

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**МАЙЗЕЛІС АНТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА**

УДК 621.35

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ  
З МІКРО- І НАНОРОЗМІРНИМИ Cu, Sn, Ni, Zn-ВМІСНИМИ ШАРАМИ  
КЕРОВАНОГО ФАЗОВОГО СКЛАДУ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія  
(16 Хімічна та біоінженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Антоніна МАЙЗЕЛІС

Науковий консультант –  
БАЙРАЧНИЙ Борис Іванович,  
доктор технічних наук, професор

Харків 2020

## АНОТАЦІЯ

*Майзеліс А.О.* Електрохімічні функціональні покриття з мікро- і нанорозмірними Cu, Sn, Ni, Zn-вмісними шарами керованого фазового складу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2020.

*Об'єкт досліджень* – електрохімічні процеси утворення покриттів, що складаються з мікро- і нанорозмірних Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних шарів керованого фазового складу.

*Предмет досліджень* – кінетичні закономірності процесів утворення Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних шарів покриттів керованого фазового складу у полілігандних електролітах та їх фізико-механічні, антикорозійні і каталітичні властивості.

Дисертацію присвячено розробці теоретичних принципів підвищення функціональних властивостей поверхневих матеріалів шляхом почергового електроосадження нано- і мікророзмірних шарів Cu, Sn, Ni, Zn-вмісними сплавами. Основним принципом є пріоритетне використання полілігандних електролітів зі створенням умов для осадження шарів різного заданого фазового складу (ШРФС) з метою впливу на мікро- і макро структуру осадів і поліпшення бар'єрних антикорозійних та механічних властивостей покриттів завдяки періодичній зміні умов зародкоутворення з одержанням дрібнокристалічних осадів та створенням міжшарових меж, збагачених інтерметалідами.

На підставі визначення кінетичних закономірностей електродних процесів у системах  $M-P_2O_7^{4-}-Cit^{3-}$ ,  $M-P_2O_7^{4-}-Y^{4-}$ ,  $M-NH_3-Gly^-$  доведено перевагу використання полілігандних електролітів для електроосадження покриттів ШРФС перед монолігандними завдяки: можливості осаджувати тонкі шари різного фазового складу з одного електроліту, миттєвому механізму нуклеації з утворенням тонких суцільних плівок при пошаровому осажденні сплавів,

розширенню області допустимих густин струму розчинення металів у складі комбінованих анодів в умовах періодичної зміни густини струму в широкому діапазоні значень. Визначено, що сумісний розряд іонів усіх металів, в досліджуваних полілігандних електролітах, супроводжується концентраційними ускладненнями з наявністю адсорбційних явищ при низькій густині струму осадження плівок сплавів та впливу при більш високих густинах струму кінетичних обмежень, які пов'язані з хімічної стадією дисоціації комплексів, що передує розряду.

На базі аналізу модельних поляризаційних залежностей, отриманих при нелінійній зміні потенціалу за експериментально отриманими даними запропоновано нову методику кількісного визначення параметрів контактного обміну в електролітах. Чітка відповідність цих залежностей експериментально визначеній зміні потенціалу сумарного процесу з дискретністю до 1 мВ та 0,05 с з урахуванням її напрямку та зміни швидкості дозволяє підвищити точність визначення параметрів супряжених процесів.

Обґрунтовано алгоритм кількісного визначення елементного і фазового складу плівок сплаву Zn-Ni на основі запропонованого механізму анодного розчинення тонких шарів сплаву Zn-Ni в умовах стріпінг-вольтамперометрії. У процесі анодної обробки тонких шарів сплаву Zn-Ni у лужному аміачно-гліцинатному розчині відбувається послідовне розчинення фази цинку, цинку з  $\delta$ - і  $\gamma$ -фази сплаву різної структури, потім збагаченого нікелем залишку та матричного нікелю. Визначено зв'язок вмісту інтерметалідів і вихідної структури  $\gamma$ -фази зі складом збагаченого нікелем залишку на електроді, що дозволяє підвищити точність кількісного визначення складу шарів. Ідентифіковано та підтверджено методом рентгенівської дифрактометрії піки послідовного окислення фаз, які присутні в сплавах Cu-Zn, Cu-Sn і Zn-Ni, осаджених з досліджуваних електролітів при вольтамперометричному розчиненні плівок сплавів.

Встановлено залежності хімічного і фазового складу шарів сплавів від складу електролітів і режиму електролізу з використанням методу стріпінг-

вольтамперометрії. Проектування архітектури покриттів з шарами різного фазового складу виконано на основі аналізу зміни фазового складу шарів сплавів по товщині, впливу почергового осадження шарів сплавів на склад покриттів ШРФС, визначених варіантів фазового складу бішарів. Складові шари містять такі фази:  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$  – переважно  $\alpha$ -фазу,  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$  – (крім  $\alpha$ -фази містять  $\beta$ -,  $\varepsilon$ - і  $\gamma$ -фази, та Zn);  $(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$  – крім  $\alpha$ -фази містять  $\varepsilon$ - і  $\eta$ -фази, не містить фазу Sn,  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  – крім  $\alpha$ -фази містять фазу Sn і  $\eta$ -фазу, а  $\varepsilon$ -фаза відсутня;  $(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}$  містять фазу Zn,  $\delta$ - і  $\gamma$ -фази,  $(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}$  – додатково містять рентгеноаморфну  $\beta$ -фазу та фазу Ni. Аналіз XRD покриттів з шарами різного фазового складу показав наявність значної кількості інтерметалідів у складі покриттів з розміром областей когерентного розсіювання для основних фаз 9-10 нм. Методом SEM показано, що розроблені покриття мають рівномірну та дрібнокристалічну структуру поверхні з щільною упаковкою зерен та за відсутності пор.

Визначено взаємозв'язок характеру впливу складу електроліту, режиму електролізу та архітектури покриттів  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$  на їх мікротвердість та корозійну стійкість. Доведено, що показники корозійної стійкості і мікротвердості розроблених покриттів перевищують показники одношарових покриттів базовими сплавами, які осаджені у тих же електролітах. Мікротвердість екстремально залежить від архітектури покриттів. Максимальна мікротвердість розроблених покриттів складає 397-428 HV для  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ , 476-511 HV для  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ , та 700-864 HV для  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  при товщині бішару 20-125 нм. Встановлено, що катодні по відношенню до сталі покриття ШРФС, які складаються зі сплавів Cu-Zn і Cu-Sn, безпористі при товщині 0,63 мкм і 2,3 мкм, відповідно. В умовах тривалої витримки у розчині 3,5 % NaCl анодні покриття  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  зберігають захисні властивості на сталі у 1,5-2,6 разів довше в порівнянні з одношаровими покриттями.

Встановлено вплив складу електролітів, потенціалу і часу осадження шарів покриттів  $[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_j(\text{OH})_2)]_n$  ( $i=1-3$ ) на показники їх каталітичної активності в тестових реакціях виділення водню і окиснення органічних речовин та експлуатаційні характеристики. Визначено, що одержані електроди виявляють

більшу корозійно стійкість та мають більш високу каталітичну активність, у порівнянні з електродами з покриттям відповідними сплавами:  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ , після катодної обробки, і  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ , після хімічної і електрохімічної обробки – в реакції виділення водню у лужному розчині;  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$  після циклування в області потенціалів зворотного переходу гідроксиду в оксигідроксид, – в реакціях окислення спиртів і глюкози; покриття  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)]_n$ , після дегідратації і анодного окислення, – в реакції окислення фенолу. За результатами скануючої електронної мікроскопії ідентифіковано ієрархічно розвинену поверхню електродів, що складається з дендритів, покритих конгломератами глобулярної форми.

Встановлено, що покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  з меншим вмістом фази цинку і  $\gamma$ -фази, після обробки у розчині луку, мають менший коефіцієнт розвинення, однак більший струм обміну реакції виділення водню ( $1,81 \text{ мА/см}^2$  проти  $1,28 \text{ мА/см}^2$ ), нижчий омичний опір та більш механічно міцну ієрархічно розвинену поверхню. Встановлено, що електрод з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$  з мікророзмірними шарами, у порівнянні з електродом з покриттям з нанорозмірними шарами, має більшу гетерогенну константу швидкості ( $0,53 \text{ с}^{-1}$  порівняно з  $0,36 \text{ с}^{-1}$ ) і кращі експлуатаційні властивості, за рахунок створення міцного мікрокаркасу зі сплаву при наноструктурованій поверхні. Виявлено сенсорні властивості електроду з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ : надчутливість при концентрації глюкози до  $50 \text{ мкмоль/дм}^3$   $13986 \pm 9 \text{ мкА (ммоль/дм}^3)^{-1} \text{ см}^{-2}$ , чутливість в діапазоні від  $0,05 \text{ ммоль/дм}^3$  до  $1,65 \text{ ммоль/дм}^3$   $2921 \pm 1 \text{ мкА (ммоль/дм}^3)^{-1} \text{ см}^{-2}$ , до  $6,3 \text{ ммоль/дм}^3$  (при  $+0,6 \text{ В}$ ) –  $1667 \pm 4 \text{ мкА (ммоль/дм}^3)^{-1} \text{ см}^{-2}$ .

Розроблено технологічні параметри електрохімічних процесів ресурсозберігаючого формування мікро- і наноструктурованих захисних покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  і  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ , та неплатинових каталітично активних електродних матеріалів  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$  і  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M}_i\text{-M}_x\text{O}_y)]_n$ ; додаткового шару сплаву Zn-Ni у електролізерах з низько

концентрованими електролітами для захисту цинкового покриття від корозії. Враховано суміщення функцій електроосадження додаткових шарів сплавів, анодної обробки та електроекстракції металів, що дозволяє економити виробничі площі, метали, воду і електроенергію. Високі механічні і антикорозійні властивості покриттів з ШРФС підтверджені актами випробувань на Харківському машинобудівному заводі «ФЕД», НВП «Екополімер», Харківському аероклубі ім. В.С. Гризодубової Товариства сприяння обороні України. Технологічні процеси електроосадження захисних і каталітично активних покриттів випробувані на дослідних партіях і рекомендовані до впровадження ДНВП «Об'єднання Комунар» і ДП Завод імені В. О. Малишева.

Ключові слова: цинк, нікель, олово, мідь, гідроксиди, сталь, покриття, корозійна стійкість, каталітична активність, мікротвердість.

#### Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Майзеліс А.О. Електроосадження покриттів металами, сплавами і оксидами в багатофункціональних гальванічних ваннах: монографія / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний. – Харків : Видавництво Іванченка І. С., 2018. – 229 с.
2. Maizelis A.A. Cathode processes of hydrogen evolution on vanadium-containing materials / A.A. Maizelis, N.O. Rudenko, O.V. Voronina, O.M. Finogenov, B.I. Bairachniy in: Promising materials and processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyev.:KNUTD, 2017. – Chapter 1.7. – P. 56-60.
3. Майзеліс А.О. Вдосконалений метод розрахунку параметрів кінетики контактного обміну / А.О. Майзеліс / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv.:KNUTD, 2019. – Chapter 2.4. – P. 87-95.
4. Майзеліс А.А. Электрохимическое формирование композиционно-модулированного покрытия  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – № 6/4 (26). – 59–61.

5. Майзеліс А.О. Корозійна поведінка електродних матеріалів електросинтезу водню / Б.І. Байрачний, С.Г. Желавський, А.О. Майзеліс, О.О. Вороніна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2017. – № 53(3). – С. 324-329.

6. Maizelis A.A. Influence of organic ligandes on the kinetics of copper electrodeposition from mono- and polyligand electrolytes / V.M. Artemenko, A.A. Maizelis // Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi. – 2017. – Issue 1(51). – P. 110-116.

7. Майзеліс А.О. Властивості покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених при надграничних густинах струму / А.О. Майзеліс, В.М. Артеменко, А.І. Любімов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 49–53.

8. Майзеліс А.О. Умови формування цинк-нікелевого сплаву з аміакатно-гліцинатного електроліту низької концентрації / А.О. Майзеліс, В.М. Артеменко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2018. – № 39(1315). – С. 19–22.

9. Maizelis A.A. Corrosion electrochemical behavior of low-alloy steel in alkaline medium / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // Chemistry and Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12. – No. 2. – P. 258-262.

10. Майзеліс А.О. Вплив умов формування мультишарових покриттів  $(Zn-Ni)_1/(Zn-Ni)_2$  на їх механічну та корозійну стійкість / А.О. Майзеліс // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. – 2019. – Том 30 (69). – № 4, Ч. 2 – С. 61–66.

11. Майзеліс А.О. Зниження виносу іонів цинку і нікелю промивними водами гальванічних ліній з утилізацією у вигляді додаткових шарів покриттів / А.О. Майзеліс // Екологічні науки. – 2019. – № 4(27). – С. 15–20.

12. Майзеліс А.О. Електроосадження мультишарових покриттів  $(Cu-Sn)_1/(Cu-Sn)_2$  з пірофосфатно-трилонатного електроліту / А.О. Майзеліс // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. – 2019. – Том 30 (69). – № 5, Ч. 2. – С. 69–75.

13. Maizelis A.A. Electrochemical treatment of waste in the form of copper coating on non-conductive substrate to obtain marketable products / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // International journal for science, technics and innovations for the industry. Machines, technologies, materials. – 2017. – Issue 7. – P. 360-363.

14. Maizelis A.A. Electrodeposition of Cu-Zn alloys from pyrophosphate-citrate electrolyte / O.Z. Serhiienko, V.M. Artemenko, A.O. Maizelis // Colloquium-journal. – 2019. – №13 (37). – Part 1. – P. 13–15.

15. Maizelis A.A. Electrochemical Formation of Multilayer  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  Coating in Complex Electrolyte / A. Maizelis, B. Bairachniy // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V.12. –119.

16. Maizelis A.A. Electrochemical Formation of Multilayer Metal and Metal-Oxide Coatings in Complex Electrolytes / A. Maizelis, B. Bairachniy // Springer Proceedings in Physics / O. Fesenko, L. Yatsenko. – Switzerland, 2017. – Chapter 41. – P. 557-572.

17. Maizelis A.A. Contact Displacement of Copper at Copper Plating of Carbon Steel Parts / A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, G.G. Tul'skii // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – No. 1. – P. 12–19.

18. Maizelis A. Multilayer nickel-copper metal hydroxide coating as cathode material for hydrogen evolution reaction / Maizelis A., Bairachniy B.// in: Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings / A.D. Pogrebnjak, V. Novosad. – Singapore, 2019. – P. 97-107.

19. Maizelis A. Formation of multilayer metal-hydroxide electrode with developed surface for alkaline water electrolysis / A. Maizelis, B. Bairachniy // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V. 6. – P. 226-230.

20. Maizelis A.A. Multilayer nickel-copper anode for direct glucose fuel cell / A.A. Maizelis // Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage. – 2019. – V. 16. – P. 041003 (7p.).

21. Maizelis A.A. Electrooxidation of ethanol on nickel-copper multilayer metal hydroxide electrode / A.A. Maizelis // Springer Proceedings in Physics / O. Fesenko, L. Yatsenko. – Switzerland, 2019. – Chapter 4. – P. 59-68.

22. Майзеліс А.О. Пат. на винахід № 110258 Україна, МПК С25D 3/60 (2006.01). Спосіб електрохімічного формування покриттів діоксидом олова, що легований сурмою, на титані / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова, В.М. Артеменко; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № а201402414; заяв. 11.03.2014; опубл. 10.12.2015, Бюл. №23.

23. Майзеліс А.О. Пат. на винахід № 113524 Україна, МПК С25 D 3/56, 5/10, С01G 53/04, 3/02, Н01М 4/86 (2013.01) Спосіб електроосадження каталітично активного мультишарового нікель-мідного покриття / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № а201402364; заяв. 07.03.2014; опубл. 10.02.2017, Бюл. №3.

24. Майзеліс А.О. Пат. на кор. мод. № 123738 Україна, МПК С25 D 3/22, С25 D 3/56, С02 F1/46 (2016.01) Спосіб електролітичного вилучення іонів цинку / А.О. Майзеліс, В.М. Артеменко; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № u201708334; заяв. 11.08.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.

25. Майзеліс А.О. Пат. на корисну модель № 127761 Україна, МПК МПК8 С 25 D 3/56, 5/10, 5/18; Спосіб електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття / А.О. Майзеліс // заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № u201801252; заяв. 09.02.2018; опубл. 27.08.2018, Бюл. №16.

26. Майзеліс А.О. Пат. на кор. мод. № 138388 Україна, МПК С25В 1/04, С25D 3/56, С25D 5/10, С25D 5/18. Спосіб виготовлення катода для лужного електролізу води / А.О. Майзеліс; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № u201905355; заяв. 20.05.2019; опубл. 25.11.2019, Бюл. №22.

27. Майзеліс А.О. Пат. на кор. мод. № 140474 Україна, МПК С25D 3/56, С25D 5/10, С25D 5/18. Спосіб електроосадження мультишарового покриття сплавами мідь-олово / А.О. Майзеліс; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № а 2019 09149; заяв. 06.08.2019; опубл. 25.02.2020, Бюл. №4.

28. Майзеліс А.О. Пат. на кор. мод. № 140475 Україна, МПК С25D 3/56, С25D 5/10, С25D 5/18. Спосіб електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття / А.О. Майзеліс; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № u201909154; заяв. 06.08.2019; опубл. 25.02.2020, Бюл. №4.

29. Майзеліс А.О. Пат. на винахід № 120903 Україна, МПК G01N 27/26, G01N 27/42. Спосіб визначення хімічного і фазового складу покриттів сплавами цинк-нікель / А.О. Майзеліс, В.М. Артеменко; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № а201901611; заяв. 18.02.2019; опубл. 25.02.2020, Бюл. №4.

30. Maizelis A.A. The electrochemical formation of  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  coatings / [A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy, E.S. Pistunova, L.V. Trubnikova] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 жовтня 2014 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – С. 291.

31. Майзеліс А.О. Мультишаровий мідно-нікелевий електрод для метанольного паливного елемента / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова, В.І. Булавін // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27–29 квітня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2015. – С. 81–82.

32. Maizelis A.A. Electrochemical formation of multilayer metal and metal-oxide coatings in complex electrolytes / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016: 4th International research and practice conference, August 24–27, 2016. – Lviv, Ivan Franko National University of Lviv, 2016. – P. 156.

33. Maizelis A.A. Electrochemical formation of layered metal oxide coatings / A.A. Maizelis, B.I. Bairachny, A.A. Kovalova // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 26–30 Sept. 2016: abstracts. – Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. – V. 2a. – P. 384.

34. Майзеліс А.А. Аспекты выбора электролитов и оборудования для нанесения цинковых покрытий / [В.М. Артеменко, А.А. Майзеліс, Л.П. Шевченко, В.И. Сендецкая] // Современные электрохимические технологии и оборудование: междунар. науч.-техн. конф., 24–25 ноября 2016 г.: матер. докл. – Минск: БГТУ, 2016. – С. 300–304.

35. Майзеліс А.О. Підвищення захисних властивостей електролітичних покриттів / С.А. Прогляда, В.М. Артеменко, А.О. Майзеліс // Матеріали XI

Міжнародної науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ «ХПІ», 18-21 квітня 2017 р., Харків. – Ч. 2. – с. 189.

36. Maizelis A.A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte / A.A. Maizelis, B.I. Bairachny // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Ivano-Frankivsk, May 15-20, 2017: materials, 2017. – 194.

37. Maizelis A.A. Electrodeposition of bronze coatings from pyrophosphate-trilonate electrolyte / A.A. Maizelis, G.V. Ovcharenko // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXV міжнар. наук.-практ. конф., 17–19 травня 2017 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2017. – С. 279.

38. Maizelis A. Copper-containing waste treatment to obtain marketable products / A. Maizelis, B. Bairachniy // Engineering. Technologies. Education. Security: V International Scientific Conference, May 31–June 3 2017: Proceedings. – Veliko Tarnovo, Bulgaria: Scientific Technical Union Of Mechanical Engineering, 2017. – С. 176-177.

39. Maizelis A.A. Electrochemical studies of thin films of Cu, Zn, Ni and their alloys as layers in multilayer coatings / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017): International research and practice conference, 23-26 August 2017: Abstract book. – Kiev: Burlaka, 2017. – P. 204.

40. Maizelis A.A. Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited under Different Electrolyze Modes / A.A. Maizelis // IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, September 10–15, 2017: Proceedings. – Sumy: Sumy State University, 2017. – P. 02NTF13-1–02NTF13-5.

41. Майзеліс А.О. Кінетичні закономірності контактного обміну у процесі бронзування / А.О. Майзеліс, Г.В. Овчаренко // Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи «КМН-2017»: відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів Фізико-

механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, 27-29 вересня 2017 р.: матеріали. – Львів, 2017. – С. 152-155.

42. Майзеліс А.А. Электроокисление органических веществ на мультислойных металлоксидных электродах / А.А. Майзеліс // Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности: международная научно-практическая конференция, 17-18 октября 2017 г.: тезисы. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2017. – С. 215-217.

43. Майзеліс А.А. Электроосаждение сплава Cu-Sn из полилигандных электролитов / [А.А. Майзеліс, А.И. Пилипенко, Т.А. Белоус, Г.В. Овчаренко] // Современные электрохимические технологии и оборудование: международная научно-техническая конференция, 28-30 ноября 2017 г.: материалы конф. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 185-189.

44. Москаленко А.О. Електролітичні покриття сплавами на основі олова / А.О. Москаленко, В.М. Артеменко, А.А. Майзеліс // Матеріали XII Міжнародної науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ «ХП», 17-20 квітня 2018 р., Харків. – Ч. 3. – с. 77-78.

45. Майзеліс А.А. Співосадження міді та олова у трилонатно-тетрафторборатному електроліті / А.А. Майзеліс, Б.І. Байрачний // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI міжнар. наук.-практ. конф., 16–18 травня 2018 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2018. – С. 264.

46. Майзеліс А. Можливості анодної вольтамперометрії при аналізі плівок сплавів / А. Майзеліс, Б. Байрачний // VIII Український з'їзд з електрохімії: збірник наукових праць, 4–7 червня 2018 р., Львів. – Ч. 2. – С. 306-308.

47. Maizelis A.A. Electrooxidation of ethanol on nickel-copper multilayer metal hydroxide electrode / A.A. Maizelis // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018): International research and practice conference, 27-30 August 2018: Abstract book. – Kiev: Burlaka, 2018. – P. 209.

48. Maizelis A. Electrochemical non-enzymatic detection of glucose at nanostructured multilayer electrode / A. Maizelis // IEEE 39th International Conference

on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 16–18, 2019. – IEEE, 2019. – P. 404–408.

49. Майзеліс А.А. Электроосаждение сплава Zn-Sn из полилигандного электролита/ А.А. Майзеліс, В.М. Артеменко // Современные электрохимические технологии и оборудование: междунар. науч.-техн. конф., 13–17 мая 2019 г.: матер. докл. – Минск: БГТУ, 2019. – С. 74–78.

50. Майзеліс А.А. Застосування подвійних сплавів на основі цинку в гальваностегії / П.М. Ляхов, В.М. Артеменко, А.А. Майзеліс // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVII міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2019 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2019. – С. 293.

51. Maizelis A.A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni-Cu alloy thin films / A.A. Maizelis, Z.I. Kolupaieva, B.I. Bairachniy// XVII International Freik conference physics and technology of thin films and nanosystems, May 20-25, 2019: Abstract book – Ivano-Frankivsk, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. – P. 35.

52. Maizelis A.A. Nanostructured multilayer metal hydroxide coatings as cathode and anode materials / A.A. Maizelis // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): International research and practice conference, 27-30 August 2019: Abstract book. – Kiev: Burlaka, 2019. – P. 140.

53. Maizelis A. Electrodeposition of brass from polyligand electrolyte based on pyrophosphate / [O. Serhienko, V. Artemenko, K. Rutkovska, A. Maizelis] // Young scientists conference on material science and surface engineering (MSSE-2019), 25-27 Sept. 2019: Abstract book. – Lviv: ФМІ ім. Г.В. Карпенка, 2019. – P. 114-115.

54. Майзеліс А.О. Пірофосфатно-цитратні електроліти для осадження покриттів сплавами Zn-Ni, Zn-Sn, Cu-Zn / [О.З. Сергієнко, В.М. Артеменко, К.С. Рутковська, П.С. Ляхов, А.О. Майзеліс] // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: Міжнар. наук.-практ. конф., 7-8 листоп. 2019: матер. конф. – ХНУМГ імені О.М. Бекетова, 2019. – P. 155.

55. Maizelis A. Dissolution of Zinc-Enriched Phases During Layer-by-Layer Deposition of Cu-Zn Thin Films / A. Maizelis, I. Patsay // IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 22-24, 2020. – IEEE, 2020. – P. 311–314.

## ABSTRACT

*Maizelis A.A.* Electrochemical functional coatings with micro- and nanosized Cu, Sn, Ni, Zn-containing layers of controlled phase composition. – Manuscript.

Thesis for the Doctor's of Science degree in Technical Sciences by speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry (16 – Chemical and Bioengineering). – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2020.

*The object of study* is electrochemical processes of formation of coatings consisting of micro- and nanosized Cu, Sn, Ni, Zn-containing layers of controlled phase composition.

*The subject of the study* is the kinetic regularities of the processes of formation of Cu, Sn, Ni, Zn-containing layers of coatings of controlled phase composition in polyligand electrolytes and their physical-mechanical, anticorrosive and catalytic properties.

The thesis is devoted to the development of theoretical principles of increasing the functional properties of surface materials by alternating electrodeposition of nano- and micro-sized layers of Cu, Sn, Ni, Zn-containing alloys. The main principle is the priority of use of polyligand electrolytes with the creation of conditions for the deposition of layers of different phase composition (LDPC) in order to influence the micro- and macro structure of deposits and improve the barrier anticorrosive and mechanical properties of coatings by periodically changing nucleation conditions and creation of intermetallics-enriched interlayer boundaries.

Based on the determination of kinetic regularities of electrode processes in the  $M-P_2O_7^{4-}-Cit^{3-}$ ,  $M-P_2O_7^{4-}-Y^{4-}$ ,  $M-NH_3-Gly^-$  systems, the advantage of using polyligand electrolytes for LDPC coatings has been proved compared to mololigand electrolytes due to possibility of depositing thin layers of different phase composition from one electrolyte, the instantaneous mechanism of nucleation with the formation of thin continuous films by layer-by-layer deposition of alloys, expanding the range of allowable current densities of dissolution of metals in the combined anodes in terms of periodic changes in current density in a wide range of values. It is determined that the

compatible discharge of ions of all metals in the studied polyligand electrolytes is accompanied by concentration limitations with the presence of adsorption phenomena at low current density of alloy film deposition and influence of kinetic limitations associated with the chemical stage of complex dissociation are observed at high current density.

Based on the analysis of model polarization dependences obtained by nonlinear potential change according to experimentally obtained data, a new method of quantitative determination of contact exchange parameters in electrolytes is proposed. The clear correspondence of these dependences to the experimentally determined change in the potential of the total process with a discreteness of up to 1 mV and 0.05 s, taking into account its direction and rate change, allows to increase the accuracy of determining the parameters of coupled processes.

The algorithm for quantitative determination of the elemental and phase composition of Zn-Ni alloy films on the basis of the proposed mechanism of anodic dissolution of thin layers of Zn-Ni alloy under conditions of stripping voltammetry is substantiated. In the process of anodic treatment of thin layers of Zn-Ni alloy in alkaline ammonia-glycinate solution, sequential dissolution of zinc phase, zinc from  $\delta$ - and  $\gamma$ -phase of alloy of different structure, accompanied by nickel-enriched residue and matrix nickel dissolution. The relationship between the content of intermetallic compounds and the initial structure of the  $\gamma$ -phase with the composition of the nickel-enriched residue on the electrode is determined, which allows increase the accuracy of quantitative determination of the composition of the layers. The sequential oxidation peaks of the phases present in Cu-Zn, Cu-Sn and Zn-Ni alloys deposited from the investigated electrolytes during voltammetric dissolution of the alloy films were identified and confirmed by XRD.

The dependences of the chemical and phase composition of the alloy layers on the electrolyte composition and the electrolysis regime using the method of stripping voltammetry are established. The design of the architecture of coatings with layers of different phase composition was performed on the basis of analysis of changes in the phase composition of alloy layers in thickness, the effect of alternating deposition of

alloy layers on the coating composition of LDPC, certain variants of phase composition of belyer. The constituent layers consist of the following phases:  $(\text{Cu-Zn})_{\text{base}}$  - mainly  $\alpha$ -phase,  $(\text{Cu-Zn})_{\text{add}}$  - ( $\alpha$ ,  $\beta$ -,  $\varepsilon$ - and  $\gamma$ -phases, and Zn);  $(\text{Cu-Sn})_{\text{base}}$  - in addition to  $\alpha$ -phase contain  $\varepsilon$ - and  $\eta$ -phases, do not contain Sn-phase,  $(\text{Cu-Sn})_{\text{add}}$  - in addition to  $\alpha$ -phase contain Sn-phase and  $\eta$ -phase, and  $\varepsilon$ -phase is absent;  $(\text{Zn-Ni})_{\text{base}}$  contain the Zn phase,  $\delta$ - and  $\gamma$ -phases,  $(\text{Zn-Ni})_{\text{add}}$  - additionally contain X-ray amorphous  $\beta$ -phase and Ni-phase. Analysis of XRD coatings with layers of different phase composition showed the presence of a significant amount of intermetallics in the composition of coatings with the size of the regions of coherent scattering for the main phases 9-10 nm. The SEM method shows that the developed coatings have a uniform and fine-crystalline surface structure with dense packing of grains and in the absence of pores.

The relationship between the nature of the influence of the electrolyte composition, electrolysis regime and architecture of coatings  $[(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{base}}/(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{add}}]_n$  and their microhardness and corrosion resistance is determined. It is proved that the parameters of corrosion resistance and microhardness of the developed coatings exceed the parameters of single-layer coatings by base alloys, which are deposited in the same electrolytes. The microhardness is extremely dependents on the coating architecture. The maximum microhardness of the developed coatings is 397-428 HV for  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{add}}]_n$ , 476-511 HV for  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{base}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{add}}]_n$ , and 700-864 HV for  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{base}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{add}}]_n$  at a bilayer thickness of 20-125 nm. It was found that the cathodic vs. steel LDPC coating, consisting of Cu-Zn and Cu-Sn alloys are non-porous at a thickness of 0.63  $\mu\text{m}$  and 2.3  $\mu\text{m}$ , respectively. In conditions of prolonged exposure in a solution of 3.5% NaCl coatings  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{base}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{add}}]_n$  retain cathodic protection of steel 1.5-2.6 times longer compared to single-layer coatings.

The influence of electrolyte composition, potential and time of sublayers deposition of  $[(\text{M}_1\text{-M}_2\text{-(M}_3))/(\text{M}_i\text{-M}_j(\text{OH})_2)]_n$  ( $i = 1\text{-}3$ ) coatings on the parameters of their catalytic activity in test hydrogen evolution reactions and oxidation of organic substances and performance characteristics are established. It was determined that the obtained electrodes show greater corrosion resistance and have a higher catalytic activity, compared with electrodes coated with the corresponding alloys:  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-}$

$M_i(OH)_2]_n$  after cathodic treatment, and  $[(Ni-Zn-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ , after chemical and electrochemical treatment – in hydrogen evolution reaction in alkaline solution;  $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2-MiOOH)]_n$  after cycling in the region of potentials for the reversible transition of hydroxide to oxhydroxide – in the oxidation reactions of alcohols and glucose, coating  $[(Sn-Sb)/(M-M_xO_y)]_n$ , after dehydration and anodic oxidation – in the reaction of phenol oxidation. According to the results of scanning electron microscopy, the hierarchically developed surface of the electrodes, consisting of dendrites covered with conglomerates of globular shape was identified.

It was found that the  $[(Ni-Zn-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$  coating with a lower content of zinc phase and  $\gamma$ -phase, after treatment in an alkali solution, have a lower development coefficient, but a higher exchange current density in hydrogen evolution reaction ( $1.81 \text{ mA/cm}^2$  vs.  $1.28 \text{ mA/cm}^2$ ), lower ohmic resistance and more mechanically strong hierarchically developed surface. It was found that the electrode coated by  $[Ni (Cu)/(M_i-M_i(OH)_2-M_iOOH)]_n$  with micro-dimensional layers, in comparison with the electrode coated with nanoscale layers, has a higher heterogeneous rate constant ( $0.53 \text{ s}^{-1}$  compared with  $0.36 \text{ s}^{-1}$ ) and the best operational properties, due to creation of a strong microframe of alloy with nanostructured surface. Sensory properties of the electrode coated with  $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2-M_iOOH)]_n$  are detected: hypersensitivity at a glucose concentration up to  $50 \mu\text{mol/dm}^3$   $13986 \pm 9 \mu\text{A}(\text{mmol/dm}^3)^{-1} \text{cm}^{-2}$ , sensitivity in the range from  $0.05 \text{ mmol/dm}^3$  to  $1.65 \text{ mmol/dm}^3$   $2921 \pm 1 \mu\text{A}(\text{mmol/dm}^3)^{-1} \text{cm}^{-2}$ , up to  $6,3 \text{ mmol/dm}^3$  (at  $+0.6 \text{ V}$ ) –  $1667 \pm 4 \mu\text{A}(\text{mmol/dm}^3)^{-1} \text{cm}^{-2}$ .

Technological parameters of electrochemical processes of resource-saving formation of micro- and nanostructured protective coatings of  $[(Cu-Zn)_{\text{base}}/(Cu-Zn)_{\text{add}}]_n$ ,  $[(Cu-Sn)_{\text{base}}/(Cu-Sn)_{\text{add}}]_n$  and  $[(Zn-Ni)_{\text{base}}/(Zn-Ni)_{\text{add}}]_n$ , and non-platinum catalytically active electrode materials  $[(Ni-Cu)/[M_i-M_i(OH)_2]]_n$ ,  $[(Ni-Zn-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ ,  $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)M_iOOH]_n$  and  $[(Sn-Sb)/(M_i-M_xO_y)]_n$ ; additional layer of Zn-Ni alloy in electrolyzers with low concentrated electrolytes to protect the zinc coating from corrosion. The combination of functions of electrodeposition of additional layers of alloys, anode processing and electroextraction of metals is taken into account, which allows saving production areas, metals, water and electricity. High mechanical and

anticorrosive properties of coatings with LDPC were confirmed by LSC "FED", SPE "Ecopolymer", Kharkiv Aero Club named by V.S. Grizodubova APO OPD Ukraine. Technological processes of electrodeposition of protective and catalytic coatings were tested and recommended for the implementation at SScPE "Kommunar Corporation" and SE "Malyshev Plant".

**Keywords:** zinc, nickel, tin, copper, hydroxides, steel, coatings, corrosion resistance, catalytic activity, microhardness.

### List of publications

1. Maizelis A.O. Elektroosadzhennja pokryttiv metalamy, splavamy i oksydamy v bagatofunkcional'nyh gal'vanichnyh vannah [Electrodeposition of coatings with metals, alloys and oxides in multifunctional galvanic baths]: monografija / A.O. Maizelis, B.I. Bajrachnyj. – Harkiv : Vydavnyctvo Ivanchenka I. S., 2018. – 229 s.

2. Maizelis A.A. Cathode processes of hydrogen evolution on vanadium-containing materials / A.A. Maizelis, N.O. Rudenko, O.V. Voronina, O.M. Finogenov, B.I. Bairachniy in: Promising materials and processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyev.:KNUTD, 2017. – Chapter 1.7. – P. 56-60.

3. Maizelis A.O. Vdoskonalenyj metod rozrahunku parametriv kinetyky kontaktnogo obminu [An improved method for calculating the parameters of contact exchange kinetics] / A.O. Maizelis / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv.:KNUTD, 2019. – Chapter 2.4. – P. 87-95.

4. Maizelis A.A. Jelektrohimicheskoe formirovanie kompozicionno-modulirovannogo pokrytija  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  [Electrochemical formation of a composite modulated  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  coating] / A.A. Majzelis, B.I. Bajrachnyj // Tehnologicheskij audit i rezervy proizvodstva. – 2015. – № 6/4 (26). – 59–61.

5. Maizelis A.O. Korozijna povedinka elektrodnyh materialiv elektrosyntezy vodnju [Corrosion behavior of electrode materials of hydrogen electrosynthesis] / B.I. Bajrachnyj, S.G. Zhelavs'kyj, A.O. Majzelis, O.O. Voronina // Fyzyko-himichna mehanika materialiv. – 2017. – № 53(3). – S. 324-329.

6. Maizelis A.A. Influence of organic ligandes on the kinetics of copper electrodeposition from mono- and polyligand electrolytes / V.M. Artemenko, A.A. Maizelis // Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi. – 2017. – Issue 1(51). – P. 110-116.

7. Maizelis A.O. Vlastyvosti pokryttiv splavom cynk-nikel', osadzhenyh pry nadgranychnykh gustynah strumu [Properties of zinc-nickel alloy coatings deposited at transboundary current densities] / A.O. Majzelis, V.M. Artemenko, A.I. Ljubimov // Visnyk NTU «HPI». Serija: Himija, himichni tehnologii' ta ekologija. – H. : NTU «HPI», 2017. – № 49 (1270). – S. 49–53.

8. Maizelis A.O. Umovy formuvannja cynk-nikelevogo splavu z amiakatno-glicynatnogo elektrolitu nyz'koi' koncentracii' [Conditions for the formation of zinc-nickel alloy from low-concentration ammonia-glycinate electrolyte] / A.O. Majzelis, V.M. Artemenko // Visnyk NTU «HPI». Serija: Himija, himichni tehnologii' ta ekologija. – H. : NTU «HPI», 2018. – № 39(1315). – S. 19–22.

9. Maizelis A.A. Corrosion electrochemical behavior of low-alloy steel in alkaline medium / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // Chemistry and Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12. – No. 2. – P. 258-262.

10. Maizelis A.O. Vplyv umov formuvannja mul'tysharovykh pokryttiv  $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$  na i'h mehanichnu ta korozijnju stijkist' [Influence of conditions of formation of multilayer coatings  $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$  on their mechanical and corrosion resistance] / A.O. Maizelis // Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernads'kogo. Serija: Tehnichni nauky. – 2019. – Tom 30 (69). – № 4, Ch. 2 – C. 61–66.

11. Maizelis A.O. Znyzhennja vynosu ioniv cynku i nikelju promyvnymy vodamy gal'vanichnykh liniy' z utylizacijeu u vygljadi dodatkovykh shariv pokryttiv [Reduction of removal of zinc and nickel ions by washing waters of galvanic lines with utilization in the form of additional layers of coverings] / A.O. Maizelis // Ekologichni nauky. – 2019. – № 4(27). – C. 15–20.

12. Maizelis A.O. Elektroosadzhennja mul'tysharovykh pokryttiv  $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$  z pirofosfatno-trylonatnogo elektrolitu [Electrodeposition of multilayer coatings  $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$  from pyrophosphate-trilonate electrolyte] / A.O. Maizelis // Vcheni

zapysky TNU imeni V.I. Vernads'kogo. Serija: Tehnichni nauky. – 2019. – Tom 30 (69). – № 5, Ch. 2. – C. 69–75.

13.Maizelis A.A. Electrochemical treatment of waste in the form of copper coating on non-conductive substrate to obtain marketable products / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // International journal for science, technics and innovations for the industry. Machines, technologies, materials. – 2017. – Issue 7. – P. 360-363.

14.Maizelis A.A. Electrodeposition of Cu-Zn alloys from pyrophosphate-citrate electrolyte / O.Z. Serhiienko, V.M. Artemenko, A.O. Maizelis // Colloquium-journal. – 2019. – №13 (37). – Part 1. – P. 13–15.

15.Maizelis A.A. Electrochemical Formation of Multilayer  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  Coating in Complex Electrolyte / A. Maizelis, B. Bairachniy // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V.12. –119.

16.Maizelis A.A. Electrochemical Formation of Multilayer Metal and Metal-Oxide Coatings in Complex Electrolytes / A. Maizelis, B. Bairachniy // Springer Proceedings in Physics / O. Fesenko, L. Yatsenko. – Switzerland, 2017. – Chapter 41. – P. 557-572.

17.Maizelis A.A. Contact Displacement of Copper at Copper Plating of Carbon Steel Parts / A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, G.G. Tul'skii // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – No. 1. – P. 12–19.

18.Maizelis A. Multilayer nickel-copper metal hydroxide coating as cathode material for hydrogen evolution reaction / Maizelis A., Bairachniy B.// in: Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings / A.D. Pogrebnjak, V. Novosad. – Singapore, 2019. – P. 97-107.

19.Maizelis A. Formation of multilayer metal-hydroxide electrode with developed surface for alkaline water electrolysis / A. Maizelis, B. Bairachniy // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V. 6. – P. 226-230.

20.Maizelis A.A. Multilayer nickel-copper anode for direct glucose fuel cell / A.A. Maizelis // Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage. – 2019. – V. 16. – P. 041003 (7p.).

21.Maizelis A.A. Electrooxidation of ethanol on nickel-copper multilayer metal hydroxide electrode / A.A. Maizelis // Springer Proceedings in Physics / O. Fesenko, L. Yatsenko. – Switzerland, 2019. – Chapter 4. – P. 59-68.

22.Maizelis A.O. Pat. na vynahid № 110258 Ukrai'na, MPK C25D 3/60 (2006.01). Sposib elektrohimičnogo formuvannja pokryttiv dioksydom olova, shho legovanyj surmoju, na tytani [Method for electrochemical formation of antimony-doped tin dioxide coatings on titanium] / A.O. Majzelis, B.I. Bajrachnyj, L.V. Trubnikova, V.M. Artemenko; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № a201402414; zajav. 11.03.2014; opubl. 10.12.2015, Bjul. №23.

23.Maizelis A.O. Pat. na vynahid № 113524 Ukrai'na, MPK S25 D 3/56, 5/10, C01G 53/04, 3/02, H01M 4/86 (2013.01) Sposib elektroosadzhennja katalityčno aktyvnogo mul'tysharovogo nikel'-midnogo pokryttja [Method of electrodeposition of catalytically active multilayer nickel-copper coating] / A.O. Majzelis, B.I. Bajrachnyj, L.V. Trubnikova; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № a201402364; zajav. 07.03.2014; opubl. 10.02.2017, Bjul. №3.

24.Maizelis A.O. Pat. na kor. mod. № 123738 Ukrai'na, MPK S25 D 3/22, S25 D 3/56, C02 F1/46 (2016.01) Sposib elektrolityčnogo vyluchennja ioniv cynku [Method of electrolytic extraction of zinc ions] / A.O. Majzelis, V.M. Artemenko; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № u201708334; zajav. 11.08.2017; opubl. 12.03.2018, Bjul. №5.

25.Maizelis A.O. Pat. na korysnu model' № 127761 Ukrai'na, MPK MPK8 S 25 D 3/56, 5/10, 5/18; Sposib elektroosadzhennja mul'tysharovogo cynk-nikelevogo pokryttja [Method of electrodeposition of multilayer zinc-nickel coating] / A.O. Maizelis // zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № u201801252; zajav. 09.02.2018; opubl. 27.08.2018, Bjul. №16.

26.Maizelis A.O. Pat. na kor. mod. № 138388 Ukrai'na, MPK C25B 1/04, C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 5/18. Cposib vygotovlennja katoda dlja luzhnogo elektrolizu vody [A method of manufacturing a cathode for alkaline electrolysis of water] / A.O. Majzelis; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № u201905355; zajav. 20.05.2019; opubl. 25.11.2019, Bjul. №22.

27.Maizelis A.O. Pat. na kor. mod. № 140474 Ukrai'na, MPK C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 5/18. Sposib elektroosadzhennja mul'tysharovogo pokryttja splavamy mid'-olovo [Method of electrodeposition of multilayer coating with copper-tin alloys] / A.O. Majzelis; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № a 2019 09149; zajav. 06.08.2019; opubl. 25.02.2020, Bjul. №4.

28.Maizelis A.O. Pat. na kor. mod. № 140475 Ukrai'na, MPK C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 5/18. Sposib elektroosadzhennja mul'tysharovogo cynk-nikelevogo pokryttja [Method of electrodeposition of multilayer zinc-nickel coating] / A.O. Majzelis; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № u201909154; zajav. 06.08.2019; opubl. 25.02.2020, Bjul. №4.

29.Maizelis A.O. Pat. na vynahid № 120903 Ukrai'na, MPK G01N 27/26, G01N 27/42. Sposib vyznachennja himichnogo i fazovogo skladu pokryttiv splavamy cynk-nikel' [The method of determining the chemical and phase composition of coatings with zinc-nickel alloys] / A.O. Majzelis, V.M. Artemenko; zajavnyk ta patentovlasnyk NTU "HPI". – № a201901611; zajav. 18.02.2019; opubl. 25.02.2020, Bjul. №4.

30.Maizelis A.A. The electrochemical formation of  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  coatings / [A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy, E.S. Pistunova, L.V. Trubnikova] // Informacijni tehnologii': nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: XIII mizhnar. nauk.-prakt. konf., 15–17 zhovtnja 2014 r.: tezy dop. – Harkiv: NTU «HPI», 2014. – S. 291.

31.Maizelis A.O. Mul'tysharovyj midno-nikelevyj elektrod dlja metanol'nogo palyvnogo elementu [Multilayer copper-nickel electrode for methanol fuel cell] / A.O. Majzelis, B.I. Bajrachnyj, L.V. Trubnikova, V.I. Bulavin // VII Mizhnarodna naukovotehnichna konferencija studentiv, aspirantiv ta molodyh vchenyh «Himija ta suchasni tehnologii'», 27–29 kvitnja 2015 r.: tezy dop. – Dnipropetrovs'k: UDHTU, 2015. – S. 81–82.

32.Maizelis A.A. Electrochemical formation of multilayer metal and metal-oxide coatings in complex electrolytes / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy // Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016: 4th International research and practice conference, August 24–27, 2016. – Lviv, Ivan Franko National University of Lviv, 2016. – P. 156.

33.Maizelis A.A. Electrochemical formation of layered metal oxide coatings / A.A. Maizelis, B.I. Bairachny, A.A. Kovalova // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 26–30 Sept. 2016: abstracts. – Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. – V. 2a. – P. 384.

34.Maizelis A.A. Aspekty vybora jelektrolitov i oborudovanija dlja nanesenija cinkovyh pokrytij [Aspects of choosing electrolytes and zinc coating equipment] / [V.M. Artemenko, A.A. Majzelis, L.P. Shevchenko, V.I. Sendeckaja] // Sovremennye jelektrohimiicheskie tehnologii i oborudovanie: mezhdunar. nauch.-tehn. konf., 24–25 nojabrja 2016 g.: mater. dokl. – Minsk: BGTU, 2016. – C. 300–304.

35.Maizelis A.O. Pidvyshhennja zahysnyh vlastyvostej elektrolitychnyh pokryttiv [Improving the protective properties of electrolytic coatings] / S.A. Progljada, V.M. Artemenko, A.O. Maizelis // Materialy HI Mizhnarodnoi' naukovo-praktychnoi' students'koi' konferencii' magistrantiv NTU «HPI», 18-21 kvitnja 2017 r., Harkiv. – Ch. 2. – s. 189.

36.Maizelis A.A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte / A.A. Maizelis, B.I. Bairachny // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Ivano-Frankivsk, May 15-20, 2017: materials, 2017. – 194.

37.Maizelis A.A. Electrodeposition of bronze coatings from pyrophosphate-trilonate electrolyte / A.A. Maizelis, G.V. Ovcharenko // Informacijni tehnologii': nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: HXV mizhnar. nauk.-prakt. konf., 17–19 travnja 2017 r.: tezy dop. – Harkiv: NTU «HPI», 2017. – S. 279.

38.Maizelis A. Copper-containing waste treatment to obtain marketable products / A. Maizelis, B. Bairachniy // Engineering. Technologies. Education. Security: V International Scientific Conference, May 31–June 3 2017: Proceedings. – Veliko Tarnovo, Bulgaria: Scientific Technical Union Of Mechanical Engineering, 2017. – C. 176-177.

39.Maizelis A.A. Electrochemical studies of thin films of Cu, Zn, Ni and their alloys as layers in multilayer coatings / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy //

Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017): International research and practice conference, 23-26 August 2017: Abstract book. – Kiev: Burlaka, 2017. – P. 204.

40. Maizelis A.A. Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited under Different Electrolyze Modes / A.A. Maizelis // IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, September 10–15, 2017: Proceedings. – Sumy: Sumy State University, 2017. – P. 02NTF13-1–02NTF13-5.

41. Maizelis A.O. Kinetychni zakonmirnosti kontaktnogo obminu u procesi bronzuvannja [Kinetic regularities of contact exchange in the process of bronzing] / A.O. Maizelis, G.V. Ovcharenko // Problemy korozijno-mehanichnogo rujnuvannja, inzhenerija poverhni, diagnostychni systemy «KMN-2017»: vidkryta naukovotekhnichna konferencija molodyh naukovciv i specialistiv Fyzyko-mehanichnogo instytutu im. G.V. Karpenka NAN Ukrai'ny, 27-29 veresnja 2017 r.: materialy. – L'viv, 2017. – S. 152-155.

42. Maizelis A.A. Jelektrookislenie organicheskikh veshhestv na mul'tislojnyh metalloksidnyh jelektrodah [Electrooxidation of organic substances on multilayer metal oxide electrodes] / A.A. Maizelis // Himija, bio- i nanotehnologii, jekologija i jekonomika v pishhevoj i kosmeticheskoy promyshlennosti: mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija, 17-18 oktjabrja 2017 g.: tezisy. – Har'kov: NTU «HPI», 2017. – S. 215-217.

43. Maizelis A.A. Jelektroosazhdenie splava Cu-Sn iz poliligandnyh jelektrolitov [Electrodeposition of Cu-Sn Alloy from Polygand Electrolytes] / [A.A. Maizelis, A.I. Pilipenko, T.A. Belous, G.V. Ovcharenko] // Sovremennye jelektrohimicheskie tehnologii i oborudovanie: mezhdunarodnaja nauchno-tehnicheskaja konferencija, 28-30 nojabrja 2017 g.: materialy konf. – Minsk: BGTU, 2017. – S. 185-189.

44. Moskalenko A.O. Elektrolitychni pokryttja splavamy na osnovi olova [Electrolytic coatings with tin-based alloys] / A.O. Moskalenko, V.M. Artemenko, A.A. Maizelis // Materialy III Mizhnarodnoi' naukovopraktychnoi' students'koi' konferencii' magistrantiv NTU «HPI», 17-20 kvitnja 2018 r., Harkiv. – Ch. 3. – s. 77-78.

45. Majzelys A.A. Cpivosadzhennja midi ta olova u trylonatno-tetraforboratnomu elektroliti [Coprecipitation of copper and tin in trilonate-tetrafluoroborate electrolyte] / A.A. Majzelys, B.I. Bajrachnyj // Informacijni tehnologii': nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: XHVI mizhnar. nauk.-prakt. konf., 16–18 travnja 2018 r.: tezy dop. – Harkiv: NTU «HPI», 2018. – S. 264.

46. Maizelis A. Mozhlyvosti anodnoi' vol'tamperometrii' pry analizi plivok splaviv [Possibilities of anode voltammetry in the analysis of alloy films] / A. Maizelis, B. Bajrachnyj // VIII Ukrai'ns'kyj z'i'zd z elektrohimii': zbirnyk naukovyh prac', 4–7 chervnja 2018 r., L'viv. – Ch. 2. – S. 306-308.

47. Maizelis A.A. Electrooxidation of ethanol on nickel-copper multilayer metal hydroxide electrode / A.A. Maizelis // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018): International research and practice conference, 27-30 August 2018: Abstract book. – Kiev: Burlaka, 2018. – P. 209.

48. Maizelis A. Electrochemical non-enzymatic detection of glucose at nanostructured multilayer electrode / A. Maizelis // IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 16–18, 2019. – IEEE, 2019. – P. 404–408.

49. Maizelis A.A. Jelektroosazhdenie splava Zn-Sn iz poliligandnogo jelektrolita [Electrodeposition of Zn-Sn Alloy from Polygand Electrolyte] / A.A. Majzelis, V.M. Artemenko // Sovremennye jelektrohimicheskie tehnologii i oborudovanie: mezhdunar. nauch.-tehn. konf., 13–17 maja 2019 g.: mater. dokl. – Minsk: BGTU, 2019. – C. 74–78.

50. Majzelys A.A. Zastosuvannja podvijnyh splaviv na osnovi cynku v gal'vanostegii' [Application of zinc-based double alloys in galvanostegia] / P.M. Ljahov, V.M. Artemenko, A.A. Majzelys // Informacijni tehnologii': nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: HXVII mizhnar. nauk.-prakt. konf., 15–17 travnja 2019 r.: tezy dop. – Harkiv: NTU «HPI», 2019. – S. 293.

51. Maizelis A.A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni-Cu alloy thin films / A.A. Maizelis, Z.I. Kolupaieva, B.I. Bairachnyj // XVII International Freik conference physics and technology of thin films and nanosystems, May 20-25, 2019:

Abstract book – Ivano-Frankivsk, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. – P. 35.

52.Maizelis A.A. Nanostructured multilayer metal hydroxide coatings as cathode and anode materials / A.A. Maizelis // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): International research and practice conference, 27-30 August 2019: Abstract book. – Kiev: Burlaka, 2019. – P. 140.

53.Maizelis A. Electrodeposition of brass from polyligand electrolyte based on pyrophosphate / [O. Serhiienko, V. Artemenko, K. Rutkovska, A. Maizelis] // Young scientists conference on material science and surface engineering (MSSE-2019), 25-27 Sept. 2019: Abstract book. – Lviv: FMI im. G.V. Karpenka, 2019. – P. 114-115.

54.Maizelis A.O. Pirofosfatno- cytratni elektrolity dlja osadzhennja pokryttiv splavamy Zn-Ni, Zn-Sn, Cu-Zn [Application of zinc-based double alloys in galvanostegia] / [O.Z. Sergijenko, V.M. Artemenko, K.S. Rutkovs'ka, P.S. Ljahov, A.O. Majzelis] // Aktual'ni pytannja himii' ta integrovanyh tehnologij: Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 7-8 lystop. 2019: mater. konf. – HNUMG imeni O.M. Beketova, 2019. – P. 155.

55.Maizelis A. Dissolution of Zinc-Enriched Phases During Layer-by-Layer Deposition of Cu-Zn Thin Films / A. Maizelis, I. Patsay // IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 22-24, 2020. – IEEE, 2020. – P. 311–314.

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛОВ І СКОРОЧЕНЬ.....  | 7  |
| ВСТУП.....   | 9  |
| РОЗДІЛ 1 ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ Cu, Sn, Ni, Zn-<br>ВМІСНИХ ЗАХИСНИХ І КАТАЛІТИЧНО-АКТИВНИХ ПОКРИТТІВ.....  | 19 |
| 1.1 Електроосадження подвійних сплавів системи Cu-Sn-Ni-Zn.....  | 19 |
| 1.1.1 Сфера використання сплавів.....  | 19 |
| 1.1.2 Електроліти для осадження сплавів.....   | 20 |
| 1.1.3 Контактний обмін в гальвано-хімічній обробці поверхонь .....   | 22 |
| 1.2 Фазова структура подвійних сплавів системи Cu-Sn-Ni-Zn .....   | 23 |
| 1.2.1 Фазова структура електроосаджених сплавів.....   | 23 |
| 1.2.2 Визначення хімічного і фазового складу тонких шарів<br>сплавів Zn-Ni методом стріпінг-вольтамперометрії..... | 28 |
| 1.3 Електрохімічне осадження періодично структурованих<br>покриттів з Cu-, Sn-, Ni-, Zn-вмісними шарами.....       | 30 |
| 1.4 Властивості Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних електродних матеріалів.....   | 42 |
| 1.4.1 Електродні матеріали в лужному електролізі води.....   | 42 |
| 1.4.2 Анодні матеріали в реакції окиснення глюкози.....  | 50 |
| 1.4.3 Анодні матеріали в реакціях окиснення спиртів.....   | 53 |
| 1.4.4 Анодні матеріали в реакції окиснення фенолу.....   | 58 |
| 1.5 Суміщені операції в гальванічних лініях .....  | 62 |
| 1.6 Вибір напрямку досліджень і постановка задач.....  | 63 |
| РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....  | 67 |
| 2.1 Електроліти.....   | 67 |
| 2.2 Електроди та їх підготовка.....  | 68 |
| 2.3 Потенціостати та допоміжне обладнання.....   | 69 |
| 2.4 Електрохімічні методи дослідження.....   | 71 |
| 2.5 Методи дослідження властивостей покриттів.....   | 73 |
| 2.6 Статистична обробка результатів дослідження.....   | 75 |

|  |     |
|--|-----|
| РОЗДІЛ 3 КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ І РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ З Cu, Sn, Ni, Zn, Sn-ВМІСНИХ ПОЛІЛІГАНДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ..   | 76  |
| 3.1 Закономірності виділення і розчинення металів та бінарних сплавів системи Cu-Sn-Ni-Zn з пірофосфатно-цитратних електролітів.....                                   | 76  |
| 3.1.1 Порівняння електродних процесів в пірофосфатно-цитратних електролітах на Cu, Ni, Zn та Sn.....   | 76  |
| 3.1.2 Електродні процеси в пірофосфатно-цитратних електролітах для співосадження Ni з Cu та Sn.....  | 79  |
| 3.1.3 Електроосадження сплаву Sn-Zn.....   | 80  |
| 3.1.4 Кінетичні закономірності електроосадження сплаву Cu-Zn з пірофосфатно-цитратного електроліту.....  | 82  |
| 3.1.5 Кінетичні закономірності електроосадження сплаву Zn-Ni з пірофосфатно-цитратного електроліту.....  | 89  |
| 3.1.6 Кінетичні закономірності електроосадження сплаву Cu-Sn з пірофосфатно-цитратного електроліту.....  | 91  |
| 3.2 Контактний обмін в мідьвмісних полілігандних електролітах.....   | 94  |
| 3.2.1 Контактний обмін в електролітах, що містять комплекси міді.....  | 94  |
| 3.2.2 Дослідження контактного обміну методом нелінійної поляризації за експериментальними даними у пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження сплаву Cu-Zn..... | 100 |
| 3.3 Електроосадження сплаву Cu-Sn з електролітів, що містять іони пірофосфату та етілендіамінтетраоцтової кислоти.....   | 111 |
| 3.3.1 Кінетичні закономірності сумісного і роздільного виділення міді та олова в тетрафторборатно-трилонатному електроліті.....  | 111 |
| 3.3.2 Кінетичні закономірності в системі $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Sn}^{2+}$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - $\text{EDTA}^{3-}$ .....                                  | 116 |
| 3.3.3 Властивості електролітів, що містять іони пірофосфату та етілендіамінтетраоцтової кислоти.....   | 121 |
| 3.4 Стрипінг-вольтамперометрія тонких плівок сплаву Zn-Ni у лужному амонійно-гліцинатному розчині.....   | 130 |
| 3.5 Висновки до розділу 3.....   | 147 |

## РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ

|   |     |
|---|-----|
| $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$ з ПОЛІЛІГАНДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....                             | 153 |
| 4.1 Електрохімічне формування покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$             |     |
| з пірофосфатно-цитратного електроліту.....  | 153 |
| 4.1.1 Електрохімічне формування покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$           |     |
| двухімпульсним потенціостатичним методом.....   | 153 |
| 4.1.2 Закономірності електроосадження тонких плівок сплаву Cu-Zn.....   | 157 |
| 4.1.3 Використання методу нелінійної поляризації за експериментальними  |     |
| даними для визначення міжшарового травлення при почерговому осадженні   |     |
| плівок сплаву.....  | 162 |
| 4.1.4 Електрохімічне формування покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$           |     |
| двухімпульсним гальваностатичним методом.....   | 171 |
| 4.1.5 Формування покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$                          |     |
| в умовах перемішування.....   | 175 |
| 4.1.6 Порівняльний аналіз властивостей покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ .. | 178 |
| 4.1.7 Корозійні властивості покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ .....         | 180 |
| 4.2 Електрохімічне формування покриттів $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$             |     |
| з пірофосфатно-трилонатного електроліту.....  | 189 |
| 4.2.1 Закономірності електроосадження тонких плівок сплавом Cu-Sn з   |     |
| пірофосфатно-трилонатного електроліту.....  | 189 |
| 4.2.2 Нуклеація при осадженні плівок сплавів Cu-Sn.....   | 199 |
| 4.2.3 Зв'язок властивостей покриттів $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$                |     |
| з умовами їх формування.....  | 204 |
| 4.2.4. Корозійні властивості покриттів $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ .....        | 222 |
| 4.3 Електрохімічне формування покриттів $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$             |     |
| з пірофосфатно-цитратного електроліту.....  | 228 |
| 4.3.1 Закономірності електроосадження тонких плівок сплавом Zn-Ni з   |     |
| пірофосфатно-цитратного електроліту.....  | 228 |
| 4.3.2 Формування бішарів зі сплавів Zn-Ni.....  | 235 |
| 4.3.3 Зв'язок складу шарів і архітектури покриттів  |     |

|  |     |
|--|-----|
| [(Zn-Ni) <sub>баз</sub> /(Zn-Ni) <sub>дод</sub> ] <sub>n</sub> з їх мікротвердістю.....  | 242 |
| 4.3.4 Корозійні властивості покриттів [(Zn-Ni) <sub>баз</sub> /(Zn-Ni) <sub>дод</sub> ] <sub>n</sub> .....   | 247 |
| 4.4 Висновки до розділу 4.....   | 251 |
| РОЗДІЛ 5 ЕЛЕКТРОДИ З ПОКРИТТЯМ [(M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -(M <sub>3</sub> ))/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub>  |     |
| В РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ .....  |     |
|  | 259 |
| 5.1 Корозійна поведінка хроммолибденванадієвої сталі в лужних розчинах..   | 259 |
| 5.2 Виділення водню на електроді з покриттям [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> .....  | 266 |
| 5.2.1 Електроосадження механічно міцного ієрархічно розвиненого покриття [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> .....  | 266 |
| 5.2.2 Порівняння кінетичних характеристик виділення водню на електроді з покриттям [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> , Ni і одношаровим покриттям Ni-Cu...        | 271 |
| 5.2.3 Порівняння корозійних властивостей покриття [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> і одношарового покриття Ni-Cu.....  | 275 |
| 5.3 Виділення водню на електроді з покриттям [(Ni-Zn-Cu)/(M <sub>i</sub> -(OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> .....  | 276 |
| 5.3.1 Дослідження впливу умов електролізу на склад шарів сплавів Zn-Ni-Cu.....   | 276 |
| 5.3.2 Формування покриття [(Ni-Zn-Cu)/(M <sub>i</sub> -(OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> і визначення його каталітичної активності у реакції виділення водню.....  | 285 |
| 5.4 Висновки до розділу 5.....   | 296 |
| РОЗДІЛ 6 ОКИСЛЕННЯ РЕЧОВИН НА ЕЛЕКТРОДАХ З ПОКРИТТЯМ [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> -M <sub>i</sub> OOH)] <sub>n</sub> .....   |     |
|  | 301 |
| 6.1 Умови формування покриттів [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> -M <sub>i</sub> OOH)] <sub>n</sub> .....   | 301 |
| 6.2 Активність електродів з покриттям [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> -M <sub>i</sub> OOH)] <sub>n</sub> у лужних розчинах в залежності від складу шарів та їх архітектури..... | 309 |
| 6.3 Окислення глюкози на електродах з покриттям [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> .....   | 320 |
| 6.4 Окислення спиртів на електродах з покриттям [(Ni-Cu)/(M <sub>i</sub> -M <sub>i</sub> (OH) <sub>2</sub> -M <sub>i</sub> OOH)] <sub>n</sub> .....  | 328 |
| 6.5 Висновки до розділу 6.....   | 338 |

|  |     |
|--|-----|
| РОЗДІЛ 7 ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ФОРМУВАННЯ<br>Cu, Sn, Ni, Zn-ВМІСНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ І ЗАХИСНИХ<br>ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ<br>ГАЛЬВАНІЧНИХ ВАНН.....        | 343 |
| 7.1 Загальні принципи керування захисними і функціональними<br>властивостями Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних поверхневих матеріалів та<br>суміщення операцій технологічних процесів в гальванічних лініях.....  | 343 |
| 7.2 Використання амікатно-гліцинатних електролітів для осадження<br>додаткових шарів сплаву Zn-Ni в технологічному процесі цинкування .....  | 346 |
| 7.2.1 Електроосадження покриттів $[(Zn-Ni)_{\text{баз}}/(Zn-Ni)_{\text{дод}}]_n$ з<br>амікатно-гліцинатного електроліту.....   | 346 |
| 7.2.2 Електродні процеси в низько концентрованих<br>амонійно-гліцинатних електролітах для осадження сплаву Zn-Ni.....  | 351 |
| 7.2.3 Підвищення корозійної стійкості цинкового покриття<br>нанесенням додаткового шару сплаву Zn-Ni.....  | 353 |
| 7.3 Формування металгідроксидних покриттів $[(M_1-(M_2))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ в процесі<br>переробки металевих відходів.....  | 359 |
| 7.4 Електрохімічне формування допованого сурмою<br>діоксидолов'яного покриття $[(Sn-Sb)/(M_i-M_xO_y)]_n$ .....   | 361 |
| 7.5 Технологічні процеси електроосадження покриттів $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/$<br>$(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$ і $[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ .....  | 369 |
| 7.5.1 Технологічні процеси електроосадження захисних<br>покриттів $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$ .....  | 369 |
| 7.5.2 Технологічні процеси електрохімічного формування<br>каталітично активних покриттів електродних матеріалів<br>$[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ та $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2-M_iOOH)]_n$ ..... | 376 |
| 7.6 Висновки до розділу 7.....   | 376 |
| ВИСНОВКИ.....  | 384 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....  | 389 |
| ДОДАТКИ.....   | 450 |