X., Yang S. Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/ polyaniline composite electrode for supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 176. – P. 403 – 409.

Bogdan Ostapovych, Galyna Ozhuyivs'ka

**CATHODE MATERIALS FOR GALVANIC CELLS ON THE BASIS OF COMPOSITES
(POLYPIRROLE + POLYANYLINE) – MnO₂**

*Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical And Colloid Chemistry,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

Polypyrrole nanoparticles were previously obtained by us during the polymerization of pyrrole in a solution of sodium 4- (4-dimethylaminophenylazo) benzenesulfonate under the action of FeCl₃. Synthesis of polymer composite polypyrrole-polyaniline was carried out with polycondensation of aniline in an acid medium in the presence of nanosized polypyrrole particles under the action of ammonium persulfate.

The resulting samples of composites show the electrical conductivity characteristic of semiconductor materials ($2,7 \times 10^{-5} - 4,1 \times 10^{-5}$ Sm/cm). Our boulevard was involved in the process of the construction of the lithium chemical sources of electric current with cathode materials, as well as the bulbs prepared for the composite polypyrrole-polyaniline.

Key words: polypyrrole, polyaniline, galvanic cells

УДК 544.653.1:544.478-03:549.283+678.746.52

Наталя ПЕТРИШИН, Орест ПЕРЕВІЗНИК, Олександр РЕШЕТНЯК

ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОДЕРЖАНІ СПІВПОЛІМЕРИ АНІЛІНУ ТА ІЗОМЕРНИХ МЕРКАПТОАНІЛІНІВ ЯК ОСНОВА Аu-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleksandr.reshetyak@lnu.edu.ua*

На сьогодні розроблено значну кількість методів синтезу метал-полімерних нанокомпозитів, проте, за використання більшості з них, одержані матеріали не відповідають вимогам, які ставлять для електрокаталізаторів. Це стосується, зокрема, достатньої електропровідності композиту загалом, монодисперсності металевого компонента та, головню, його переважної локалізації на поверхні полімерної фази. Найповніше згаданим вище вимогам відповідають тонкі плівки електропровідних полімерів декоровані наночастинками металу.

Перевагою наночастинок золота (Au-НЧ) є можливість їхнього ковалентного приєднання до різних молекул за рахунок утворення зв'язку Au-S, що суттєво збільшує «ресурс» композитів на їхній основі. Тому метою даної роботи було дослідити методом циклічної вольтамперометрії співполімеризацію аніліну (Ан) з його HS-похідними (ізомерними меркаптоанілінами МАН) та можливість їх використання для одержання нанокомпозитів П(Ан-co-МАН)/Au.

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) реєстрували за допомогою біпотенціостата AFCBP1 (Pine Research Instrumentation, Inc.), використовуючи як робочі електроди ІТО/скло-пластини. Допоміжним електродом слугувала платина, порівняння – насичений Ag/AgCl електрод, відносно якого у роботі наведено значення всіх потенціалів. Для кращої адгезії співполімеру з ІТО-підкладкою її спочатку електрохімічно модифікували тонким шаром поліаніліну і лише потім електросаджували співполімер (потенціодинамічний режим: швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с; межі сканування: (-0,2) – (+1,2) В; фоновий електроліт: 0,1 М водний розчин HCl).

Молярне співвідношення мономерів (МАН : Ан) у вихідному полімеризаційному розчині становило 1 : 100, 1 : 1000 та 1 : 10000. Проте на прикладі 2-МАН виявлено, що при співвідношенні 1 : 100 величини струмів на ЦВА швидко зменшуються з кожним наступним циклом сканування, тому всі наступні дослідження проводили для співвідношення 1 : 1000. Вигляд отриманої вольтамперної залежності для суміші 2-МАН:Ан (рис. 1, а) мало відрізняється від ЦВА для полімеризації суто аніліну. Водночас, в присутності 3-МАН (рис. 1, б) і, особливо, 4-МАН (рис. 1, в), максимумами струмів редокс-переходів не тільки суттєво понижуються та розширюються, але й значно зміщуються. Спостережуване погіршення провідності отримуваних зразків та оборотності редокс-процесів в співполімерах пов'язане з утворенням дисульфідних містків -S-S- та, головню просторовими обмеженнями під час росту поліанілінових ланцюгів. Наявність замісника в пара-положенні відносно аміно-групи призводить фактично до обриву полімеризаційного процесу і утворення олігомерів при взаємодії катіон-радикалів МАН з іншими інтермедіатами.

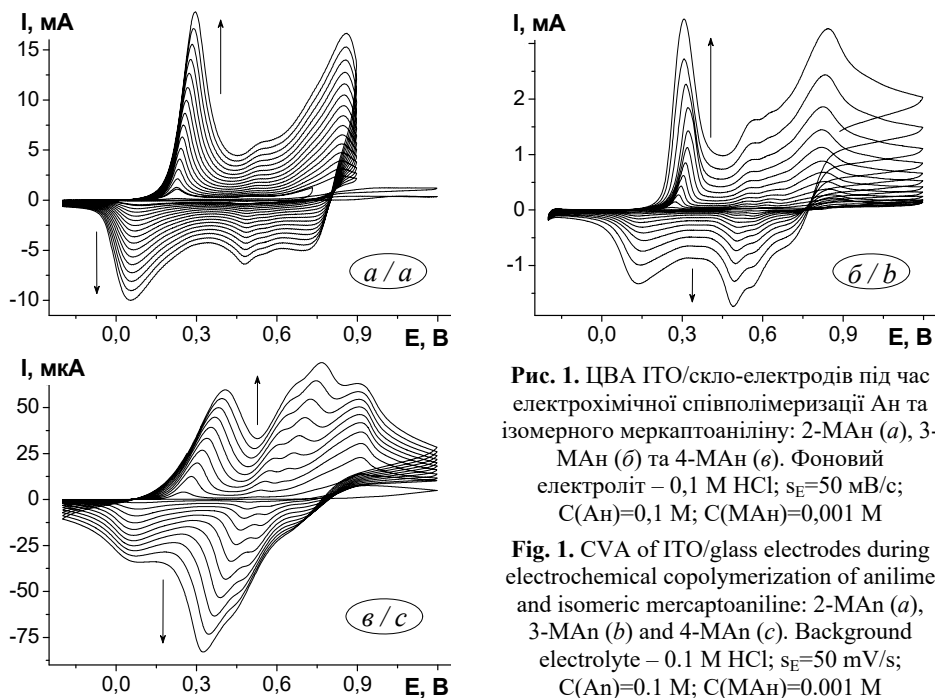


Рис. 1. ЦВА ІТО/скло-електродів під час електрохімічної співполімеризації Ан та ізомерного меркаптоаніліну: 2-МАН (а), 3-МАН (б) та 4-МАН (в). Фоновий електроліт – 0,1 М НСІ; $s_E=50$ мВ/с; $C(\text{Ан})=0,1$ М; $C(\text{МАН})=0,001$ М

Fig. 1. CVA of ITO/glass electrodes during electrochemical copolymerization of aniline and isomeric mercaptoaniline: 2-MAN (a), 3-MAN (b) and 4-MAN (c). Background electrolyte – 0.1 M HCl; $s_E=50$ mV/s; $C(\text{An})=0.1$ M; $C(\text{MAN})=0.001$ M

Кількість меркапто-груп, які залишилися «неушкодженими» після співполімеризації можна оцінити, використавши відновні властивості лейкомеральдинової форми поліаніліну. Для цього ІТО/скло-електрод відразу після модифікації його поверхні плівкою співполімеру поляризували протягом 2 хв при робочому потенціалі $-0,12$ В, а потім переносили у розчин, який містив 10^{-5} – 10^{-2} М HAuCl_4 в 1 М НСІ. Після 20-хвилинної експозиції зразки тричі промивали дистильованою водою та висушували за кімнатній температурі при залишковому тиску 1 мм Hg ст. Як свідчать СЕМ-зображення отриманих зразків (рис. 2), в результаті відновлення аніонів AuCl_4^- лейкомеральдином, поверхня плівки співполімеру декорується наночастинками золота. При цьому Au -НЧ ковалентно зв'язуються з поліаніліновими ланцюгами саме за рахунок меркапто-груп.

Аналіз розподілу осаджених Au -НЧ за розмірами на основі опрацювання отриманих СЕМ-зображень за допомогою програми Image Pro 4.1 показав, що оптимальною для синтезу нанокompозиту $\text{P}(\text{An-co-2-MAN})/\text{Au}$ є $C(\text{HAuCl}_4)=10^{-3}$ М. Саме за таких умов спостерігається не тільки найбільш рівномірний розподіл Au -НЧ по поверхні співполімера, але й найвужчий їх розподіл за розмірами (~ 100 нм для 80% НЧ). Виявлено, що варіюючи співвідношення МАН : Ан в полімеризаційній суміші, можна осаджувати наночастинки з розмірами від 20 до 500 нм.

При використанні співполімерів аніліну з 3-МАН та 4-МАН поверхня декорується значно більш полідисперсними частинками (150–300 та 50–200 нм, відповідно). При цьому у випадку 3-МАН осаджується значно менша їхня кількість, а для 4-МАН спостерігається їхнє агрегування. Тому можна припустити, що головню

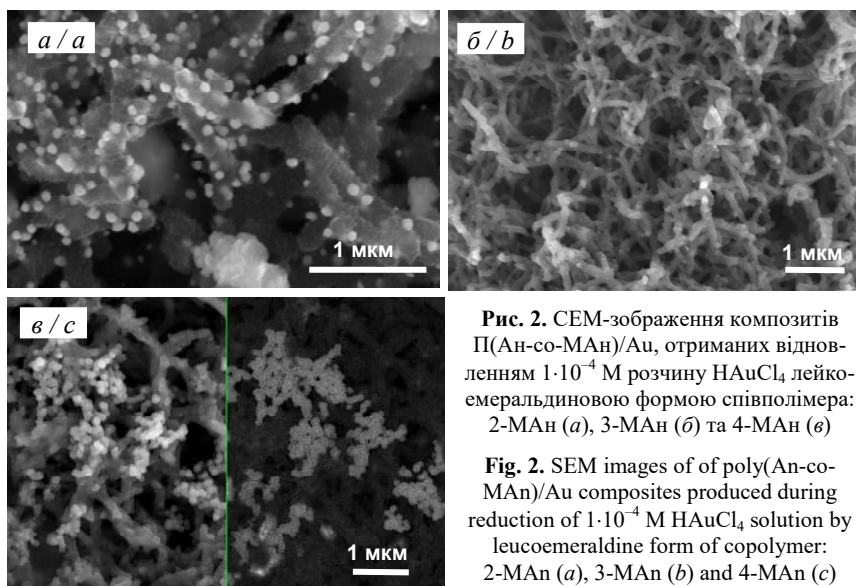


Рис. 2. СЕМ-зображення композитів П(Ан-со-МАН)/Ау, отриманих відновленням $1 \cdot 10^{-4}$ М розчину HAuCl_4 лейкоемеральдиною формою співполімера: 2-МАН (а), 3-МАН (б) та 4-МАН (в)

Fig. 2. SEM images of of poly(An-co-MAN)/Au composites produced during reduction of $1 \cdot 10^{-4}$ M HAuCl_4 solution by leucoemeraldine form of copolymer: 2-MAN (a), 3-MAN (b) and 4-MAN (c)

число незв'язаних HS-груп визначає кількість осаджених НЧ, тоді як концентрація прекурсора – їхній розмір.

Тож співполімери П(Ан-со-МАН) у лейкоемеральдиновій формі володіють високою сорбційною здатністю щодо іонів золота і, як можна очікувати, також срібла, що дозволяє використовувати їх для в аналізі для концентрування цих металів з розчинів. Окрім того на прикладі окиснення гліюксалу до гліюксілової кислоти було виявлено, що композит П(Ан-со-2-МАН)/Ау проявляє електрокаталітичні Влас-тливості щодо реакцій окиснення, а отже такі плівки можуть бути використані як платформи для хемо- чи біосенсорів.

Natalya Petryshyn, Orest Pereviznyk, Oleksandr Reshetnyak

PRODUCED ELECTROCHEMICALLY COPOLYMERS OF ANILINE AND ISOMERIC MERCAPTOANILINE AS A BASE OF Au-POLYMER COMPOSITES WITH ELECTROCATALYTIC PROPERTIES

Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: ihorcherniuh@gmail.com

The electrochemical deposition of the copolymers of aniline (0.1 M) and isomeric mercaptoanilines (10^{-3} M) on the surface of ITO/glass electrode has been studied. It has been found that, unlike the process where 2-MAN participates and copolymer is close to the polyaniline properties, the copolymerization of aniline with 3-MAN or 4-MAN leads to the formation of copolymers characterized by significantly lower conductivity and reversibility of redox transitions. It was found that leucoemeraldine forms of deposited copolymers effectively reduced AuCl_4^- -anions with formation of poly(An-co-MAN)/Au nanocomposites. It is proposed that the number of unbound HS-groups determines the number of deposited nanoparticles, while the concentration of the precursor regulates their size. The electrocatalytic properties of deposited copolymers as to oxidation reactions has been revealed.

Key words: electrochemical copolymerization, aniline, mercaptoanilines, gold nanoparticles, composites

УДК 544.623:544.35.032.1:544.353.3:54-145.4

***Anastasiia RIABCHUNOVA, Ievgeniia GAVRIUKOVA, Alina KYRYCHENKO,
Oleg KALUGIN*****ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE BINARY SYSTEMS ROOM
TEMPERATURE IONIC LIQUID / PROPYLENE CARBONATE***V. N. Karazin Kharkiv National University,
Department of Inorganic Chemistry, Svobody Sq., 4, 61022, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: ryabchunova.anastasia@gmail.com*

The progress in developing of new electrochemical devices is focused on save electrolyte systems. The most promising electrolytes in this area are room temperature ionic liquids (RTILs) and their mixtures with molecular solvents such as propylene carbonate (PC) due to wide electrochemical window and temperature range of the liquid state [1, 2]. The most important property of such systems is a maximum on concentration dependence of specific electrical conductivity. Nevertheless, to date there is no theory that can describe such feature for the binary systems RTIL/molecular solvent.

Here we present the results of the detail investigation of electrical conductance of 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-hexyl-3-methylimidazolium, electrical conductancebutyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborates (EMIMBF₄, HexMIMBF₄, BMPBF₄) and 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bromide (BMIMTfO, BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMBr) in mixture with propylene carbonate in a wide concentration and temperature range using different approaches.

The Lee-Wheaton equation which is based on the Debye-Huckel-Onsager theory was used for the treatment of conductivity data of diluted solutions of the investigated systems ($c < 8 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³). The values of association constants and limiting molar conductivities were obtained from data analysis and are listed in Table 1.

Table 1. Limiting molar conductivities Λ_0 (S·cm²/mol) and logarithms of ion association constants $\lg K_a$ of studied systems at 298.15 K

Таблиця 1. Граничні молярні провідності Λ_0 (См·см²/моль) та логарифми констант іонної асоціації $\lg K_a$ досліджених систем при 298.15 К

RTIL	Λ_0	$\lg K_a$
EMIMBF ₄	34.97±0.03	0.54±0.03
BMIMBF ₄	33.07±0.03	0.45±0.04
BMPBF ₄	33.07±0.04	0.67±0.04
HMIMBF ₄	31.84±0.08	0.62±0.08
BMIMPF ₆	30.70±0.04	0.44±0.07
BMIMTfO	28.9±0.2	0
BMIMBr	32.20±0.02	0.88±0.01

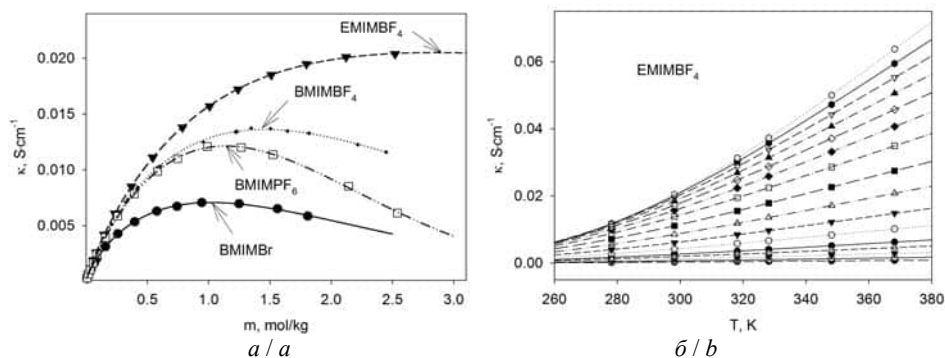


Fig. 2. Specific conductivity of RTILs in PC versus molality by the Casteel–Amis equation at 298.15 K (a) and specific conductivity of EMIMBF₄ in PC versus temperature by the Vogel-Fulcher-Tamman equation (b)

Рис. 2. Питова провідність іонних рідин у пропіленкарбонаті за рівнянням Кастила-Аміса при 298.15 K (a) та питова провідність EMIMBF₄ у пропіленкарбонаті за рівнянням Вогеля-Фулчера-Таммана (б)

For studied systems the limiting molar conductivities have close values. RTILs in PC are characterized by low association constants. Dividing A_0 into ionic contributions it was found that anions contribute more than cations to the molar conductivity of the systems.

From a practical point of view it is important to know and predict the maximum value and corresponding composition of the specific conductivity of any RTIL/molecular solvent binary system. For this purpose Casteel–Amis equation [3] was used to analyze concentration dependence of specific conductivity at higher concentrations (Fig. 1) and the Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) equation to fit the temperature dependence of specific conductivity of studied systems (Fig. 2).

The experimental data on the specific conductivity was found to be well-fitted by the Casteel-Amis empirical equation with a high accuracy for studied systems in the whole concentration range. This allows one to predict the position of the maximum even having a limited set of data. The conductivity maximum in each RTIL–PC mixture moves towards higher concentrations as temperature increases. The value of the maximum specific conductivity and the concentration that corresponds to it decreases with the increase of total size of ions and is mainly affected by the cation size.

The Vogel-Fulcher-Tamman equation shows good fit to the temperature dependence of specific conductivity. The parameters of the VFT equation for studied systems are very close and do not depend on the nature of RTIL. This can be used to predict the temperature dependence of the specific electrical conductivity using the results of experiment even for only one system.

1. *Balducci A.* Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol. 326. – P. 534–540.

2. Kalugin Oleg N., Voroshylova Iuliia V., Riabchunova Anastasiia V. et al. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 105. – P. 188–199.
3. Casteel Jerry F., Amis Edward S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System // *J. Chem. Eng. Data.* – 1972. – Vol. 17, Is. 1. – P. 55–59.

Анастасія Рябчунова, Євгенія Гаврюкова, Аліна Кириченко, Олег Калугін¹

**ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ БІНАРНИХ СИСТЕМ ІОННА РІДИНА /
ПРОПІЛЕНКАРБОНАТ**

¹*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, кафедра неорганічної хімії,
пл. Свободи, 4, 61025 Харків, Україна, e-mail: ryabchunova.anastasiia@gmail.com*

Наведено результати кондуктометричного дослідження розчинів семи іонних рідин 1-етил-3-метилімідазолія, 1-гексил-3-метилімідазолія, 1-бутил-4-метилпіридинія тетрафлуороборату та 1-бутил-3-метилімідазолія трифлуорометансульфонату, тетрафлуороборату, гексафлуорофосфату і броміду в пропіленкарбонаті в широкому інтервалі концентрацій та температур. За експериментальними кондуктометричними даними в області розведених розчинів розраховані значення граничних молярних провідностей та констант асоціації. Встановлено, що досліджені електроліти в пропіленкарбонаті характеризуються незначною асоціацією іонів. Показано, що для опису концентраційної залежності питомої електричної провідності в усьому інтервалі концентрацій підходить рівняння Кастила-Аміса, а для опису температурної залежності – рівняння Вогеля-Фулчера-Таммана.

Ключові слова: електрична провідність, іонні рідини, пропіленкарбонат, гранична молярна провідність, константа асоціації, концентровані розчини

УДК 544.6

**Ярослав КОВАЛИШИН, Мирослава КОНОВСЬКА, Олександр РЕШЕТНЯК,
Іван САЛДАН**

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

Метою дослідження є хімічний синтез композитів поліаніліну (ПАН) із модифікованим і не модифікованим терморозширеним графітом АВС-81 “Superior Graphite”, дослідження їх електричної провідності, густини та ємнісних характеристик.

п-Нітро-фенілдіазоній тетрафторборат використовували як модифікатор для хімічного прищеплення паранітрофенільних груп до графіту [1]. Далі нітрогруп відновлювали до аміногруп [2]. Синтез композитів поліаніліну з графітом здійснювали окисненням за допомогою $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Безпосередньо в полімеризаційну суміш вводився графіт (1; 2; 3; 5; 7,5; 10; 15; 20 відсотків від загальної маси суміші аніліну з графітом). Вимірювали електропровідність композитів та густину зразків композитів, спресованих у таблетки. Ємнісні характеристики композитів ПАН – графіт оцінювали методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) [3].

Результати досліджень електропровідності композитів (рис. 1) вказують, що додавання графіту призводить до деякого зростання провідності (в 2-2,5 рази при збільшенні вмісту до 20%). Найбільш різке збільшення електричної провідності спостерігається в області концентрацій графіту 1-2%. При вмісті графіту вище 3% провідність зростає дуже повільно. Це можна пояснити формуванням струмопровідної матриці навіть при невеликих вмістах графіту. При подальшому зростанні вмісту графіту провідність практично не змінюється. Це може бути пов'язане з агломерацією гідрофобних частинок графіту під час синтезу композиту. Таке агрегування не сприяє формуванню розгалуженої струмопровідної матриці. Використання модифікованого графіту призводить до набагато суттєвішого зростання провідності. Найстрімкіше зростання провідності спостерігається близько 5%, таким чином модифікація графіту позитивно вплинула на електричну провідність. Тобто спостерігається покращення взаємодії між складовими композиту. Додатковим підтвердженням цього, окрім більших значень провідності, є ширший діапазон росту провідності (до 10 %).

Досліджено також залежність умовної густини композитів від вмісту графіту (рис. 2). У випадку немодифікованого графіту спостерігається поступове зростання густини при збільшенні вмісту графіту. Практично лінійний характер залежності вказує на відсутність взаємодії між складовими композитів. Композити синтезовані з використанням модифікованого графіту характеризуються більшими значеннями густин. Особливо це помітно в області вмістів графіту 1-5%. При збільшенні вмісту до 20% спостерігається деяке зменшення густин. Імовірно, що частинки графіту виконують роль підкладки на якій відбувається осадження більш

щільного поліанілінового шару. Зменшення густини при вмісті 10-20% можливо буде зумовлене агрегуванням частинок графіту, що призведе до зменшення ефективною площі поверхні графітових частинок. Відповідно, товщина поліанілінового шару зростає і внаслідок більш пористої структури зовнішніх шарів поліаніліну буде дещо зменшуватись.

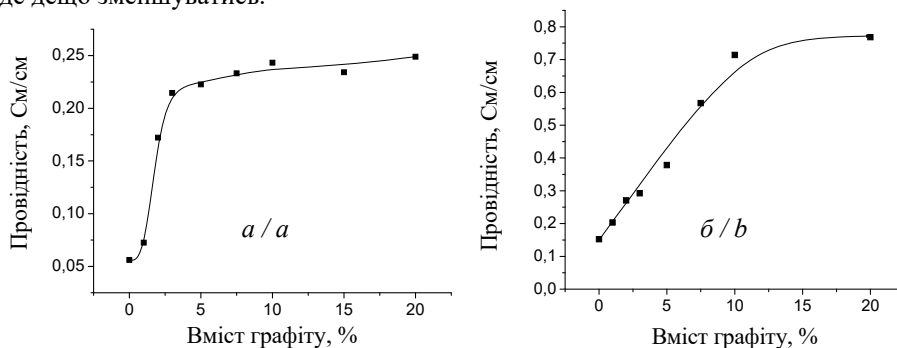


Рис. 1. Залежність електропровідності композитів від вмісту немодифікованого (а) та модифікованого (б) графіту

Fig. 1. Electroconductivity dependence of the composites of unmodified (a) and modified (b) graphite content

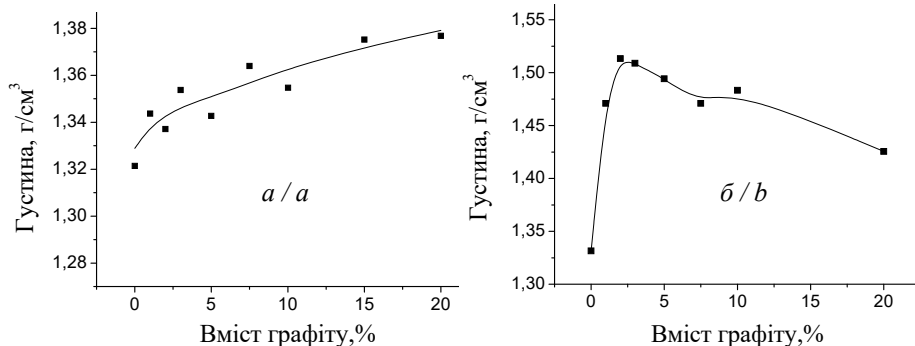


Рис. 2. Залежність густини композитів від вмісту немодифікованого (а) та модифікованого (б) графіту.

Fig. 2. Density dependence of the composites of unmodified (a) and modified (b) graphite content.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічні властивості синтезованих композитів у 1М розчині HCl (рис. 3). Як впливає з отриманих результатів, при зростанні швидкості сканування потенціалу сила струму у більшості випадків зростає. Також спостерігається загальна тенденція до зменшення струмів при збільшенні вмісту немодифікованого графіту. Це можна пояснити зменшенням вмісту електроактивного полімеру в синтезованих композитах та малим вкладом струмів заряджання подвійного електричного шару на поверхні графіту. У випадку модифікованого графіту такої чіткої тенденції не спостерігається, крім того струми вольтамперограм є суттєво вищими.

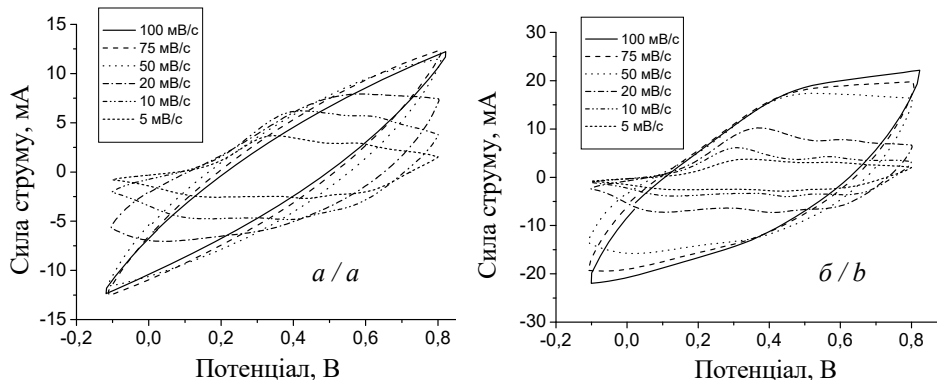


Рис. 3. ЦВА-криві графітового електроду модифікованого композитом: *а*) – ПАн – графіт (мас. 20 %); *б*) – ПАн – модифікований графіт (мас. 20 %) у 1,0 М НСІ при різних швидкостях розгортки потенціалу

Fig. 3. CVA-curves graphite electrode modified with composite: *a*) – PAN – graphite (20 % by mass); *b*) – PAN – modified graphite (20% by mass) in 1.0 M HCl at different rates of potential scanning

На основі отриманих результатів можна стверджувати про покращення взаємодії між складовими частинами композитів на основі ПАн внаслідок модифікації графіту.

1. Ковальчук Е.П., Томилов А.П., Крупак А.И. и др. Синтез и электрохимические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и полианилина // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1205–1208.
2. Kovalyshyn Y., Konovska M., Krupak A. et al. Surface Modification of MWCNT and their Reaction with Aniline by Oxidative Condensation // RRJChem (Research & Reviews: Journal of Chemistry). – 2016. – Vol. 5, Is. 3. – P. 75–83.
3. Brett C., Brett A. Electrochemistry: principles, methods, and applications // Oxford: Oxford university press, 1993. – 427 p.

Yaroslav Kovalyshyn, Myroslava Konovska, Oleksandr Reshetnyak, Ivan Saldan

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYANILINE AND EXFOLIATED GRAPHITE

Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physical and Colloid Chemistry, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: kovalyshyn@yahoo.com

Modified exfoliated graphite was treated by p-nitrofenildiazonium tetrafluoroborate with following reduction of nitrobenzene groups to aminobenzene groups. There were synthesized polyaniline composites with modified and non-modified graphite. It was investigated the influence of content modified and non-modified graphite on the electrical conductivity, capacitance characteristics and apparent density.

Key words: polyaniline, graphite , p-nitrofenildiazonium tetrafluoroborate, composite

УДК 544.72.023.2:678.742.2+678.746.52:547.551.1

***Ульяна ЦІКО¹, Вероніка ДОЖДЖАНИК¹, Михайло ЯЦИШИН¹,
Нестор ГЕРМАН¹, Сергій КОРНІЙ², Олександр РЕШЕТНЯК¹***

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНО ТА ХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ КОМПОЗИТІВ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

*¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

*²Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна*

На сьогодні синтезовано широкий спектр композитних матеріалів на основі традиційних полімерів, як от поліетилен, поліпропілен, поліметилметакрилат, епоксидна смола, полікапролактон, поліуретан тощо та природних (мінеральних) або синтетичних глин чи природних мінералів (ПМ) з поліаніліном (ПАН) [1]. Головною причиною зацікавлення вчених є отримання нового виду композиційних матеріалів із синергетичною або комплементарною поведінкою, які отримали назву гібридні матеріали. Як природні мінерали для синтезу композитів використовують не так багато різних мінеральних глин та ПМ, але серед них шаруваті (монтморилоніт, каолініт) та каркасні (цеоліти) ПМ [1]. Утворені композити можуть бути як мікро-, так і наноматеріалами. Загалом ці композити, а особливо нанокompозити на основі ПАН та ПМ з гібридними властивостями розглядаються дослідниками, як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань [1]. Однак, в багатьох випадках виникає проблема модифікації поверхонь ПМ електроактивними полімерами з метою надання їм інших властивостей, зокрема сорбційних, електропровідних, каталітичних, тощо. Цеоліт – полікристалічний, нанопористий матеріал з практично рівномірним розподілом пор за розмірами. В Україні знаходиться багато родовищ цеоліту, зокрема, Сокирянське на Закарпатті. Однак, цеоліти українського походження практично не досліджені на предмет створення композитів із електропровідними полімерами (ЕПП). Завдяки поєднанню властивостей цеоліту та ЕПП і ПАН, зокрема, можна вирішити питання зменшення або повного уникнення процесу старіння ЕПП, яке призводить до необоротного зменшення електропровідності ЕПП і є основним обмеженням їхнього використання в сучасних технологіях при виготовленні антистатичних покриттів, сонячних батарей, електронних пристроїв і т.д. [1].

Мета нашої роботи полягала в отриманні композитів цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) з малим вмістом ПАН за допомогою механохімічного та хімічного синтезів і порівнянні їхніх електропровідних властивостей. Для цього для синтезів композитів Цт/ПАН використовували малі кількості анілін сульфату (АнСт) стосовно Цт. Співвідношення АнСт : Цт становило $\sim 1 : 10$, а АнСт : окисник – амоній пероксодисульфат (АПС) – $1 : 1,1$. Для синтезу композитів використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) з розміром частинок менших за 20 мкм [2].

Механохімічні синтези зразків поліаніліну (умовне позначення – ПАН(м)) та зразків цеоліт/поліанілін (умовне позначення – Цт/ПАН(м)) та хімічні синтези ПАН

(умовне позначення – ПАН (x)) та зразків цеоліт/поліанілін (умовне позначення – Цт/ПАН(x)) проводили за методикою [2]. Готові зразки досліджували за допомогою рентгенівського (Дрон-4) та інфрачервоного з Фуре (ІЧ-ФП) перетворенням (Nicolet IS10 ATR) аналізів. Питому електропровідність зразків визначали за методикою [2].

Аналіз дифрактограм зразків ПАН і композитів вказує на переважно аморфний характер ПАН. Дифракція зразка композитів Цт/ПАН подібна до дифракції цеоліту і вказує, що Цт практично не впливає на кристалічність ПАН.

ІЧ-ФП-спектри досліджених зразків в межах $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ зображені на рис. 1. Форма ІЧ-ФП спектрів зразків (рис. 1 *a, б* крива 1) і набір характеристичних смуг відповідає ПАН [2]. Дві інтенсивні характеристичні смуги при ~ 1557 і $\sim 1489\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 1) відповідають валентним коливанням хіноїдного (*Q*) і бензенічного (*B*) кілець макромолекул ПАН і є ознакою для ідентифікації ПАН, як структури з чергуванням хіноїдних і бензенічних кілець у макромолекулярному ланцюгу [2].

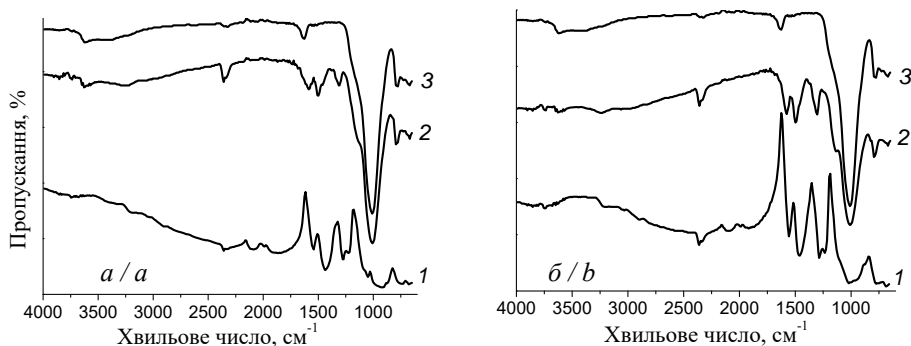


Рис. 1 – ІЧ-ФП спектри зразків: *a* – ПАН(м) – 1 і Цт/ПАН(м) – 2, Цт – 3 і *б* – ПАН(х) – 1 і Цт/ПАН(х) – 2 і Цт – 3

Fig. 2 FTIR spectra samples: *a* – PAn(m) – 1 and Zt/PAn(m) – 2, *b* – PAn(c) – 1 and Zt/PAn(c) – 2 and *a, b* – Zt – 3

Наявність характеристичної смуги при 1225 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням C-N^{+} групи засвідчує про протонований стан ПАН, тобто утворення емеральдинової солі (ЕМС) ПАН [2]. Проте для композитів простежується зміщення основних характеристичних смуг зумовлене впливом Цт на структуру ПАН, викликаного утворенням водневого зв'язку між поверхневими O-H групами Цт та NH групами макромолекул ПАН. Ступінь окиснення поліаніліну в зразках ПАН(м) та Цт/ПАН(м), розрахований за співвідношенням інтенсивностей *Q* і *B* піків становить $0,755 \pm 0,005$ та $0,867 \pm 0,005$, відповідно, а в зразках композитів Цт/ПАН(м) і Цт/ПАН(х) $0,826 \pm 0,005$ та $0,825 \pm 0,005$, відповідно, що засвідчує про більше число бензенічних кілець в макромолекулах ПАН. Ступінь окиснення ПАН в хімічно і механохімічно синтезованих зразках Цт/ПАН є практично однаковим і становить $0,826 \pm 0,005$, що засвідчує про майже однакову їхню електропровідність.

Поліанілін у формі ЕмС будь-яких кислот (неорганічних та органічних) володіє електронною провідністю [2]. Результати вимірювань та обчислення значень електропровідності (σ) для отриманих зразків наведено в табл. 1. Цеоліт володіє дуже низьким значенням електропровідності. Як видно з результатів, композити Цт/ПАН володіють у декілька разів вищою питомою електропровідністю стосовно зразків ПАН. За співвідношення Цт : ПАН (10 : 1) електропровідність композитів Цт/ПАН перевищує електропровідність ПАН, що є дуже цікавим ефектом. Механохімічний синтез композиту призводить до вищого ступеня подрібнення частинок Цт, що збільшує площу контакту макромолекул ПАН. Очевидно, що наявність ПАН на поверхні частинок Цт сприяє утворенню струмопровідних доріжок з мінімальним електричним опором.

Таблиця 1. Питома електропровідність досліджених зразків
Table 1. Electrical conductivity of samples

Зразок	$\sigma \pm 0,005$ (См·см ⁻¹)
ПАН(м)	0,026
ПАН(х)	0,005
Цт/ПАН(м)	2,066
Цт/ПАН(х)	1,979
Цт	$1,31 \cdot 10^{-6}$

1. 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).
2. Ціко У., Яцишин М., Герман Н. та ін. Порівняльний аналіз властивостей механохімічно та хімічно синтезованих зразків поліаніліну та композитів цеоліт/поліанілін // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2018. – Ч. 2. – (в друці).

*Ulyana Tsiko¹, Veronika Dozhdzhanyk¹, Mykhaylo Yatsyshyn¹, Nestor German¹,
Sergiy Korniy², Oleksandr Reshetnyak¹*

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANOCHEMICAL AND CHEMICAL PREPARED OF
ZEOLITE/POLYANILINE COMPOSITES**

¹Ivan 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

²Karpenko Physical-Mechanical Institute of the NASU, Naukova St. 5, 79060 Lviv, Ukraine

Mechanically and chemically synthesized polyaniline and polyaniline composites with zeolite and their electrical conductive properties were studied. It was shown that mechanochemically and chemically synthesized samples of polyaniline and composite zeolite/polyaniline have a significantly higher specific electrical conductivity in relation to samples of polyaniline synthesized by mechanochemical and chemical methods.

Key words: zeolite, polyaniline, composite, conductivity

УДК 541.135

*Олег КАЛУГІН***ІОННА РУХОМІСТЬ ТА ДИНАМІКА СОЛЬВАТОВАНОГО ІОНА
В ЕЛЕКТРОЛІТНИХ РОЗЧИНАХ:
ВІД ФЕНОМЕНОЛОГІЇ ДО МІКРОСКОПІЧНОГО ОПИСУ**

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: onkalugin@gmail.com*

Дослідження транспортних властивостей розчинів електролітів, таких як електропровідність, в'язкість і дифузія, історично є однією із центральних проблем класичної фізичної хімії. Як мінімум два фактори визначають надзвичайну увагу до цих явищ. По-перше, це їх надзвичайна практична значимість, особливо у світлі інтенсивного розвитку хімічних джерел струму й суперконденсаторів на основі неводних електролітних систем. По-друге, це значний розрив між величезною кількістю експериментального матеріалу, накопиченого за більш ніж вікову історію фізичної хімії розчинів, і недосконалістю існуючих теоретичних концепцій, покликаних не тільки дати тлумачення встановленим емпіричним закономірностям, але й здатних прогнозувати транспортні властивості рідких іон-молекулярних систем на підставі інформації про їхній склад й заданих термодинамічних параметрах стану.

З іншого боку, динаміка сольватованого іона в полярному середовищі тісно пов'язана з явищем динаміки іон-молекулярних взаємодій, або, інакше кажучи, з динамікою іонної сольватації. Із цього погляду іонна рухливість дозволяє одержати унікальні по своїй доступності, вірогідності й інформативності кількісні характеристики структури й динаміки іонної сольватації.

Слід також зазначити, що інтенсивний розвиток комп'ютерного моделювання конденсованих неупорядкованих систем, насамперед методом молекулярної динаміки, дозволив по-новому подивитись на мікроскопічну інтерпретацію динаміки сольватованого іона й динаміки іонної сольватації в електролітному розчині. Крім того, іонні провідності належать до небагатьох кінетичних характеристик, які можуть бути надійно визначені як у реальному фізичному, так і в машинному експерименті, що, природно, підвищило інтерес до цих величин в останні роки.

Рухливість іонів в електролітному розчині зазвичай характеризують питомою (κ), або молярною (Λ) провідністю. Екстраполяція молярної електропровідності на нульову концентрацію (нескінченне розведення) дозволяє виключити міжіонні взаємодії в розчині й одержати величину граничної молярної електропровідності, Λ_0 , яка відповідно до закону Кольрауша дорівнює сумі іонних величин, $\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$. Таким чином, проблему теоретичного опису іонної рухливості (електропровідності) можна умовно розділити на дві відносно самостійні проблеми.

Першою важливою проблемою є опис концентраційної залежності електропровідності. Наразі для розведених і слабо концентрованих розчинів запропоновано декілька більш-менш адекватних теорій, що дозволяють із залученням математичної статистики й теорії оптимізації надійно визначати величини Λ_0 та λ_0^i як для

симетричних, так і несиметричних електролітів. Другою і не менш важкою проблемою загальної теорії іонної рухливості є теоретична інтерпретація граничної іонної провідності, яка визначається енергетикою й динамікою іон-молекулярних взаємодій у розчині. Незважаючи на інтенсивні дослідження в цій області протягом майже 100 років, сучасні теорії іонної рухливості далекі від досконалості.

Представлена робота являє собою спробу дати узагальнення існуючих моделей і теоретичних концепцій граничної іонної провідності при нескінченному розведенні в термінах іонного коефіцієнта тертя

$$Z = |z_i| e F / \lambda_0^i, \quad (1)$$

де $|z_i|e$ – заряд іона, F – число Фарадея.

Розглянуті найбільш відомі підходи, починаючи від найпростіших гідродинамічних моделей і закінчуючи останніми досягненнями, заснованими на застосуванні нерівноважної статистичної механіки. Особлива увага в роботі приділена сучасним мікроскопічним підходам, розвиненим головним чином у роботах наукових груп Хірати, Багчі й Чандри. Як показує огляд літератури, критичний аналіз цих робіт відсутній не тільки в україномовній та російськомовній літературі, але й в англійській. Нарешті, ґрунтуючись на принципових результатах сучасних теорій іонного транспорту, запропоновано розвиток кінетичної теорії іонної сольватації Самойлова для неводних електролітних розчинів.

Oleg Kalugin

ION MOBILITY AND DYNAMICS OF SOLVATED ION IN INFINITELY DILUTED SOLUTION: FROM PHENOMENOLOGY TO MICROSCOPIC DESCRIPTION

*V.N. Karazin Kharkiv National University, Department of Inorganic Chemistry,
Svoboda sq., 4, 61022 Kharkiv, Ukraine, e-mail: onkalugin@gmail.com*

Detailed analysis of existing theoretical approaches describing the dynamics of solvated ion in polar solvent is carried out. A special attention has been paid to recent achievements of microscopic (molecular) theories including the mode-coupling theory. A place of Samoylov's kinetic theory of ionic hydration within the contemporary concept of ion solvation dynamics has been shown. Generalisation of Samoylov's theory for non-aqueous electrolyte solutions has been proposed on the basis of principal results of contemporary theories of ion mobility.

Key words: ion mobility, ion solvation, kinetic theory of ion solvation

УДК 544.6

***Володимир ДУТКА, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ,
Наталія ОЩАПОВСЬКА, Галина ГАЛЕЧКО, Ельза БІЛОСОРОЧКА***

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕР–ПОЛІМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕР–МІНЕРАЛЬНИХ КОМПЗИТИВ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: vdutka@ukr.net*

Дослідженню методів одержання та вивченню фізико-хімічних властивостей полімер – полімерних (ППК) та полімер – мінеральних композитів (ПМК) приділяється велика увага, оскільки такі матеріали володіють унікальними властивостями, а їхнє застосування в різних електронних пристроях має багатообіцяючі перспективи [1, 2]. Важливою характеристикою ППК та ПМК є електропровідність. Електропровідні ПМК знаходять широке застосування для конструювання сенсорів та біосенсорів [3, 4].

Полімер – полімерні композити на основі водорозчинних полімерів та поліаніліну (ПАНІ) поряд з електропровідністю володіють плівкоутворюючими властивостями. Такого типу ППК можна використовувати для формування електропровідних плівок на різних поверхнях. Нами синтезовані та вивчені властивості ППК на основі ПАНІ з полівініловим спиртом (ПВС), поліметакриловою кислотою (ПМАК) та кополімером стиролу і малеїнового ангідриду (СТМА). ПМАК синтезували реакцією полімеризації метакрилової кислоти в розчині бензен-діоксан (1:1) використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Молекулярна маса ПМАК визначена візкозиметрично складала $3.5 \cdot 10^4$. Синтезований полівініловий спирт характеризувався молекулярною масою $8.0 \cdot 10^4$ і вмістом 3.3% залишкових ацетатних груп. Кополімер стиролу з малеїновим ангідридом синтезували з відповідних мономерів в хлороформ-діоксановому розчині за наявності пероксиду бензоїлу як ініціатора, молярне співвідношення мономерів стирену та малеїнового ангідриду складало 1:1, при цьому за таких умов формується полімер, в макромолекулі якого мономерні ланки чергуються [5]. Молекулярна маса СТМА, визначена візкозиметрично, складала $6.6 \cdot 10^4$. Поліанілін синтезували за відомою методикою [6]. ПМК одержували механо-хімічним методом, змішуючи відповідну кількість ZnO з ПАНІ. Поверхню оксиду цинку модифікували фенілдіазоній тетрафторборатом, що забезпечувало вищу електропровідність ПМК порівняно з немодифікованим ZnO. Методом ІЧ-спектроскопії відзначено взаємодію між макромолекулами ПАНІ та поверхнею оксиду цинку. Введення при одержанні ПМК вуглецевих нанотрубок дозволяє регулювати електропровідність композитів.

Полімер-полімерні композити одержували проводячи реакцію окиснення аніліну пероксидисульфатом амонію за наявності відповідного водорозчинного полімеру. Змінюючи вміст водорозчинного полімеру в реакційній системі під час синтезу ПАНІ можна регулювати співвідношення між електропровідною та плівкоутворюючою складовою ППК. Як і слід було очікувати, зростання вмісту ПАНІ в композиті приводить до росту електропровідності (рис. 1).

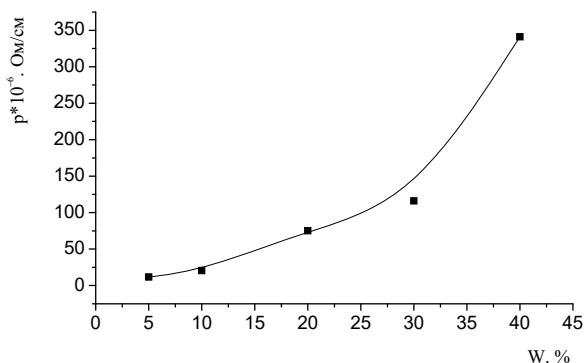


Рис. 1. Залежність електропровідності композиту ПАНІ-ПВС від вмісту ПАНІ
Fig. 1. The dependence of the conductivity of PANI-PVA composite on the content of PANI

Збільшення вмісту ПАНІ в композиті на основі ПМАК також приводить до росту електропровідності. Вивчення морфології досліджуваних ППК на основі ПВС вказує на те, що при малому вмісті ПАНІ (до досягнення порогу перколяції) електропровідний полімер знаходиться в діелектричній полімерній матриці у вигляді глобулярних агрегатів, не зв'язаних між собою. При збільшенні вмісту ПАНІ в матриці ПВС починають формуватися лінійні ланцюжки електропровідного полімеру. При досягненні перколяційного порогу (>2%) відбувається формування сітки електропровідного полімеру в матриці ПВС, що зумовлює досягнення високої електропровідності композиту та наближення його провідності до рівня індивідуального електропровідного полімеру. Дослідження отриманих ППК на основі ПВС, ПМАК та ПАНІ методом ІЧ-спектроскопії вказує на значну взаємодію між макромолекулами. Одним з можливих механізмів такої взаємодії є утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між ПВС та ПАНІ.

Проведено квантово-хімічні розрахунки для макромолекул ПАНІ. Розрахунки парціальних зарядів на атомах азоту та зв'язаного з ним водню свідчать про сильну поляризацію молекули ПАНІ. Парціальний заряд на атомі азоту першої ланки ПАНІ - найбільший і складає -0.628 , а відповідні величини для інших атомів азоту практично однакові та знаходяться в межах -0.517 і -0.522 . Парціальні заряди на атомах водню лежать в межах 0.304 і 0.288 . Таким чином макромолекула ПАНІ сильно поляризована, що може сприяти міжмолекулярній взаємодії між різними макромолекулами.

Кополімер стирену з малеїновим ангідридом має досить високе значення питомого опору (більше 10^{15} Ом·см). Встановлено, що введення електропровідного полімерного наповнювача ПАНІ, який має значно менший питомий опір, приводить до отримання полімерного композиту, здатного проводити електричний струм. Питомий опір композиту зменшується майже на 8–9 порядків порівняно з опором СТМА. Температурна залежність питомого опору композитів СТМА-ПАНІ має складний характер. Як можна бачити з рис. 2 лінійна залежність логарифму пито-

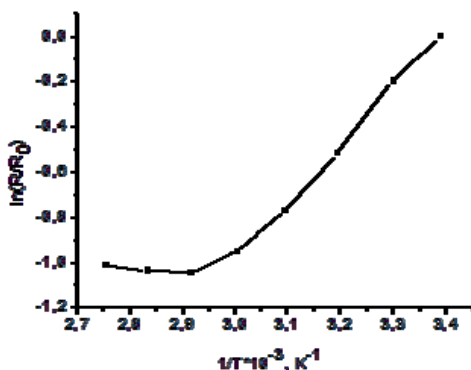


Рис. 2. Залежність логарифму нормованого питомого опору композиту СТМА-ПАНІ (1:1) від оберненої температури

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the normalized resistivity of the STMA-PANI composite (1: 1) on the inverse temperature

мого опору спостерігається тільки до температури 373 К (100 °С), вище якої після перехідної області відбувається зростання опору.

Всі одержані ППК характеризуються здатністю до плівкоутворення та доброю електропровідністю.

1. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенько В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – Київ: Наукова думка, 2008. – 424 с.
2. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. Монографія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 312 с.
3. Ковальчук Є.П., Остапович Б.Б., Ковалишин Я.С. Хімічна та біологічна сенсорика. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 2012. – 340 с.
4. Lata S., Batra D., Singala N., Pundir S.R. Construction of amperometric L-amino acid biosensor based on L-amino acid oxidase immobilized onto ZnONPs/c-MWCNT/PANI/AuE // Sensor Actuat. B. – 2013. – Vol. 188. – P. 1080–1088.
5. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – С.256.
6. Stejkal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol.74, No 5. – P. 857–867.

Volodymyr Dutka, Olena Aksimentyeva, Yaroslav Kovalskyi, Nataliia Oshchapovska, Halyna Halechko, Elza Bilosorochka

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER–POLYMERIC AND POLYMER–MINERAL COMPOSITES

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

Polymer-mineral and polymer-polymer composites were obtained and their electrical conductivity was studied. It is shown that interaction between macromolecules of electroconductive and water-soluble polymers.

Key words: composites, conductivity, intermolecular interaction

УДК 544.6

Лідія БОЙЧИШИН**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ
У ДОСЛІДЖЕННЯХ МІЖФАЗОВОЇ МЕЖІ
АМС / КОРОЗІЙНЕ СЕРЕДОВИЩЕ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

Різнопланові дослідження властивостей аморфних металевих сплавів (АМС) відкривають виробникам цих матеріалів щораз інші галузі їх застосування, зокрема в медицині та телевізійній техніці. Це стає можливим, не тільки за рахунок специфічних властивостей АМС, але й завдяки властивостям сформованих оксидних шарів на їх поверхні. Відомо, що оксиди Al на поверхні АМС утворені на повітрі та розчинах NaCl є напівпровідниками *p*-типу, а в розчині Na₂SO₄ – *n*-типу. Тобто аніони беруть участь у формуванні поверхневих шарів змінюючи тип провідності поверхневого оксиду. Метою роботи є дослідження природи захисних оксидно-гідроксидних шарів на аморфних сплавах Al₈₇Y₅Ni₈, Al₈₇Dy₅Ni₈, Al₈₇Y₄Dy₁Ni₈.

АМС виготовлені методом швидкого охолодження (10⁵–10⁷ K/c) у вигляді стрічки шириною біля 2 см і товщиною 20 мкм в Інституті металофізики НАНУ, м. Київ. Корозійні властивості АМС досліджено в 0,3% водному розчині NaCl використовуючи триелектродну систему, в якій робочий електрод – АМС площею 1 см², електрод порівняння – насичений каломелевий, а допоміжний – платиновий площею 5,4 см². З допомогою системи Autolab проводили комплекс електрохімічних досліджень. Проведена реєстрація стаціонарного потенціалу поверхні при розімкненому зовнішньому електричному колі в термостатованій комірці при 293±0,5 К. Від стаціонарного значення потенціалу поверхні, в потенціодинамічному режимі, знімали вольтамперні криві у водному розчині натрій хлориду зі швидкістю розгортки потенціалу 20 мВ/с у діапазоні від –1,2 до –0,1 В. Опір переносу заряду через межу АМС – розчин електроліту вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) у частотному діапазоні від 10 kHz до 0,1 Hz. Реальну та уявну компоненти імпедансних залежностей аналізували за допомогою програмного забезпечення Autolab®/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем (Eco Chemie B.V.) з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними програмами.

Для того, щоб дослідити природу синтезованих захисних оксидних шарів, при різних потенціалах знято залежності уявного опору електроду (Z'') від його реального опору (Z'). З залежностей, представлених на рис. 1 виділено прямолінійні ділянки (початкові) в височастотній області, з кутом нахилу 45°. Виконання цих умов є підставою для дослідження оксидних шарів оскільки нівелюється вплив електрохімічної реакції. За відсутності Фарадєївської складової реакції, ємність визначається з уявної складової імпедансу $C_{sc} = 1/\pi f Z''$. В загальному ж випадку, рівняння для обчислення оберненої ємності має наступний вигляд: $1/C = 1/C_H + 1/C_{SC}$, де C_H – ємність шару Гельмгольца, C_{SC} – ємність області просторового заряду. Але,

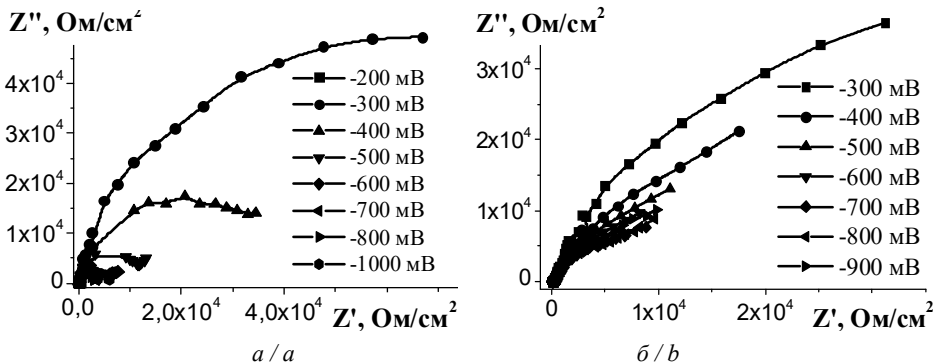


Рис. 1. Криві Найквіста для АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ (а) та $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$ (б) в 0,3% розчині NaCl при різних потенціалах

Fig. 1. Nyquist curves for $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ (a) and $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$ (b) AMAs in 0.3% NaCl aqueous solution at different potentials

оскільки обернена ємність шару Гельмгольца є значно більшою, ніж області просторового заряду, то доданком $1/C_H$ на практиці можна знехтувати, і тоді отримаємо, що: $1/C \approx 1/C_{SC}$. Значення C_{SC} були розраховані при дев'ятьох частотах в інтервалі 7,9...1,2 кГц, які визначалися з прямолинійної ділянки залежності $Z'' = f(Z')$ (рис. 1). Напівпровідникову природу оксидних покриттів описує рівняння Мотт-Шотки: $1/C_{sc}^2 = 2/e\epsilon\epsilon_0N(E - E_{nz} - kT/e)$, де ϵ – діелектрична стала напівпровідника; ϵ_0 – діелектрична проникливість середовища; N – концентрація донорів електронів для напівпровідників n -типу і концентрація акцепторів електронних дір для напівпровідників p -типу; E – прикладений потенціал; E_{nz} – потенціал плоскої зони.

На основі аналізу отриманих залежностей зміни $E = f(1/C^2)$ при різних потенціалах у випадку АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ у розчині 0,3% NaCl в інтервалі частот 7,9...1,2 кГц спостерігається утворення пасивних шарів з провідністю p -типу (рис. 2). Часткове заміщення ітрію диспрозієм (сплав $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$) призводить до збільшення значень $1/C^2$ на порядок в інтервалі потенціалів $-900...-600$ мВ, тобто потенціали існування напівпровідникових властивостей зсуваються в анодний бік, що вказує на те, що сформовані оксидні шари є збіднені носіями заряду, зокрема електронами. В оксидних шарах відбувається повільний перенос електронів в області просторового заряду, тобто у нещільній частині шару. Однак тип провідності при цьому не змінюється і залишається дірковою, про що можна судити з нахилу кривих (рис. 2). За рівнянням Мотт-Шотки розрахована кількість носіїв заряду та потенціал плоскої зони, результати розрахунків представлені у таблиці. Видно, що із зменшенням частоти, накладеної на АМС-електрод при дослідженнях методом ЕІС кількість дірок зростає на порядок, значення потенціалу плоскої зони, яке є значно більше (-30 мВ) за потенціали прикладені до електроду вказують на те що в області нещільного оксидного шару акумулюється більша кількість позитивно заряджених дірок, які притягують до себе OH^- і в порах оксидних шарів ймовірно проходить окиснення цих іонів до молекулярного кисню. Тобто, утворений в порах кисень проникає до дефектних ділянок оксидного шару та доокиснює його.

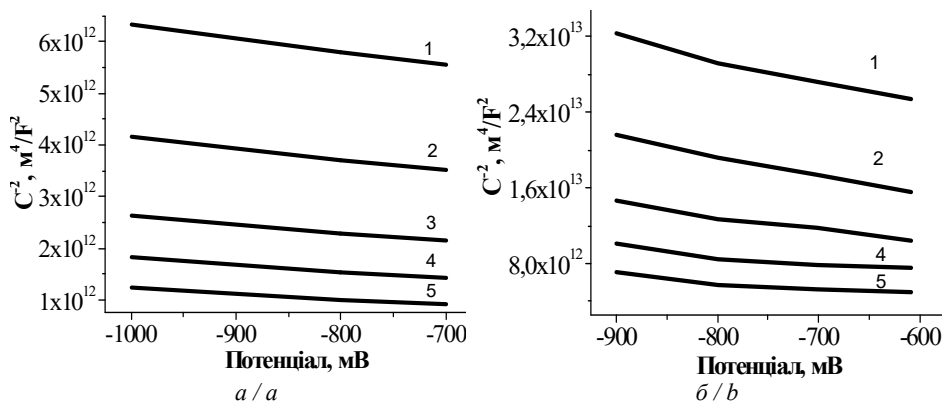


Рис. 2. Залежності Мотт-Шотки для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (а) та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (б) в 0,3 % водному розчині $NaCl$ при частотах, кГц: 1 – 7,9; 2 – 6,2; 3 – 4,9; 4 – 3,9; 5 – 3,1

Fig. 2. Mott-Schottky's dependences for $Al_{87}Y_5Ni_8$ (a) and $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (b) AMA in 0.3% $NaCl$ aqueous solution at frequencies, kHz: 1 – 7.9; 2 – 6.2; 3 – 4.9; 4 – 3.9; 5 – 3.1

Таблиця. Характеристики оксидних шарів, які розраховані з рівняння Мотт-Шотки

Table. Characteristics of oxide layers calculated from the Mott-Schottky equation

АМС	$E_{пл}$, мВ	Кількість носіїв заряду (дірок)
$Al_{87}Y_5Ni_8$	-300	$3,79 \cdot 10^{18}$
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	-300	$4,3 \cdot 10^{18}$
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	-150	$4,2 \cdot 10^{10}$

Заміна ітрію на диспрозій не змінює типу провідності, проте для оксидного шару спостерігається зменшення кількості позитивних носіїв заряду на вісім порядків, що імовірно, пов'язане з природою легуючого компонента. Інтервал потенціалів існування діркової провідності зсувається в анодний бік, що вказує на прискорену дифузію негативно заряджених іонів розчину, зокрема OH^- або Cl^- до межі поруватий оксид/водний розчин $NaCl$. Однак, гранична молярна електропровідність OH^- є практично в 2,5 рази більша ніж у Cl^- , тому, як вже відзначалося, іони OH^- беруть участь в електрохімічному доокисненні дефектів оксидних шарів.

Lidiya Boichyshyn

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN THE STUDIES OF THE AMA / CORROSIVE ENVIRONMENT INTERFACIAL BOUNDARY

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

The semiconductor properties of protective oxide layers on amorphous metal alloys $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ have been investigated for the first time. The conductivity of the oxide layers depends on the potential and frequency of the electrodes applied to the AMS. It is shown that the replacement of yttrium with dysprosium does not change the type of conductivity, characterized by a decrease in the number of positive charge carriers in eight orders, which is probably due to the nature of the alloying component.

Key words: amorphous metallic alloys, interfacial boundary, electrochemical impedance spectroscopy

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 : в 2-х частинах**

Частина 1

Підписано до друку 11.05.2018 р.
Формат 70×100 $\frac{1}{16}$. Папір офсетний №1.
Умовн. друк. арк. 15,28. Обл.-вид. арк. 11,84.
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