

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**Майзеліс Антоніна Олександрівна**

УДК 621.35

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

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія  
(16 – хімічна та біоінженерія)

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

**Науковий  
консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Байрачний Борис Іванович**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків,  
професор кафедри технічної електрохімії

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**Кунтий Орест Іванович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
м. Львів, професор кафедри хімії і технології  
неорганічних речовин;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Берсірова Оксана Леонідівна**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України,  
м. Київ, провідний науковий співробітник;

доктор хімічних наук, професор  
**Чергинець Віктор Леонідович**,  
Інститут сцинтиляційних матеріалів,  
м. Харків, завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних  
матеріалів.

Захист відбудеться 26.11.2020 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий «21» жовтня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Галина ШАБАНОВА

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Для виходу промисловості України на сучасний світовий рівень, що відповідає шостому технологічному устрою, необхідним є розвиток технологій одержання нано- та мікро-структурованих матеріалів з керованими фізико-хімічними властивостями, які знижують ресурсоемність при виробництві та експлуатації матеріалів.

Надання металевим поверхням антикорозійних та функціональних властивостей шляхом нанесення покриттів є поширеним етапом виготовлення великої кількості виробів – від мініатюрних мікросхем до об'єктів аерокосмічної промисловості. Світовий ринок гальванічного виробництва оцінюється у більше ніж 6 млрд. дол. США із сукупним середньорічним темпом зростання більше 4%. Також, активно досліджуються електрокаталітичні матеріали, наприклад, для паливних елементів, ринок яких оцінюється у 33 млрд. дол. США з сукупним середньорічним темпом зростання у 15%. Зниження матеріало- та енергоємності виробництва при таких об'ємах є суттєвим стимулом для розвитку більш ефективних технологій та матеріалів. Тому електрохімічному формуванню нанорозмірних покриттів, мікро- та наносруктурних поверхонь, що забезпечують задані антикорозійні та функціональні властивості, приділяється в останні роки значна увага.

Покриття Cu, Sn, Ni, Zn-вмісними сплавами є доступними матеріалами, що забезпечують більш ефективний, у порівнянні з металами, з яких вони складаються, механічний і антикорозійний захист сталевих поверхонь у поєднанні з іншими функціональними властивостями. З іншого боку, в останні десятиліття інтенсивно досліджуються способи одержання покриттів нового класу –  $[\text{метал}_1(\text{сплав}_1)/\text{метал}_2(\text{сплав}_2)]_n$ , мікро- і нанорозмірні шари яких чергуються. Вони мають більш високі технічні показники за певними характеристиками порівняно із властивостями складових шарів. Електрохімічні способи одержання таких покриттів мають переваги перед фізичними, обумовлені керованістю процесу, простотою реалізації і низькою вартістю, але на даний момент їм присвячені тільки поодинокі публікації в світі, відсутні теоретичні основи технологій електрохімічного формування таких покриттів.

Вирішення фундаментальної проблеми електрохімічного формування мікро- і нанорозмірних шарів різного складу потребує розробки умов програмованого електролізу за одну технологічну операцію. Це пред'являє ряд істотних вимог до складу електроліту і вибору режиму як катодного, так і анодного процесів, потребує узагальненого теоретичного підходу. З іншого боку, з літературного огляду неможливо зробити висновок про шляхи прогнозування властивостей таких шарів для досягнення заданих результатів. Крім того, у літературі взагалі відсутня інформація про фазовий склад тонких шарів сплавів захисних покриттів і про каталітично активні покриття з шарами різного складу, що періодично чергуються і формуються електрохімічним методом.

Тому дослідження, направлені на вирішення науково-прикладної проблеми, що полягає у створенні теоретичних принципів електрохімічного

формування покриттів з мікро- і нанорозмірними шарами керованого фазового складу з заданими властивостями є актуальними для промисловості України, що визначило напрямок дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у межах держбюджетних тем МОН України: «Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергії в хімічних реакторах, акумуляторах, сонячних батареях, в виробництві хімічних продуктів» (ДР № 0113U000440), «Створення модифікованих матеріалів для ефективного електрохімічного перетворювання сонячної енергії у водневу і отримання тепла» (ДР № 0115U000535), «Функціональні матеріали в екологічно безпечних електрохімічних процесах відновлювальної енергетики та машинобудування для об'єктів подвійного призначення» (ДР № 0117U004886), у яких здобувач була виконавцем, а також «Розробка ресурсозберігаючих способів електрохімічного формування функціональних наноструктурних покриттів для потреб альтернативної енергетики, машинобудування та медицини» (ДР № 0119U002564), у якій здобувач є науковим керівником. За тематикою роботи отримано грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2017 рік «Електрохімічне формування корозійно- і механічностійких мультишарових покриттів, каталітично активних наноструктурних матеріалів для потреб машинобудування та альтернативної енергетики» (Ф70/108-2017). За роботу «Принципи створення нових багатофункціональних електрохімічних технологій отримання мікро- і наноструктурованих матеріалів» отримано Премію Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка теоретичних основ технологій електрохімічного формування захисних покриттів з нанорозмірними шарами сплавів Cu-Sn, Cu-Zn і Zn-Ni та каталітично активних поверхневих матеріалів з нано- і мікророзмірними шарами сплавів з включенням гідроксосполук Cu, Sn, Ni та Zn із заданими фізико-хімічними властивостями.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні **задачі**:

- розробити загальні принципи керування функціональними властивостями Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних поверхневих матеріалів шляхом електрохімічного формування покриттів з шарів сплавів різного складу, що чергуються;
- визначити кінетичні закономірності електродних процесів в системах  $M-P_2O_7^{4-}-Cit^{3-}$ ,  $M-P_2O_7^{4-}-Y^{4-}$ ,  $M-NH_3-Gly$ , де M – метали і сплави системи Cu-Sn-Ni-Zn;
- розробити методику кількісного визначення параметрів кінетики контактного обміну поверхні металу з електролітом, з урахуванням швидкості та напрямку зміни його стаціонарного потенціалу;
- запропонувати механізм анодного розчинення в потенціодинамічному режимі тонких шарів сплавів Zn-Ni у широкому діапазоні фазового складу і

алгоритм кількісного визначення їх елементного і фазового складу методом стріпінг-вольтамперометрії, результати аналізу складу сплавів Zn-Ni, Cu-Zn і Cu-Sn підтвердити фізичними методами;

– визначити характер впливу складу електролітів і режимів електролізу на хімічний і фазовий склад шарів сплавів Cu-Zn, Cu-Sn і Zn-Ni в широкому діапазоні товщини;

– встановити характер впливу складу електроліту, режиму електролізу та архітектури покриттів  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дол}}]_n$  на їх мікротвердість та корозійну стійкість;

– встановити зв'язок умов електрохімічного формування поверхневих матеріалів  $[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$  ( $i = 1-3$ ) з шарами сплавів, що містять гідроксосополуки металів, з їх каталітичної активністю і стійкістю в експлуатації;

– розробити технологічні параметри нових електрохімічних процесів ресурсозберігаючого формування мікро- і наноструктурованих функціональних покриттів  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дол}}]_n$  (де  $(M_1-M_2)$  – Cu-Zn, Cu-Sn, Zn-Ni),  $[(Ni-(Zn)-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$  (де  $M_i$  – Ni, Zn, Cu),  $[(M_1-M_2)/(M_i-M_xO_y)]$  (де  $M$  – Sn, Sb) та захисту цинкового покриття від корозії з використанням додаткового шару сплаву Zn-Ni, з використанням багатофункціональних електролізерів для економії матеріалів.

*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.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи застосовано комплекс сучасних фізико-хімічних та фізичних методів. Кінетику електродних процесів, каталітичну активність матеріалів та корозійну стійкість покриттів визначено за результатами хроноамперометрії, хронопотенціометрії, лінійної та циклічної вольтамперометрії, в тому числі, із застосуванням установки з дисковим обертовим електродом. Кінетику контактного обміну досліджено із застосуванням вольтамперометрії з нелінійною розгорткою потенціалу за експериментальним масивом даних. Хімічний і фазовий склад тонких шарів сплавів визначено методом стріпінг-вольтамперометрії. Елементний склад покриттів визначено з використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра, фазовий склад покриттів – за допомогою рентгенівського дифрактометра. Морфологію покриттів досліджено за допомогою скануючого електронного та оптичного мікроскопів. Мікротвердість визначено за Віккерсом із застосуванням мікротвердоміра.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що здобувачем вперше:

– запропоновано електрохімічне формування покриттів шляхом періодичної зміни густини струму або потенціалу в полілігандних електролітах з чергуванням шарів різного фазового складу (ШРФС), що є основним з

сформульованих принципів формування покриттів з підвищеними, у порівнянні з існуючими матеріалами, захисними та функціональними властивостями, на прикладі захисних покриттів нано-ШРФС  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ , а також електрокаталітичних у реакціях виділення водню та окислення органічних речовин покриттів мікро-ШРФС  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ ,  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)]_n$ ;

– встановлено можливість осадження сплавів різного складу з одного полілігандного електроліту на підставі аналізу особливостей співосадження Zn з Ni та Cu з аміакатно-гліцинатних і цитратно-пірофосфатних полілігандних електролітів, Cu-Sn – з пірофосфатно-трилонатного електроліту, які є розвиненням уявлень про полілігандні електроліти;

– запропоновано визначення параметрів кінетики контактного обміну між металевою поверхнею та електролітом з використанням модельних поляризаційних залежностей, що отримані методом нелінійної поляризації за експериментальними даними зміни стаціонарного потенціалу металевої поверхні;

– запропоновано механізм анодного розчинення в потенціодинамічному режимі тонких шарів сплаву Zn-Ni у аміачно-гліцинатно-хлоридному електроліті та показано зв'язок вмісту інтерметалідів і вихідної структури  $\gamma$ -фази зі складом збагаченого нікелем залишку на електроді після розчинення цинку, що дозволило створити алгоритм розрахунку хімічного і фазового складу багатофазних плівок сплаву; на анодних вольтамперограмах ідентифіковано, з підтвердженням методом рентгенівської дифрактометрії (XRF), піки послідовного окислення фаз сплавів Cu-Zn і Zn-Ni, осаджених з пірофосфатно-цитратних електролітів, сплаву Cu-Sn, осадженого з пірофосфатно-трилонатного електроліту і сплаву Zn-Ni, осадженого з аміакатно-гліцинатного електроліту;

– з використанням методу стріпінг-вольтамперометрії доведено, що покриття  $[(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{баз}}/(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{дод}}]_n$ , в порівнянні з шарами  $(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{баз}}$  і  $(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{дод}}$  тієї ж товщини, мають більший вміст інтерметалідів і менший вміст вільного електронегативного металу за рахунок зміни фазового складу шарів зі зменшенням їх товщини та часткового розчинення найбільш електронегативних фаз з шарів  $(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{дод}}$  в процесі осадження шарів  $[(\text{M}_1\text{-M}_2)_{\text{баз}}]$ ;

– встановлено, що мікротвердість покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ , осаджених з полілігандних електролітів, екстремально залежить від їх архітектури за рахунок зміни складу сплавів з товщиною шарів, створення більш дрібних зародків при почерговому формуванні шарів, наявності мінімальної товщини суцільних шарів і погіршення структури додаткових шарів з ростом товщини; мікротвердість максимальна у покриттів з товщиною бішару в межах 20-125 нм; покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  і  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  безпористі при товщині 0,63 мкм і 2,3 мкм, відповідно; час зміни характеру захисту з катодного на анодний за рахунок розчинення цинку з покриттів  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  в умовах тривалої

витримки у розчині 3,5 % NaCl збільшується у 1,5-2,6 рази порівняно з одношаровими покриттями сплавом.

– пріоритетно показано перевагу електрохімічно отриманих покриттів  $[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$  перед одношаровими покриттями за рахунок більшої кількості адсорбційних місць на їх поверхні, наявності бар'єрних шарів для розчинення і більш розвиненої поверхні; розроблено параметри створення ієрархічно розвинених механічно міцних структур з мікророзмірним каркасом зі сплаву і наноструктурованої поверхнею; встановлено, що електрохімічно осаджені покриття з мікро-ШРФС,  $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ ,  $[(Ni-Zn-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ ,  $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2-M_iOOH)]_n$  і  $[(Sn-Sb)/(M-M_xO_y)]_n$ , виявляють більшу каталітичну активність у тестових реакціях виділення водню і окислення органічних речовин та кращі експлуатаційні властивості в порівнянні з аналогічними за складом електродними матеріалами.

**Практичне значення одержаних результатів** для машинобудівної та хімічної галузей полягає у вирішенні важливої сучасної науково-прикладної проблеми створення теоретичних основ електрохімічного формування в одному електроліті покриттів з перемешуванням мікро- і нанорозмірних шарів з керованим хімічним і фазовим складом та розробці технологій осадження таких покриттів.

Встановлено характер впливу умов електролізу на фазовий склад шарів для керування властивостями покриттів ШРФС з різною сферою застосування. Підвищена у 1,2-1,8 разів мікротвердість покриттів  $[(M_1-M_2)_{баз}/(M_1-M_2)_{дод}]_n$  в порівнянні з мікротвердістю одношарових покриттів сприяє збільшенню строку експлуатації виробів. Захисні властивості покриттів дозволяють знизити товщину покриття у 1,3-5 разів у порівнянні з відповідними сплавами завдяки зниженню поруватості та більш низькому власному струму корозії.

Показано, що катодні покриття  $[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$  для виділення водню дозволяють підвищити продуктивність електролізу в 1,4...1,6 рази і стабілізувати властивості електроду при його тривалій експлуатації у лужному середовищі. Показано доцільність використання хроммолібденванадієвої сталі 12X1MФ у якості основи для нанесення покриттів. Покриття  $[(Ni-Cu)/(M-M(OH)_2-MOOH)]_n$  конкурентно спроможні на ринку безплатинових електродних матеріалів для окислення органічних речовин, у тому числі в паливних елементах, за рахунок підвищених показників каталітичної активності у реакціях окислення глюкози і спиртів (енергія активації 19,4-34,5 кДж/моль, константа каталізу  $1,22 \times 10^7 \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$ ) і глюкометрах (чутливість електрода до концентрації глюкози становить  $1,67 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). При використанні запропонованого способу формування покриття  $[(Sn-Sb)/(M-M_xO_y)]_n$ , яке є каталітично активним у реакції окислення фенолу, забезпечується зниження матеріалоемності і підвищення стійкості титанових анодів з цим покриттям в процесі експлуатації.

Запропонований спосіб поліпшення захисних властивостей цинкових покриттів дозволяє уникнути використання сполук Cr(VI). Запропоновані методики аналізу хімічного і фазового складу сплавів методом стріпінг-вольтамперометрії дозволяють підвищити точність кількісного експрес-аналізу

складу плівок сплаву Zn-Ni і аналізувати осади сплавів Cu-Zn і Cu-Sn у широкому діапазоні їх товщини.

Спрогнозовано наслідки контактного обміну сталевий поверхні з усіма дослідженими електролітами, які містять сполуки міді, а також при осадженні сплаву Zn-Ni на цинкову поверхню та у процесі попередньої обробки цинкових анодів у нікельвмісному електроліті.

Запропоновану методику отримання модельних поляризаційних залежностей з використанням нелінійної розгортки потенціалу за експериментальними даними, яка дозволяє підвищити точність визначення швидкості супряжених реакцій та контролювати відповідні процеси, впроваджено у співпраці з науково-дослідною лабораторією електрохімічних методів дослідження Львівського університету імені Івана Франка в програмному забезпеченні потенціостатів MTech PGP-550S. Переваги механічних, антикорозійних та електрокаталітичних властивостей покриттів ШРФС в порівнянні з одношаровими покриттями підтверджено актами їх випробування на Харківському машинобудівному заводі «ФЕД», НВП «Екополімер» та в Харківському аероклубі ім. В.С. Гризодубової Товариства сприяння обороні України. Технології формування функціональних покриттів випробувані на дослідних партіях і рекомендовані до впровадження ДП Завод імені В. О. Малишева і ДНВП «Об'єднання Комунар». Результати дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» та кафедри фундаментальних дисциплін та радіотехніки Харківського національного університету Повітряних Сил ім. І. Кожедуба.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена трьома патентами України на винаходи і п'ятьма патентами України на корисні моделі.

**Особистий внесок здобувача.** Вибір напрямку досліджень, формулювання ідеї і мети, обґрунтування завдань, планування експериментальних досліджень та участь у виконанні їх основної частини, а також обробка та узагальнення їх результатів є особистим внеском здобувача.

Обговорення структури роботи, основних висновків виконано спільно з науковим консультантом. Рентгенофазовий (XRD) та рентгенофлуорисцентний (XRF) аналіз покриттів проведено співробітниками кафедри «Фізика металів та напівпровідників» НТУ «ХПІ». Зображення СЕМ одержані співробітниками Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Автор висловлює глибоку подяку д.т.н., проф. Тульському Г.Г. та к.т.н., доц. Артеменко В.М. за участь у обговоренні результатів роботи. Експериментальні дані одержані разом зі співавторами публікацій. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та положення, що є результатом особистої роботи здобувача.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались та обговорювались на: XXII, XXV, XXVI, XXVII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2014, 2017, 2018, 2019); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та

молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015); 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup>, 6<sup>th</sup>, 7<sup>th</sup> International research and practice conferences «Nanotechnology and Nanomaterials» (м. Львів, 2016, 2017, 2018, 2019); XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (м. Екатеринбург, Росія, 2016); Международных научно-технических конференциях «Современные электрохимические технологии и оборудование» (м. Мінськ, Білорусь, 2016, 2017, 2019); XI та XII Міжнародних науково-практичних студентських конференцій магістрантів НТУ «ХП» (м. Харків, 2017, 2018); XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik) (м. Івано-Франківськ, 2017); V International Scientific Conference «Engineering. Technologies. Education. Security» (м. Велико-Тирново, Болгарія, 2017); Науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи «КМН-2017» (м. Львів, 2017); Международной научно-практической конференции «Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности» (м. Харків, 2017); IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (м. Одеса, 2017); VIII Українському з'їзді з електрохімії (м. Львів, 2018); XVII International Freik conference physics and technology of thin films and nanosystems (м. Івано-Франківськ, 2019); Young scientists conference on material science and surface engineering (MSSE-2019) (м. Львів, 2019); Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (м. Харків, 2019); IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (м. Київ, 2019, 2020).

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на сумісному засіданні секторів «Фізична хімія» та «Електрохімія» Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (Київ, 2019) та на міжкафедральному семінарі НТУ «ХП» (Харків, 2020).

**Публікації.** Результати досліджень представлені у 55 роботах: 1 монографії, 2 розділах монографій, 9 статтях у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України (2 проіндексовані базою даних Scopus, кuartиль Q3), 9 закордонних публікаціях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (2 – кuartиль Q2, 2 – кuartиль Q3), 2 статтях у закордонних періодичних виданнях, 8 патентах України, в тому числі 3 – на винаходи, та 24 збірках матеріалів та тез доповідей міжнародних та всеукраїнських конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 534 сторінки; з них 71 рисунок по тексту; 36 таблиць по тексту; 187 рисунків та 2 таблиці на 94 окремих сторінках; список використаних літературних джерел із 566 найменувань на 63 сторінках; 18 додатків на 59 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, характеризується наукова новизна отриманих результатів і практичне значення роботи, особистий внесок здобувача та апробація результатів.

У першому розділі проведено огляд публікацій за питаннями електроосадження сплавів, наноструктурованих покриттів на основі цих сплавів, та їх властивостей. Проаналізовано стан рішення проблем створення доступних ефективних електродних матеріалів для процесів виділення водню і окислення органічних речовин. Зроблено висновок про перспективність електрохімічного формування захисних покриттів та каталітично активних електродних матеріалів з нано- і мікророзмірними шарами, що чергуються, і необхідність створення теоретичних основ підходу до процесів електроосадження таких покриттів для керування їх властивостями на підставі висловленої гіпотези ефективності використання полілігіндних електролітів з осадженням шарів сплавів різного фазового складу.

У другому розділі наведено матеріали та методики, використані в роботі. Електрохімічні дослідження методами хронопотенціометрії, хроноамперометрії, хроновольтамперометрії проведено з використанням потенціостатів Elins P-45X, MТech PGP-550M і PGP-550s та ПИ-50.1. Лінійну та циклічну вольтамперометрію виконано зі швидкістю розгортки потенціалу від 0,02 мВ/с до 3000 мВ/с на стаціонарних електродах і дисковому обертовому електроді установки ВОЛЬТА ВЭД-06. Дослідження процесів нуклеації визначено із застосуванням потенціостату Elins P-45X зі швидкістю реєстрації даних 1000 точок/с. Кінетику процесів, що включають супряжені реакції, досліджено з використанням потенціостату PGP-550s за розробленою методикою, що включає нелінійну поляризацію електродів за експериментально отриманими даними зміни потенціалів сумарних процесів, що докладно розглянуто у розділах 3 та 4. Усі величини потенціалів наведено по відношенню до хлоридсрібного електроду порівняння.

Для визначення властивостей покриттів ШРФС їх осаджували із застосуванням стабілізованого джерела струму та додаткового пристрою, що забезпечує програмований електроліз, виготовленого у НТУ «ХП». Електропровідність розчинів визначено з використанням кондуктометра Ulab MP 515. Мікротвердість покриттів визначали методом Віккерса з використанням мікротвердоміру ПМТ-3 з алмазним індензором НМП (кут при вершині складає 136°) відповідно ДСТУ ISO 6507-4:2008. Контроль товщини покриттів виконано відповідно ГОСТ 9.302 гравіметричним та кулонометричним методами. Для визначення поруватості покриттів на деталях зі сталі застосовано метод ферроокисильного індикатора, що відповідає ГОСТ 9.302. Хімічний і фазовий склад тонких шарів сплавів визначено методом стріпінг-вольтамперометрії. Елементний склад покриттів визначено з використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра СПРУТ (XRF).

Фазовий склад покриттів (XRD) визначено за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0. Скануючу електронну мікроскопію (SEM) виконано за допомогою приладу TESCAN VEGA3. Оптичні зображення морфології покриттів одержано з використанням мікроскопа мікротвердоміру ПМТ-3, що забезпечує поле зору 250 мкм.

Обробку результатів досліджень проведено із застосуванням програмних пакетів Microsoft Office Excel, OriginPro та Wolfram Mathematica.

У третьому розділі обґрунтовано вибір полілігандних електролітів, які забезпечують зв'язування металів системи Cu-Sn-Ni-Zn у комплексні сполуки необхідної міцності для осадження бінарних сплавів різного фазового складу в одному електроліті, запропоновано нові методи дослідження супряжених реакцій і фазового аналізу шарів сплавів.

Основні дослідження проведені в електролітах, що містять  $([M_1^{2+}]:[M_2^{2+}]):[P_2O_7^{4-}]:[L]=([n]:[m]):[P_2O_7^{4-}]:[L]=1:2:0,5$ , де L-додатковий ліганд, при варіюванні співвідношення концентрацій  $[M_1^{2+}]:[M_2^{2+}]$ , тому електроліти позначені як «nM<sub>1</sub>mM<sub>2</sub>».

Завдяки використанню полілігандних пірофосфатно-цитратних електролітів потенціали роздільного виділення металів системи Cu-Sn-Ni-Zn зближені майже вдвічі, підвищена хімічна стійкість електролітів та розширено спектр фазового складу сплавів.

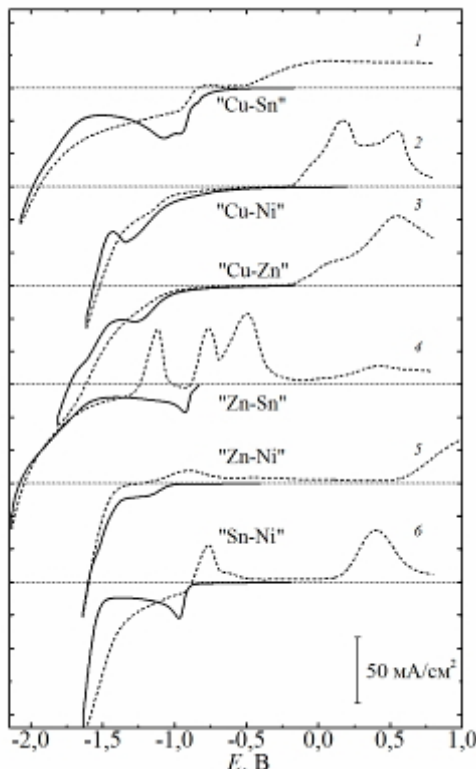


Рисунок 1 – ЦВА на Pt електролітах для осадження сплавів, позначених на залежностях, що містять 1,0 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0,25 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>3</sub>Cit та по 0,25 моль/дм<sup>3</sup> сульфатів відповідних металів; рН 8,5. Швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с

Катодні гілки циклічних вольтамперограм (ЦВА) у електролітах для осадження бінарних сплавів (рис. 1) знаходяться, як правило, між катодними гілками ЦВА роздільного виділення металів, що передбачає виділення у сплав електропозитивних металів з надполярізацією, а електронегативних – з деполяризацією. Наявність декількох хвиль на катодних гілках ЦВА виділення сплавів передбачає можливість осадження сплавів різного складу, а більша кількість концентраційних хвиль при прямому ході катодних гілок, у порівнянні зі зворотним, передбачає зміну умов осадження тонких шарів металів по товщині.

Визначено, що сумісний розряд іонів усіх металів в досліджуваних електролітах супроводжується концентраційними утрудненнями. Залежності перехідного часу від

струму осадження в різних координатах свідчать про наявність адсорбційних явищ при низькій густині струму осадження шарів сплавів та про вплив при більш високих густинах струму кінетичних обмежень, які пов'язані з хімічною стадією дисоціації комплексів, що передує розряду. Граничні струми реакцій визначені за допомогою аналізу залежностей парціальних граничних струмів виділення сплаву на обертовому дисковому електроді (ОДЕ) від швидкості його обертання у різних координатах.

Розроблено нову методику оцінки швидкості протікання супряжених електрохімічних реакцій з використанням нелінійної поляризації за заданими, експериментально отриманими або теоретично спрогнозованими даними, яка реалізується з використанням потенціостату MTech PGP-550S. З меншою точністю, що визначається кількістю заданих ламаних (лінійних розгортки), метод може бути використаний із залученням інших потенціостатів. Наприклад, метод оцінки швидкості контактного обміну, заснований на аналізі часних поляризаційних залежностей осадження позитивного металу в електроліті та розчинення електронегативного металу у фоновому розчині, за розробленою методикою реалізується шляхом нелінійної зміни потенціалу, напрямок і швидкість якої відповідає зміні стаціонарного потенціалу зануреного у електроліт без струму електронегативного металу. Методика дозволяє у складних випадках кількісно визначити швидкість контактного обміну та частку поверхні, зайнятої катодними ділянками у кожний момент часу, коли метал знаходиться у розчині.

Показано, що при збільшенні концентрації іонів міді у 1,5 рази швидкість контактного обміну сталевій поверхні з пірофосфатно-цитратним електролітом для осадження сплаву Cu-Zn стабілізується через 10 хвилин на рівні  $0,20 \text{ mA/cm}^2$  та  $0,37 \text{ mA/cm}^2$  з формуванням за цей час плівок міді товщиною приблизно 50 нм та 100 нм, відповідно. Максимальна швидкість контактного обміну в пірофосфатно-трилонатному електроліті бронзування,  $1,61 \text{ mA/cm}^2$ , досягається вже через 0,1 с, потім рівномірно знижується та через 20 хвилин складає  $0,20 \text{ mA/cm}^2$ . Область потенціалів взаємодії сталевій поверхні з пірофосфатно-цитратним і пірофосфатно-трилонатним мідьвмісними електролітами за відсутності струму відповідає осадженню компактних осадів міді або сплавів при густині струму нижче граничної на площі, що займає 94-99 % поверхні зразка, та активному розчиненню сталі у активному стані на решті площі, що не передбачає порушення зчеплення гальванічних покриттів з основою.

Запропоновано механізм анодного розчинення шарів сплаву Zn-Ni, збагачених цинком у потенціодинамічному режимі в лужному аміачно-гліцинатно-хлоридному електроліті, який полягає у послідовному розчиненні вільного цинку (піки А) та цинку зі збагачених цинком фаз (піки В) з наступним окисленням сформованого в результаті розчинення цинку залишку, збагаченого нікелем (пік С), та матричного нікелю (пік D). Наприклад, в шарах сплаву, осадженого з аміакатно-гліцинатного електроліту, після розчинення цинку з  $\gamma_1$ -фази однієї структури у піку В1, на електроді формується залишок, близький за складом до  $\beta$ -фази, а після розчинення цинку при більш позитивних

потенціалах з  $\gamma_2$ -фази іншої структури в піку В2 формується залишок, близький за складом до рівноважної  $\alpha$ -фази (рис. 2, а). Склад збагаченого нікелем залишку, який розчиняється у піку С, визначається співвідношенням збагачених цинком фаз у шарі сплаву з відповідним внеском залишків після розчинення цинку.

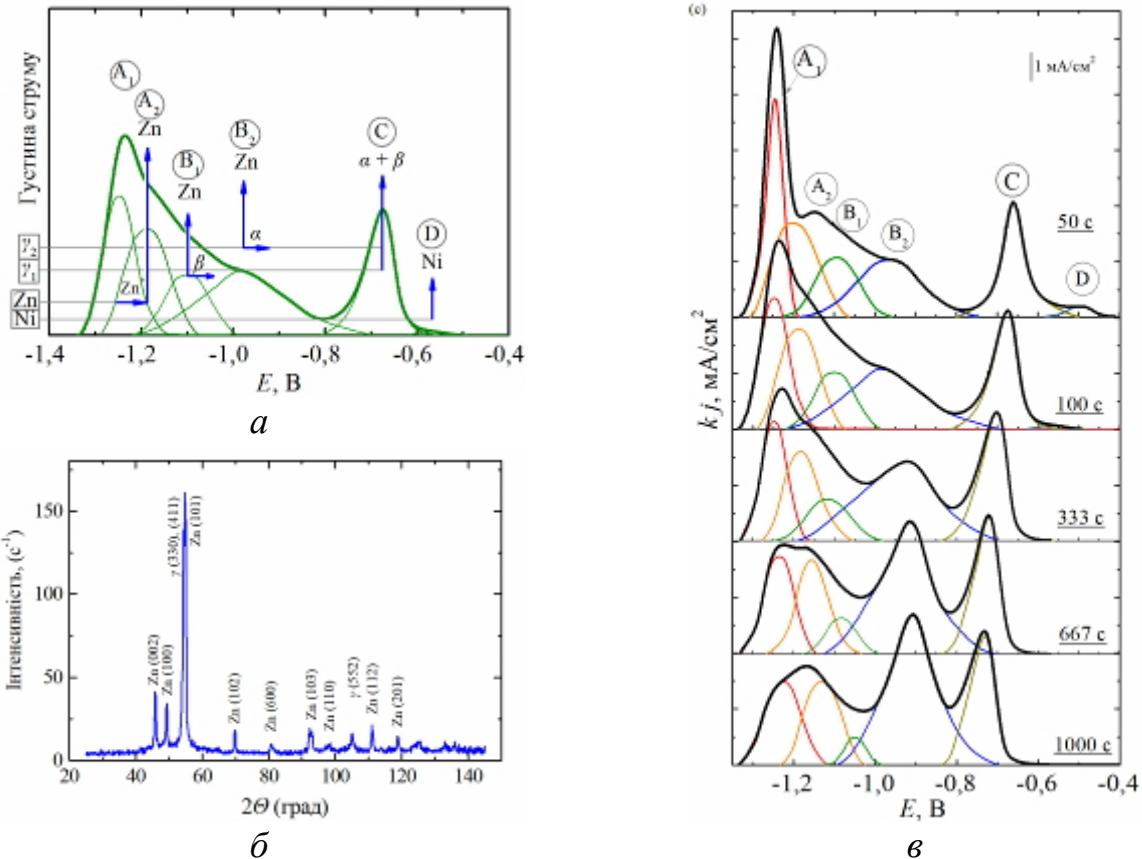


Рисунок 2 – Схема механізму анодного розчинення шарів сплаву Zn-Ni в електроліті, що містить  $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ Gly}^-$  і  $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ , pH 10,5 (а), рентгенограма покриття товщиною 10 мкм (б) і анодні вольтамперограми розчинення шарів сплаву, осаджених протягом часу, вказаного на залежностях, при густині струму  $7,5 \text{ мА/см}^2$  з електроліту, що містить  $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ Ni}^{2+}$ ,  $0,1 \text{ Zn}^{2+}$ ,  $0,25 \text{ моль/дм}^3 \text{ (Gly)}^-$ ,  $0,66 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_3(\text{NH}_4^+)$ , pH 8,5 (в)

У відповідності до механізму розчинення плівок сплаву в лужному аміакатно-гліцинатно-хлоридному електроліті запропоновано новий стріпінг-вольтамперометричний фазо- та структурночутливий метод аналізу плівок сплаву Zn-Ni. За результатами кількісного аналізу анодних вольтамперограм розчинення плівок сплаву, які осаджені протягом 50-1000 с (рис. 2, в) виявлено, що при зростанні товщини покриття, відбуваються такі зміни: (1) масова частка нікелю, після невеликого зниження, збільшується від 10,21 мас. % (плівка товщиною 243 нм) до 11,53 мас. % (плівка товщиною 2,44 мкм); (2) вміст  $\gamma$ -фази зростає від від 52,9 мас. % до 65,4 мас. % при зменшенні вкладу  $\gamma_1$ -фази. Більш товсте покриття (10 мкм) має в своєму складі фазу Zn і  $\gamma$ -фазу сплаву (рис. 2, б) і, за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу, – 11,60 мас. % Ni, що співпадає з величиною, яка екстраполюється за даними стріпінг-вольтамперометрії.

За результатами дослідження співосадження металів системи Cu-Sn-Ni-Zn у різних полілігандних електролітах обґрунтовано наступний вибір сплавів і електролітів для формування покриттів, що складаються з тонких шарів сплавів різного фазового складу:

– широка зона потенціалів співосадження Zn з Cu і Ni у пірофосфатно-цитратних електролітах з утворенням різних фаз сплавів Cu-Zn і Zn-Ni дозволяють припустити можливість отримання в електролітах одного відповідного складу, крім базових шарів, додаткових шарів сплавів іншого фазового складу для утворення покриттів ШРФС;

– враховуючі те, що, з одного боку, використання трилону Б при співосадження Cu і Sn з швидкісного тетрафторборатного електроліту дозволяє зблизити потенціали їх виділення з утворенням на катоді сплаву «твердий розчин олова в міді», однак не дозволяє осаджувати з електроліту цього ж складу сплаву іншого фазового складу, а з іншого – що у пірофосфатних електролітах співосадження міді з оловом протікає в більш широкому діапазоні потенціалів, для осадження сплавів Cu-Sn різного фазового складу обрано пірофосфатно-трилонатний електроліт, який, крім того, є більш хімічно стійкий, ніж пірофосфатно-цитратний;

– виділення Cu на граничному струмі в широкій зоні потенціалів співосадження з Ni та поруватість осадів у присутності аміаку передбачає можливість отримання в пірофосфатно-аміакатному та аміакатно-гліцинатному електролітах механічно міцних розвинених катодних структур з включеннями гідроксосполук для отримання електродних матеріалів.

У четвертому розділі наведено результати досліджень впливу складу електролітів і умов електролізу на хімічний і фазовий склад тонких шарів сплавів Cu-Zn, Cu-Sn і Zn-Ni, формування з них бішарів і впливу умов формування відповідних покриттів  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$  (рис. 3) на їх властивості.

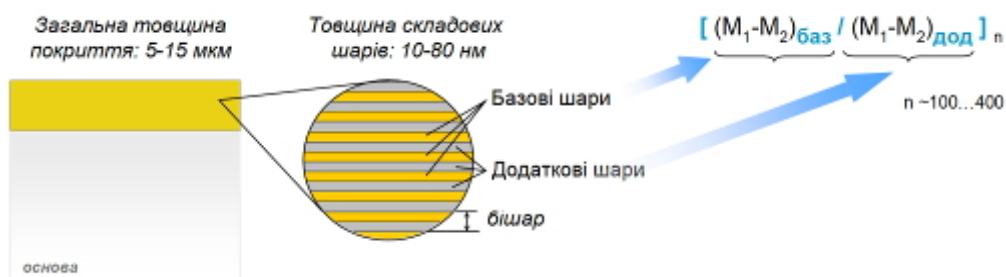


Рисунок 3 – Схематичне зображення архітектури покриття  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$

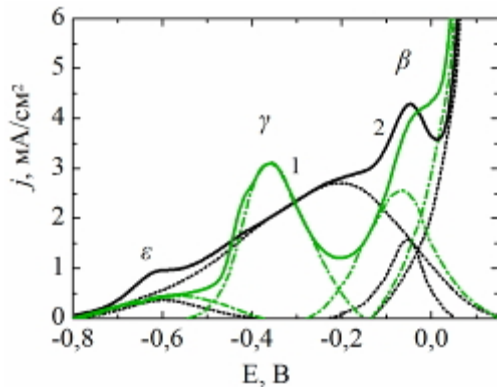
ШРФС покриття типу  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$  складаються з шарів сплавів нанорозмірної товщини (до 100 нм), які різняться за хімічним і фазовим складом. Шари сплавів періодично чергуються за рахунок їх осадження в умовах періодичної зміни величини струму або потенціалу. Склад «базових» шарів відповідає складу одношарових покриттів відповідним сплавом, використання яких найбільш поширене в промисловості, наприклад: покриття сплавом Cu-Zn складу жовтої латуні, покриття сплавом Cu-Sn складу жовтої бронзи, покриття сплавом Zn-Ni на основі  $\gamma$ -фази. Інший фазовий склад

«додаткових» шарів, за гіпотезою роботи, призначений забезпечити появу нових умов зародкоутворення при почерговому осадженні шарів для збагачення меж інтерметалідами, внаслідок чого поліпшуються бар'єрні антикорозійні і механічні властивості покриттів.

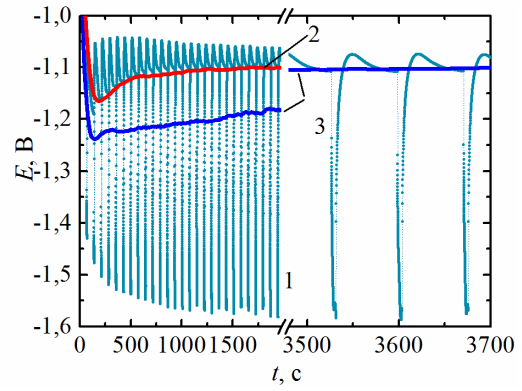
**Електроосадження покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ .** З використанням методу стріпінг-вольтамперометрії у  $0,3$  моль/дм<sup>3</sup> розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  встановлено, що: (1) тонкі шари сплаву  $\text{Cu-Zn}$ , осаджені при низьких значеннях густини струму, являють собою  $\alpha$ -фазу, при збільшенні густини струму на вольтамперограмах послідовно з'являються піки розчинення  $\beta$ ( $\text{CuZn}$ )-фази ( $-0,07\text{В}$ ),  $\varepsilon$ ( $\text{CuZn}_5$ )-фази ( $-0,6\text{В}$ ) та  $\gamma$ ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ )-фази ( $-0,35\text{В}$ ); (2) по мірі збільшення густини струму осадження плівок зростає частка фаз, збагачених цинком; (3) вихід за струмом (ВС) плівок сплавів  $\text{Cu-Zn}$  при низьких густинах струму зі збільшенням вмісту цинку в  $\alpha$ -фазі сплаву та появою  $\beta$ -фази знижується; зростання ВС відповідає густинам струму, при яких зростає частка  $\gamma$ -фази сплаву; падіння ВС за струмом при високих густинах струму пов'язано, напевно, зі збільшенням внеску  $\varepsilon$ -фази на фоні збільшення швидкості виділення водню; (4) при накладенні перемішування в умовах осадження на ОДЕ у шарах сплаву  $\text{Cu-Zn}$ , що осаджують при потенціалі першого граничного струму, зменшується внесок  $\varepsilon$ - і  $\beta$ - фаз, зростає вклад  $\gamma$ -фази, а у шарах сплаву, які осаджують при потенціалі другого граничного струму – зростає внесок  $\varepsilon$ -фази.

При пошаровому формуванні покриттів оцінено ступінь розчинення додаткових шарів, що містять електронегативні фази, у процесі осадження шарів більш позитивної  $\alpha$ -фази, для чого використана обробка поверхні шарів  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$  у фоновому розчині електроліту, згідно запропонованого методу нелінійної розгортки потенціалів, з використанням зміни потенціалу при осадженні шару  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$  у якості вихідних даних. Показано, що після обробки у фоновому розчині у шарі  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$  зменшується вміст більш негативної  $\varepsilon$ -фази і збільшується вміст менш негативної  $\gamma$ -фази при зменшенні внеску  $\beta$ -фази (рис. 4, а). При підвищенні густини струму осадження додаткових шарів покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  підрозчинення цих шарів в процесі осадження базових шарів збільшується як за рахунок більш позитивного потенціалу осадження базових шарів, так і за рахунок більшого вмісту електронегативних збагачених цинком інтерметалідів у додаткових шарах. Результат підрозчинення електронегативного шару позитивно позначається на властивостях покриття, тому що зменшення вмісту  $\varepsilon$ -фази посилює антикорозійні властивості покриття,  $\beta$ -фази – збільшує вихід за струмом осаду, а збільшення  $\gamma$ -фази сприяє збільшенню мікротвердості покриття.

Показано, що при формуванні покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  (кр. 1, рис. 4, б) значення потенціалу осадження вже перших шарів  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$  свідчать про швидке перекидання основи зі сталі, оскільки вони близькі за значенням до потенціалу осадження покриття при густині струму  $j_{\text{баз}} = 3 \text{ мА/см}^2$  на підложку з латуні (кр. 2), але значно відрізняються від значень потенціалу при осадженні на сталь (кр. 3).



а



б

Рисунок 4 – Фрагменти анодних вольтамперограм розчинення у  $0,3 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (а) шарів  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$ , вихідних (1а) і після обробки у фоновому розчині електроліту (2а), та хроноамперограми (б) осадження покриттів  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$  (2б, 3б) і  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$  (1б) на сталь Ст3 (1, 3) і шар сплаву Cu-Zn (2б) з пірофосфатно-цитратного електроліту «1Cu2Zn».

Густина струму осадження покриття  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$   $j = 3 \text{ мА/см}^2$ . Режим осадження покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$ :  $j_{\text{баз}} = 3 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{баз}} = 66,7 \text{ с}$ ;  $j_{\text{дод}} = 40 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{дод}} = 5 \text{ с}$

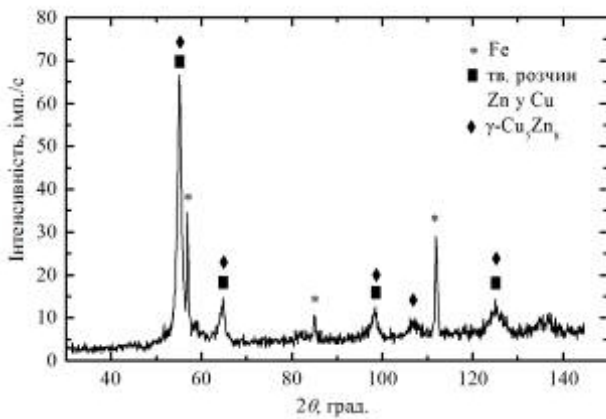


Рисунок 5 – Дифрактограма покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$  на сталі

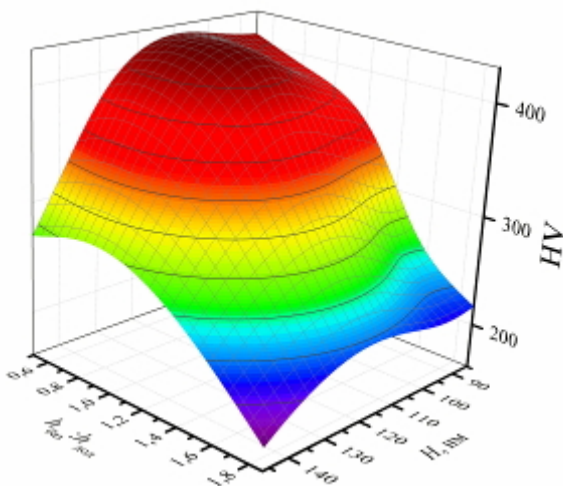


Рисунок 6 – 3D-залежність мікротвердості покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$  від товщини бішару  $H$  і співвідношення товщин шарів  $h_{\text{баз}}/h_{\text{дод}}$

Аналіз XRD показав наявність в покритті  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$ , окрім  $\alpha$ -фази,  $\gamma$ -фази (рис. 5). Розмір областей когерентного розсіювання для  $\alpha$ -фази сплаву Cu-Zn складає 10 нм. Дрібнокристалічність і значний вміст інтерметаліду призводить до підвищення мікротвердості покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$  у порівнянні з одношаровим  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$ , отриманим при густині струму  $3 \text{ мА/см}^2$ , від  $282 \text{ HV}$  до  $415 \text{ HV}$ . Слід зазначити, що порівняння з мікротвердістю покриття  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$  неможливе через пухку структуру осаду при густині струму  $40 \text{ мА/см}^2$ .

Мікротвердість покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{n}}$  (рис. 6) максимальна у діапазоні значень товщини бішару  $H$  від 85 нм до 125 нм при співвідношенні товщин шарів  $h_{\text{баз}}/h_{\text{дод}}$  від 0,5 до 1,2 та складає  $397\text{-}428 \text{ HV}$ , що у 1,4-2 рази більше за мікротвердість одношарових покриттів жовтої латунню.

Покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]$  товщиною 350 нм на вуглецевій сталі має у порівнянні з базовим шаром у 62,4 разів меншу пористість, а у порівнянні з додатковим – менший у 4,8 рази струм корозії у розчині 3,5 % NaCl; зі збільшенням товщини покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  потенціал корозії зміщується у бік негативних значень, анодна поляризація в хлориді натрію зростає, а корозійний струм проходить через мінімум, обумовлений зміною складу шарів з часом осадження і механізму корозії від сумісного зі сталлю до власного корозійного процесу. Покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]$  безпористі при товщині 0,63 мкм, яка у 1,4 рази менше ніж товщина безпористого покриття  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$  та у 5,3 рази – ніж безпористого покриття  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$ .

Таким чином, запропоноване покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ , у якому перемешуються шари сплавів  $\alpha$ -латуні та сплаву, що додатково містить  $\gamma$ -фазу, має значні переваги у порівнянні з гальванічним покриттям  $\alpha$ - або  $\beta$ -латунню за мікротвердістю та корозійною стійкістю.

**Електроосадження покриттів  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ .** Методом циклічної вольтамперометрії ідентифікований процес зародкоутворення сплаву Cu-Sn та визначено наявність дифузійних утруднень при спільному розряді іонів міді та олова (рис. 7, а). Транзйенти струму осадження сплаву відповідають моделі миттєвого формування 3D кристалів з дифузійними утрудненнями (рис. 7, б). Кількість зародків  $N$  зростає зі збільшенням поляризації електрода від  $0,19 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  до  $2,05 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Суцільні плівки в діапазоні потенціалів від  $-0,9 \text{ В}$  до  $-0,95 \text{ В}$  формуються за 1 секунду при товщині, що перевищує 8 нм, а при потенціалі  $-1,3 \text{ В}$  гладкі 2D плівки осаджуються з мінімальною товщиною суцільної плівки 3,6 нм.

За допомогою стріпінг-вольтамперометрії у  $0,6 \text{ моль/дм}^3$  розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  встановлено, що: (1) у плівках сплаву Cu-Sn, які осаджені при потенціалі  $-0,8 \text{ В}$ , крім  $\alpha$ -фази, присутня значна частка  $\varepsilon$ -фази; (2) при збільшенні

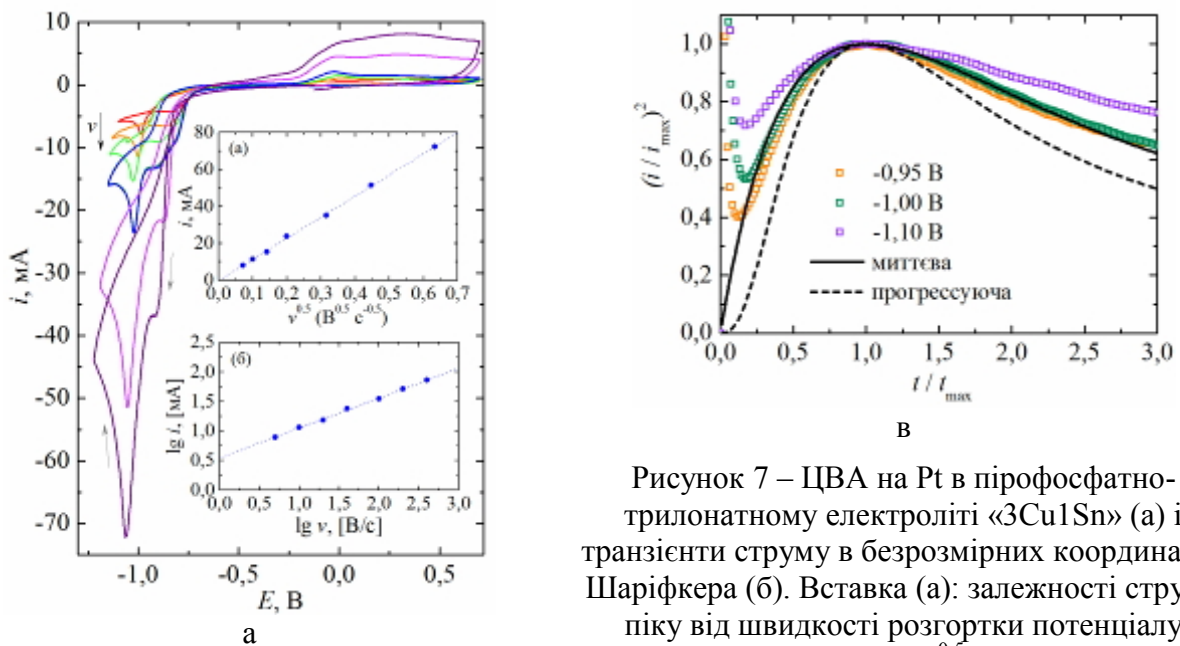
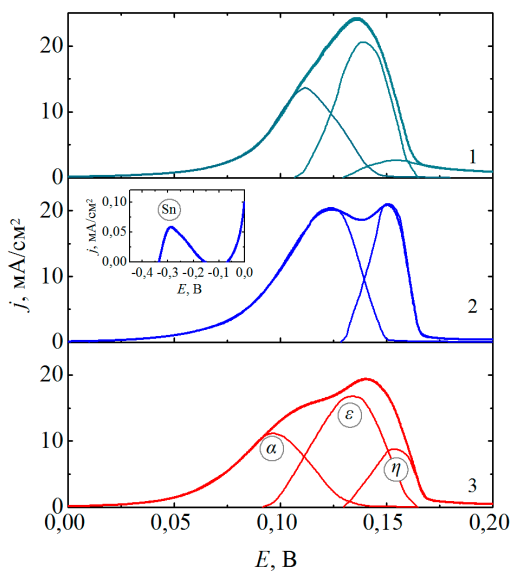


Рисунок 7 – ЦВА на Pt в пірофосфатно-трилонатному електроліті «3Cu1Sn» (а) і транзйенти струму в безрозмірних координатах Шаріфкера (б). Вставка (а): залежності струму піку від швидкості розгортки потенціалу у координатах  $i-v^{0.5}$  та  $\lg i-\lg v$

поляризації до  $-0,95$  В зростає вклад у анодні вольтамперограми піку розчинення  $\eta$ -фази, при потенціалі  $-1,05$  В у плівках з'являється вільне олово, подальша поляризація осадження супроводжується зростанням її вмісту і зменшенням частки інтерметалідів у сплаві; (3) на відміну від шарів  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  (кр. 2 рис. 8, а) плівка  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  (кр. 3 рис. 8, а) не має вільного олова, але в ній з'являється  $\varepsilon$ -фаза, а на відміну від  $(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$  (кр. 1 рис. 8, а) у ній збільшується вміст інтерметалідів, що передбачає поліпшення властивостей товстих покриттів; (4) Значна різниця у фазовому складі відбувається при несуттєвій різниці хімічного складу плівок: шари  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$  мають 33,6 мас. % Sn при вмісті 40,5 %  $\varepsilon$ -фази та 20,7 %  $\eta$ -фази, шари  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  мають 32,1 мас. % Sn при вмісті, окрім  $\alpha$ -фази, 37,8 % лише  $\eta$ -фази; (5) при зниженні товщини шарів збільшується вміст інтерметалідів та зменшується вміст вільного олова, тому покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ , що складається з більш тонких шарів, має у своєму складі лише  $\varepsilon$ - і  $\eta$ -фази (рис. 8, в). Оцінка розмірів когерентного розсіяння для  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  складає 9 нм і для  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  – 26,5 нм (вставка на рис. 8, в).



а

Швидкість розгортки  
потенціалу  $E$ , В:

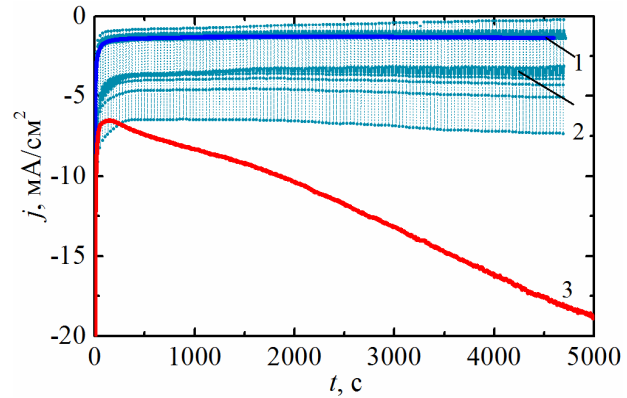
1а, 2а – 4 мВ/с; 3а – 1,78 мВ/с.

Питомий заряд осадження шарів  
 $(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$ , Кл/см<sup>2</sup>:

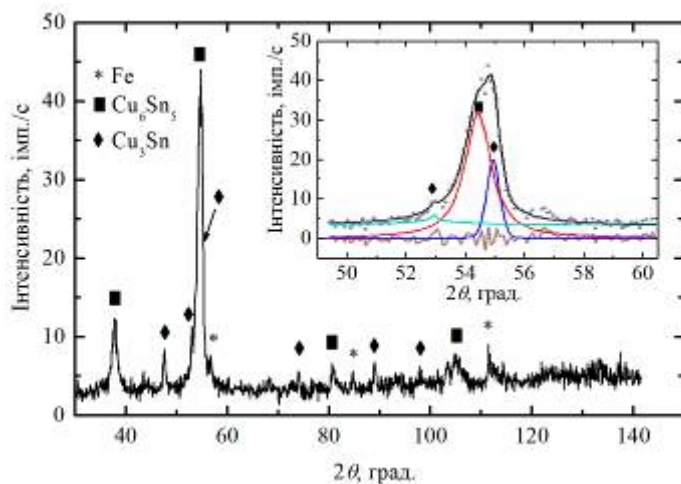
1а – 0,4; 3а – 0,2; 3б, в – 0,036.

Питомий заряд осадження шарів  
 $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$ , Кл/см<sup>2</sup>:

2а – 0,4; 3а – 0,1; 3б, в – 0,012



б



в

Рисунок 8 – Анодні вольтамперограми (4 мВ/с) розчинення у  $0,6$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а), хроноамперограми осадження з пірофосфатно-трилонатного електроліту «1Cu2,1Sn» (б) шарів  $(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$  при потенціалі  $-0,9$  В (1), шарів  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  при потенціалі  $-1,15$  В (2) і покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  (3б), де  $n=3$  (3а), та рентгенограма покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  на сталі

Слід зазначити, що одношарове покриття  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  (кр. 2 рис. 8, б), яке має у своєму складі фазу Sn (кр. 2 рис. 8, а), осаджується в потенціостатичних умовах з ростом струму за рахунок розвинення поверхні покриття, вміст олова в якому збільшується з часом осадження, тоді як в покритті  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  струму осадження шарів  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  при потенціалі  $-1,15$  В стабілізуються при більш низькому значенні (кр. 3 рис. 8, б). За рахунок цього мікротвердість покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  має більшу величину.

Мікротвердість покриттів  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ , які мають середній вміст олова нижче за 20 мас. %, незначно перевищує мікротвердість одношарових покриттів сплавом з таким же вмістом олова, однак вони значно більш компактні. При збільшенні середнього вмісту олова за рахунок підвищення густини струму осадження мікротвердість покриттів  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  підвищується до  $370 \dots 490$  HV, тоді як мікротвердість одношарових покриттів сплавом значно знижується. Мікротвердість покриттів  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  (рис. 9) досягає вищих значень  $476 \dots 511$  HV в діапазоні співвідношення товщин шарів сплаву  $(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$  і сплаву  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$   $h_{\text{баз}}/h_{\text{дод}} = 2,0 \dots 5,5$  при товщини бішару  $H = 20 \dots 40$  нм, в більш вузькому діапазоні  $h_{\text{баз}}/h_{\text{дод}} = 2-3,5$  товщина бішару може буде збільшена до 80 нм. Мікротвердість покриттів зменшується при  $h_{\text{баз}}/h_{\text{дод}} < 2$  як за рахунок порушення суцільності шарів, при  $H < 20$ , так й за рахунок збільшення пухкості більш товстих шарів  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$  при високих значеннях  $H$ .

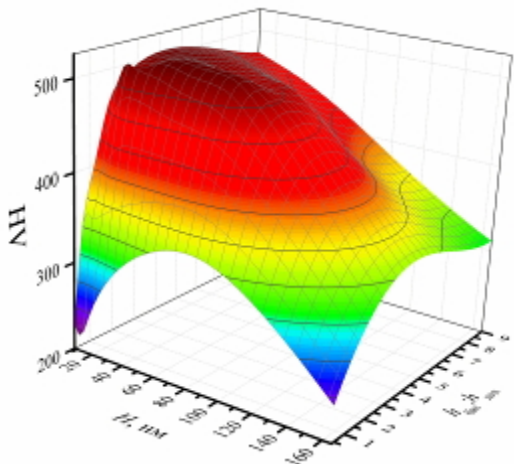


Рисунок 9 – Мікротвердість покриттів  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  у залежності від товщини бішару  $H$  і співвідношення товщин шарів  $h_{\text{баз}}/h_{\text{дод}}$

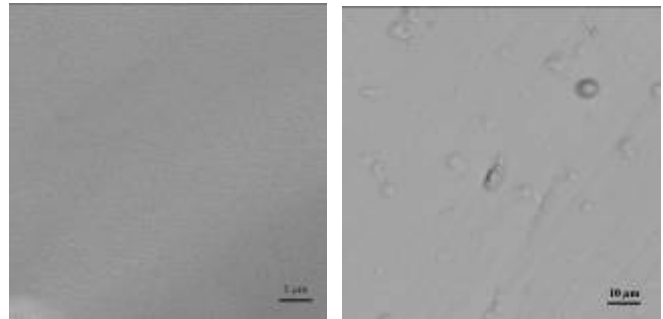


Рисунок 10 – СЕМ зображення поверхні покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}/(\text{Cu-Sn})_2]_n$ , що осаджене на сталеву поверхню з пірофосфатно-трилонатного електроліту «1Cu<sub>2</sub>,1Sn» в режимі  $[-1,15$  В до  $0,017$  Кл/см<sup>2</sup>]/ $[-0,9$  В до  $0,034$  Кл/см<sup>2</sup>]<sub>n</sub>

СЕМ-зображення (рис. 10) свідчить, що покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  має рівномірну і дрібнозернисту структуру поверхні з дуже щільною упаковкою зерен та відсутністю пор. Стики між зернами щільно заповнені первинними зародками, відповідно до високої швидкості зародкоутворення, що перевищує швидкість росту кристалів.

Струм корозії електрода з аустенітної сталі з покриттям  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  у розчині 3,5 % NaCl нижчий за струм корозії з покриттям зі

складових шарів в тонкій, до 1 мкм товщиною, плівці у 2,9-5,4 разів, при збільшенні товщини до 7 мкм – у 1,9-2,2 разів. Покриття безпористі при товщині 2,3 мкм, що менше у 2,9 разів у порівняннях з товщиною безпористого шару  $(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}$  і у 4,6 разів – безпористого шару  $(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}$ .

Таким чином, запропоноване покриття  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ , в якому перемежуються шари сплаву, збагаченого  $\varepsilon$ -фазою і шари сплаву, збагаченого  $\eta$ -фазою, з підвищеними функціональними властивостями є менш матеріалоємною альтернативою покриттю сплавом Cu-Sn.

**Електроосадження покриттів  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ .** Шляхом кількісного аналізу вольтамперограм розчинення в лужному аміачно-гліцинатному електроліті шарів сплаву Zn-Ni, які осаджували з пірофосфатно-цитратних електролітів, встановлено: (1) зі збільшенням співвідношення  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]$  в плівках зменшується вміст вільного цинку і  $\delta$ -фази, а також зростає вміст  $\gamma$ -фази та фази, збагаченої нікелем; (2) при низьких густинах струму плівки є збагаченими  $\beta$ -фазою, а з ростом густини струму в них спочатку зростає вміст  $\delta$ -фази та вільного цинку, потім –  $\gamma$ -фази, а при ще більшій густині струму – нікелю; (3) максимальні значення виходу за струмом зсуваються у бік більших густин струму від 20-40  $\text{mA}/\text{cm}^2$  до 60-80  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при збільшенні співвідношення  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]$  від 0,5 до 2; (4) при збільшенні інтенсивності перемішування в шарах сплаву Zn-Ni зменшується частка вільного цинку,  $\delta$ -фази та зростає вміст  $\gamma$ -фази.

Показано, що з ростом товщини плівок (рис. 11) знижується вміст вільного нікелю, в плівках, осаджених при  $j_k = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , знижується вміст  $\gamma$ -фази, а в плівках, осаджених при  $j_k = 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , –  $\delta$ -фази. Вміст вільного цинку в плівках товщиною до 100 нм не перевищує 3,5 %; вдвічі більш товстих плівок вміст вільного цинку зростає вже до 12-13 %. Сплав, осаджений при густині струму 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , на відміну від осадженого при 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , має у своєму складі рентгеноаморфну  $\beta$ -фазу.

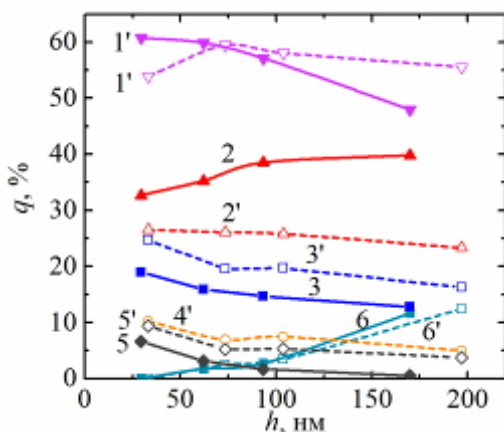


Рисунок 11 – Масова частка  $\delta$ -фази (1, 1'),  $\gamma$ -фази (2, 2'),  $\text{Ni}_{\text{зар}}$  (3, 3'),  $\beta$ -фази (4'), фази Ni (5, 5'), і фази Zn (6, 6') в шарах сплаву різної товщини, осаджених при густині струму 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (1' - 6') та 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (1 - 3, 5, 6) з електроліту «1Zn1Ni»

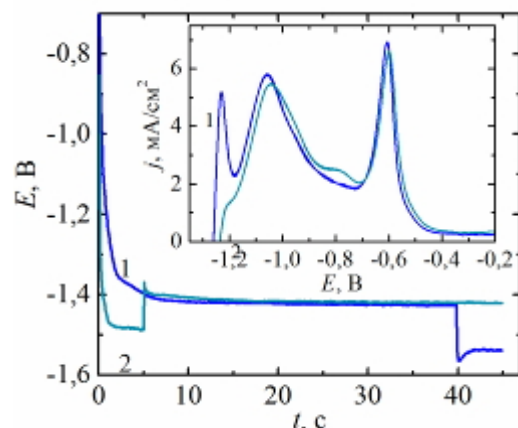


Рисунок 12 – Вольтамперограми розчинення в аміачно-гліцинатному електроліті бішарів плівок, що осаджені в режимі: 1 – (10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ -40с)/(40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ -5с); 2 – (40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ -5с)/(10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ -40с)

При різних співвідношеннях товщини шарів у випадку поверхневого шару в бішарі, що осаджений при  $j_k = 10 \text{ mA/cm}^2$ , вольтамперограма розчинення бішару має більш низький перший пік розчинення вільного цинку, що свідчить про бажане для поліпшення властивостей покриття підрозчинення цинку, збільшується пік розчинення цинку з  $\gamma$ -фази, яка позитивно впливає на антикорозійні властивості покриттів (рис. 12).

Вміст нікелю,  $\delta$ -,  $\gamma$ - і  $\beta$ -фаз в бішарах (кр. 2 рис. 13, а) займає проміжне значення між складовими шарами (кр. 1 і 3 рис. 13, а), а вміст вільного цинку зменшується (рис. 13, б), що позитивно позначається на мікротвердості покриття. Зі збільшенням кількості шарів вміст вільного цинку декілька зростає, а  $\beta$ -фази і вільного нікелю – знижується. Дифрактограма товстого покриття  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  фіксує усі виявлені стріпінг-вольтамперограм фази, крім рентгеноаморфної  $\beta$ -фази (рис. 13, в). Розмір областей когерентного розсіювання для  $\delta\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}$  складає 10 нм і для  $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$  – 37 нм. SEM-зображення підтверджує дрібнокристалічність покриття  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ .

Мікротвердість покриттів  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  вища за мікротвердість одношарових покриттів, що отримують при густині струму осадження складових шарів  $(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}$  та  $(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}$ , при середньому вмісті в них нікелю, що займає проміжне значення між вмістом нікелю в одношарових покриттях.

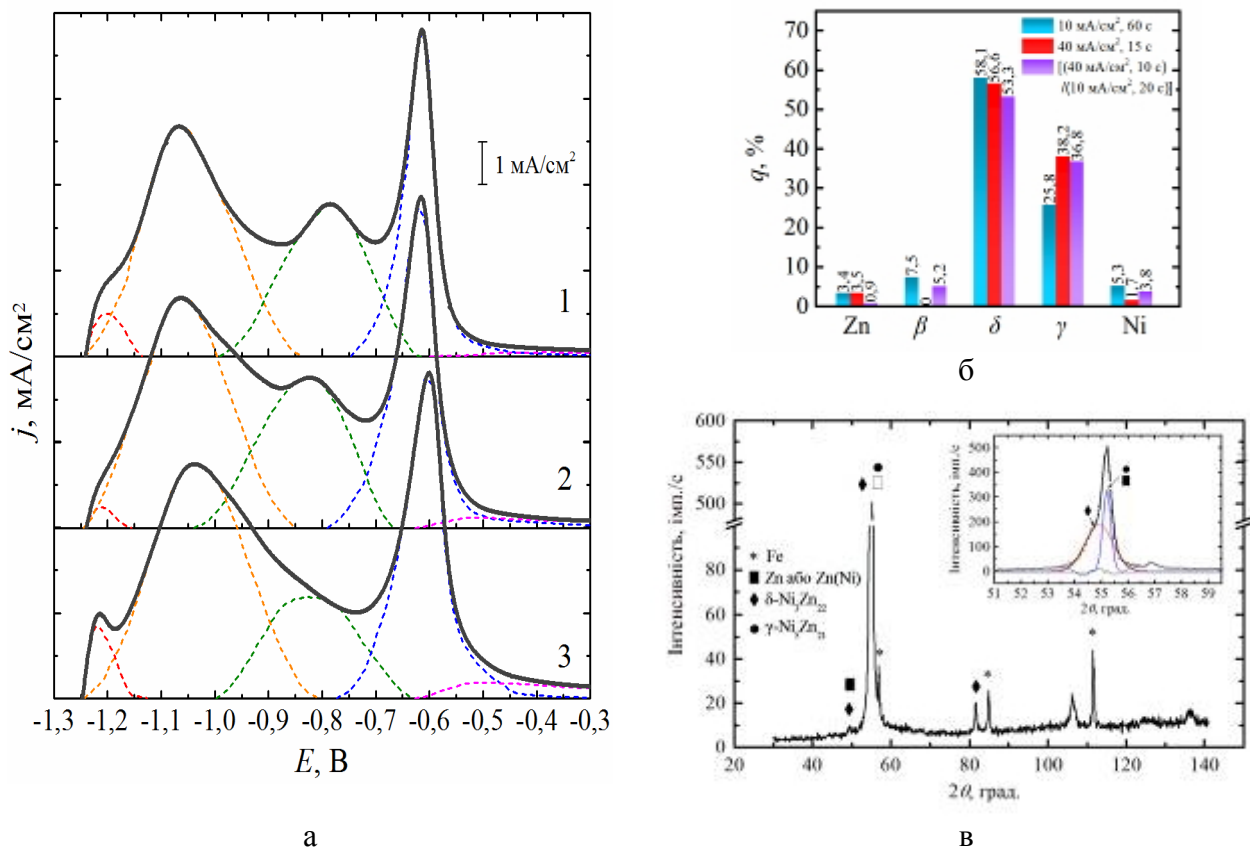


Рисунок 13 – Вольтамперограми (а) розчинення плівок, осаджених на Pt з електроліту «1Zn1Ni» при густині струму  $40 \text{ mA/cm}^2$  протягом 15 с (1),  $10 \text{ mA/cm}^2$  протягом 60с (3), в режимі  $(40 \text{ mA/cm}^2\text{-}10\text{c})/(10 \text{ mA/cm}^2\text{-}20\text{c})$  (2) (швидкість розгортки потенціалу  $10 \text{ mV/c}$ ); вміст складових фаз плівок (б); рентгенограма (в) покриття  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  на сталі у діапазоні  $2\theta$  від  $20$  до  $145^\circ$  (в) та у діапазоні  $2\theta$  від  $50$  до  $60^\circ$  (вставка в).

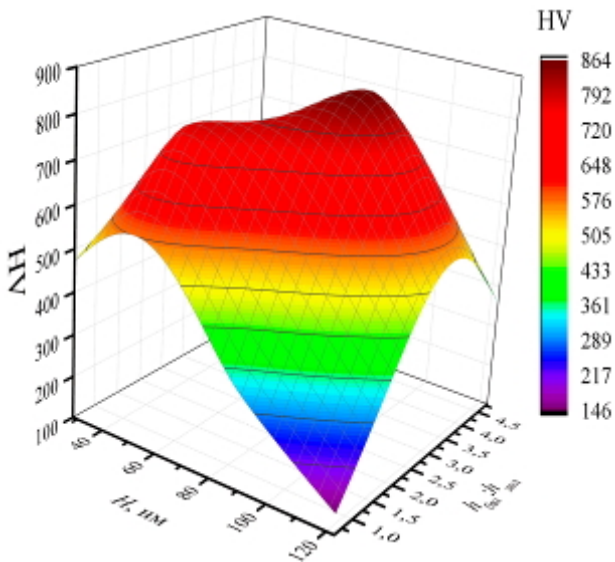


Рисунок 14 – 3D-залежності мікротвердості від архітектури покриттів  $[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{топ}]_n$

значно зменшується, за рахунок зниження частки  $\gamma$ -фази в покритті. Максимальну мікротвердість на рівні 700-864 HV забезпечують покриття зі співвідношенням товщин шарів  $h_{баз}/h_{топ}$  в діапазоні 1,25-4,0 при товщині бішару в діапазоні 40-110 нм (рис. 14).

Потенціали корозії покриттів  $[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{топ}]_n$  в розчині 3,5 % NaCl закономірно зміщуються у бік більш позитивних при збільшенні вмісту нікелю в покритті, залишаючись більш негативними, ніж потенціал низьковуглецевої сталі у цьому розчині. Струм корозії зі збільшенням середнього вмісту нікелю з 11,2 % до 24 % знижується з 5,2 мкА/см<sup>2</sup> до 2,5 мкА/см<sup>2</sup> при збільшенні поляризаційного опору від 2,2 кОм·см<sup>2</sup> до 4,6 кОм·см<sup>2</sup>. У порівнянні з одношаровими покриттями з приблизно рівним вмістом нікелю, швидкість зміни корозійних потенціалів покриттів  $[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{топ}]_n$  в умовах тривалої витримки у розчині хлориду натрію (рис. 15) сповільнюється з більш

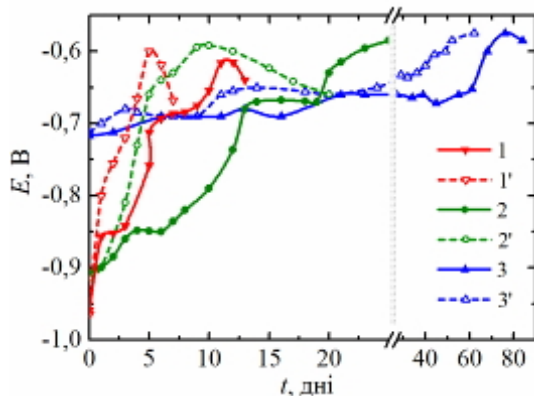


Рисунок 15 – Зміна потенціалу корозії покриттів  $[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{топ}]_n$  (1-3) і Zn-Ni (1'-3') з середнім вмістом Ni 11,2 % (1, 1'), 15,3 % (2'), 16,5 % (2), 23,2 % (3), 24,0 % (3') у 3,5 % NaCl з часом

Зменшення товщини шарів  $(Zn-Ni)_{баз}$  призводить до збільшення мікротвердості як у випадку товстих шарів  $(Zn-Ni)_{топ}$ , так й у випадку більш тонких шарів  $(Zn-Ni)_{топ}$ , за рахунок створення більш дрібних зародків при формуванні шарів  $(Zn-Ni)_{баз}$ . Зменшення товщини шарів призводить до збільшення мікротвердості до визначеної межі, пов'язаної з порушенням суцільності тонких шарів, після чого мікротвердість починає знижуватися. При одночасному збільшенні товщини бішару та зменшенні співвідношення товщин шарів  $h_{баз}/h_{топ}$  мікротвердість покриттів

вираженими затримками потенціалів при  $-0,85$  В (розчинення вільного цинку) та  $-0,7$  В (окислення інтерметалідів). Втрата можливості одношаровими покриттями електрохімічно захищати сталеву поверхню настає швидше, ніж  $[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{топ}]_n$ . Перевага останніх особливо проявляється при середньому вмісті нікелю, близькому до  $\gamma$ -фази (збільшення часу досягнення потенціалу сталі в 2,6 рази). Цей час збільшується в 1,5 рази при надлишку в покритті нікелю та у 2,2 рази – при надлишку Zn.

Запропоновані покриття  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ , які мають в своєму складі  $\delta$ - і  $\gamma$ -фази та шари якого відрізняються відсутністю або наявністю  $\beta$ -фази, є більш вдосконаленими як у порівнянні зі сплавами цинк-нікель за значенням корозійної стійкості та мікротвердості, так й у порівнянні з існуючими покриттями  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ , що осаджують з інших електролітів.

**П'ятий розділ присвячено** створенню електродних матеріалів з ієрархічно розвиненою механічно міцною поверхнею (рис. 16) та їх тестуванню у якості каталітично активного матеріалу в реакції виділення водню (РВВ).

На підставі порівняння корозійної та електрохімічної поведінки нікелю, низьковуглецевої сталі Ст3 та хромолібденванадієвої сталі 12Х1МФ у лужних розчинах, у залежності від стану їх поверхні показано доцільність використання хромолібденванадієвої сталі 12Х1МФ у якості основи для нанесення каталітично активних покриттів.

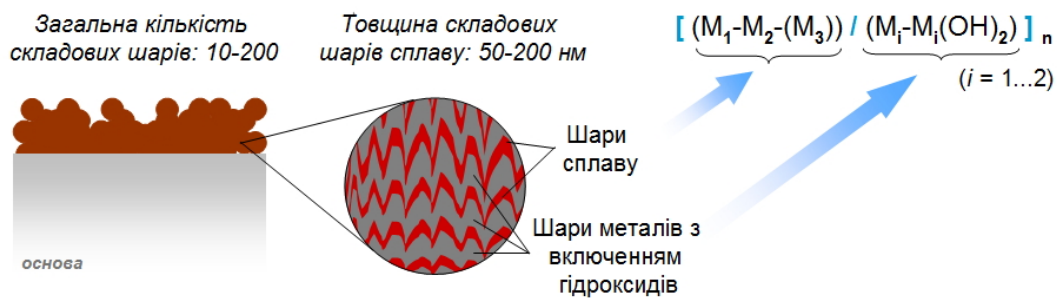


Рисунок 16 – Схематичне зображення архітектури каталітично активного покриття

**Покриття  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}(\text{OH})_2)]_n$ .** Доведено, що покриття  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  ( $i = \text{Ni}, \text{Cu}$ ), яке складається з шарів сплаву Ni-Cu (осаджують з полілігандного пірофосфатно-аміакатного електроліту при потенціалі  $-1,175 \text{ В}$ ) та сплаву з включенням гідроксидів (осаджують при потенціалі  $-1,35 \text{ В}$ , після граничного струму виділення сплаву), що чергуються, більш корозійно стійке у лужних розчинах, має більш високу активність в реакції виділення водню як за рахунок більш розвиненої поверхні, так й за рахунок більш високої власної каталітичної активності, в порівнянні з нікелем і з покриттям сплавом, що осаджений при  $-1,175 \text{ В}$  у тому ж електроліті. Перенапруга РВВ зменшується на  $85 \text{ мВ}$  при  $100 \text{ мА/см}^2$  та на  $170 \text{ мВ}$  при  $400 \text{ мА/см}^2$  порівняно з нікелевим електродом тієї ж геометричної поверхні. Швидкість виділення водню на покритті  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  вище за швидкість виділення на покритті сплавом: при перенапрузі  $200 \text{ мВ}$  густина струму виділення водню складає  $23,8 \text{ мА/см}^2$  і  $4,2 \text{ мА/см}^2$ , відповідно.

**Покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ .** Запропонований новий катодний матеріал для лужного електролізу води, який одержують шляхом формування в полілігандному аміакатно-гліцинатному електроліті покриттів  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-}(\text{OH})_2)]_n$  (рис. 17) чергуванням шарів сплаву Ni-Zn-Cu і шарів з включенням гідроксисполук з наступним хімічним і електрохімічним розчиненням електронегативних цинквмісних фаз. Показано, що введення іонів міді в аміакатно-гліцинатний електроліт для осадження сплаву Zn-Ni

супроводжується зниженням інгібуючої дії цинку на відновлення нікелю. Шари сплавів, осаджених в діапазоні потенціалів  $-1,0 \dots -1,15$  В, містять сплав «твердий розчин нікелю в міді», а в осаджених при більш негативних значеннях потенціалу шарів в міді розчиняється вже й Zn, зростає вміст  $\gamma$ -фази.

Виявлено, що при формуванні покриттів  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-}(\text{OH})_2)]_n$  чергуванням шарів з включенням гідроксосполук, які осаджують при потенціалі  $-1,4$  В та шарів сплаву, які осаджують при потенціалі  $-1,1$  В (покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$ ) та при потенціалі  $-1,2$  В (покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$ ), більш низька величина струму осадження шарів при потенціалі  $-1,4$  В у покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  пов'язана з меншим внеском реакції виділення водню за рахунок більшої частки  $\gamma$ -фази (на якій перенапруга РВВ вища) і меншої –  $\beta$ -фази (на якій перенапруга РВВ нижча); наслідком різниці умов осадження шарів є більша електрохімічно активна площа поверхні покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$ .

Наступна хімічна обробка поверхні супроводжується розчиненням цинку зі збагачених за цинком фаз. Через наявність побічних реакцій відновлення поверхні при виділенні водню після хімічної обробки у лужному розчині виявлена необхідність електрохімічного відновлення поверхні покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  при рівноважному водневому потенціалі до нульового значення струму. Додаткова обробка при потенціалі розчинення залишків  $\gamma$ -фази підвищує корозійну стійкість покриттів і швидкість виділення водню. Менший коефіцієнт розвитку електрохімічно доступної поверхні з покриттям  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (1,6, по відношенню до вихідної площі – 11,7) порівняно з коефіцієнтом розвитку з покриттям  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (5,9, по відношенню до вихідної площі – 20,8) в результаті хімічного і електрохімічного травлення пов'язаний з меншим вмістом вільного цинку і електронегативної  $\gamma$ -фази. Реальна електрохімічно доступна площа поверхні електродів з покриттям  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  та  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  після всіх ступенів обробки, визначена за ємністю подвійного

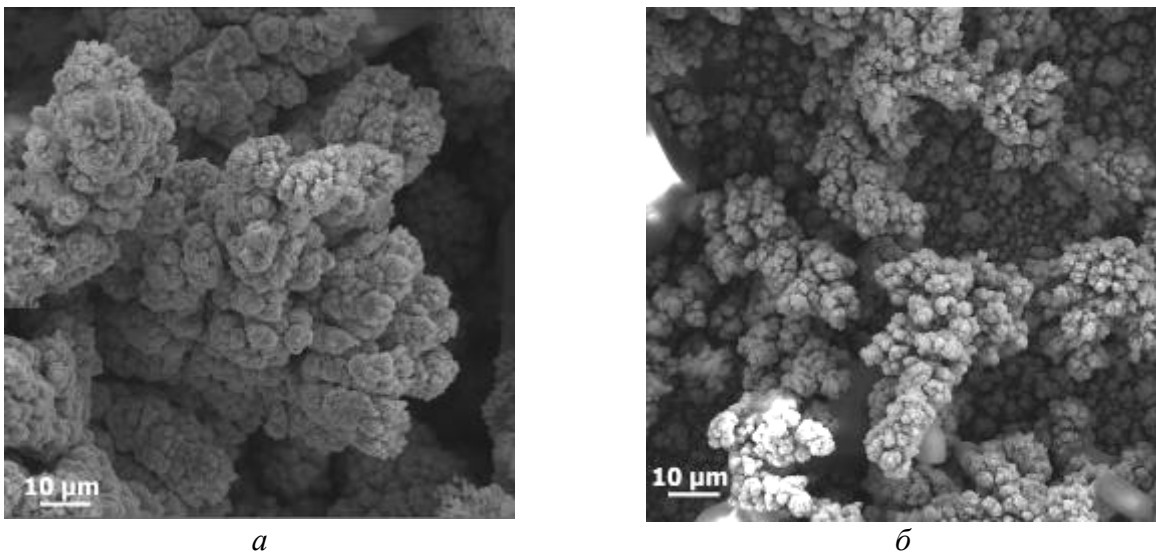


Рисунок 17 – СЕМ-зображення покриттів  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (а) та  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-}\text{M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (б)

шару, перевищує геометричну поверхню у 7,3 та 9,6 разів, відповідно. СЕМ-зображення поверхні електроду з покриттям  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (рис. 17, а) підтверджує його розвинену, але більш щільну в порівнянні з поверхнею електроду  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (рис. 17, б), механічно міцну поверхню.

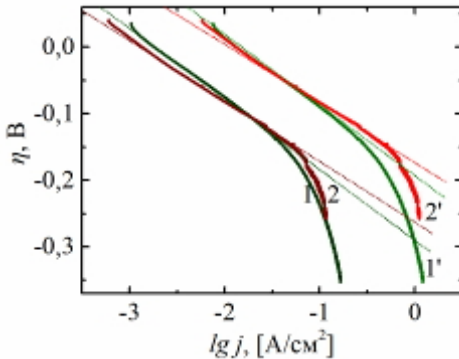


Рисунок 18 – Поляризаційні залежності, зкореговані на омичний опір, у тафелевських координатах на електродах з покриттями  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (1, 1') та  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  (2, 2'), віднесені до геометричної (1', 2') та до реальної (1, 2) площі поверхні

Покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  має нижчий омичний опір у процесі виділення водню, що, напевно, пов'язано з більш зручною для видалення бульбашок водню структурою, і більший струм обміну РВВ (рис. 18, табл. 1) в порівнянні з покриттям  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ , яке складається з шарів, що мали більший вміст  $\gamma$ -фази. Значення струму обміну на покритті  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  вище, ніж на відомих нікельвмісних поруватих електродах, перенапруження РВВ при густині струму  $100 \text{ mA/cm}^2$ , без корегування на омичний опір ( $\eta_{\text{вих}}$ ), нижче (табл. 1).

Таким чином, доведено перспективність використання покриття  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  у якості катодного матеріалу у лужному електролізі води.

Таблиця 1 – Кінетичні параметри реакції виділення водню на електродах з  $[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  покриттям

Покриття (площа)	$b$ , мВ	$a$	$a$ , мВ	$j_0$ , $\text{mA/cm}^2$	$\eta_{\text{вих}}$ , мВ ( $j_k=100 \text{ mA/cm}^2$ )
$[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ (геом.)	106	0,56	-193	14,97	-115
$[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,1\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ (реал.)			-290	1,81	-393
$[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ (геом.)	91	0,65	-181	10,21	-115
$[(\text{Ni-Zn-Cu})_{-1,2\text{В}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ (реал.)			-263	1,28	-513

У шостому розділі наведено результати дослідження каталітичної активності покриття  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$  ( $i = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) різного складу та структури у реакціях окислення спиртів та глюкози.

**Електрохімічне формування електродів.** Отримано металгидроксидні покриття  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  одержані у електролітах, які містять різні співвідношення іонів металів і лігандів, з використанням різних режимів осадження (табл. 2). У процесі електроосадження покриття  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  площа поверхні збільшується швидше у разі використання електроліту з високою концентрацією іонів міді (кр. 1 рис. 19, а) порівняно з осадженням в електроліті, де концентрація іонів нікелю у 20 разів перевищує концентрацію іонів міді (кр. 2) і практично з однаковою швидкістю – у разі покриттів, що складаються з шарів різної товщини, нанорозмірних (кр. 1 рис.

19, б) і мікророзмірних (кр. 2). Для порівняння покриттів з різною структурою і архітектурою їх осаджували до досягнення однакового значення струму осадження шарів сплаву з отриманням приблизно однакової електрохімічно активної площі поверхні.

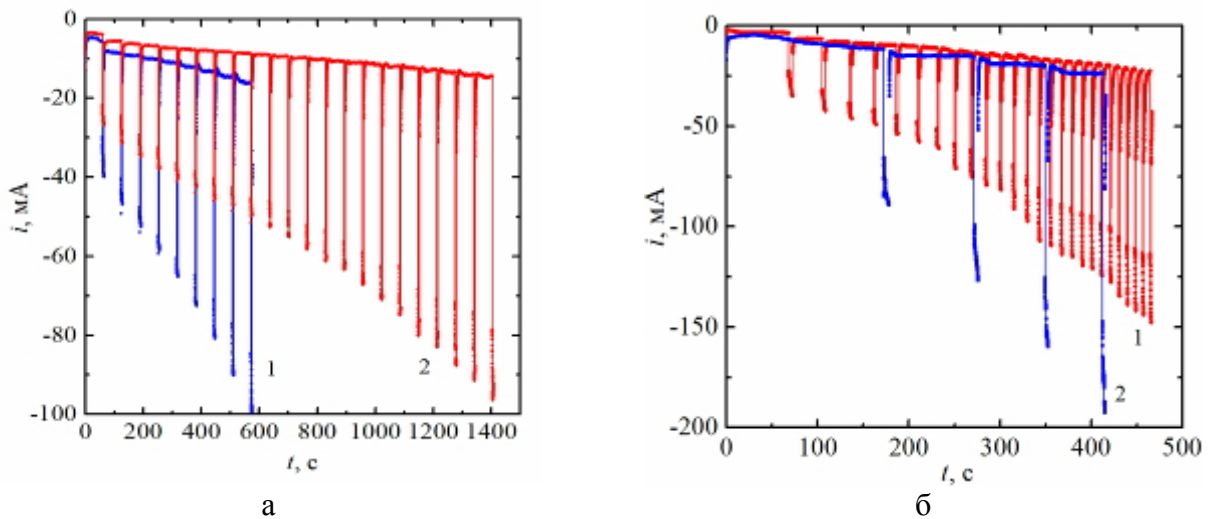


Рисунок 19 – Хроноамперограми осадження покриттів  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_n\text{-}(1:5)]$  (1а),  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_n\text{-}(1:20)]$  (2а),  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_n\text{-нано}]$  (1б),  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_n\text{-мікро}]$  (2б) у електролітах, які містять 1,0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 2,4 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$  і  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Ni}^{2+}]$ , що дорівнює 1:5 (1а, б) і 1:20 (2а)

Циклування електродів в розчині лугу в області потенціалів зворотної реакції окислення гідроксиду нікелю до оксигідроксиду активує ієрархічно розвинену поверхню електродів, що складається з дендритів, покритих конгломератами глобулярної форми (рис. 20). Покриття  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_n\text{-нано}]$  з нанорозмірними шарами мають (табл. 3) вищу поверхневу концентрацію активних місць і значення коефіцієнтів дифузії  $D$  протону до поверхні електроду в порівнянні з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_n\text{-мікро}]$  з більш товстими шарами, однак меншу гетерогенну константу швидкості реакції (0,36 і 0,53 с<sup>-1</sup> відповідно).

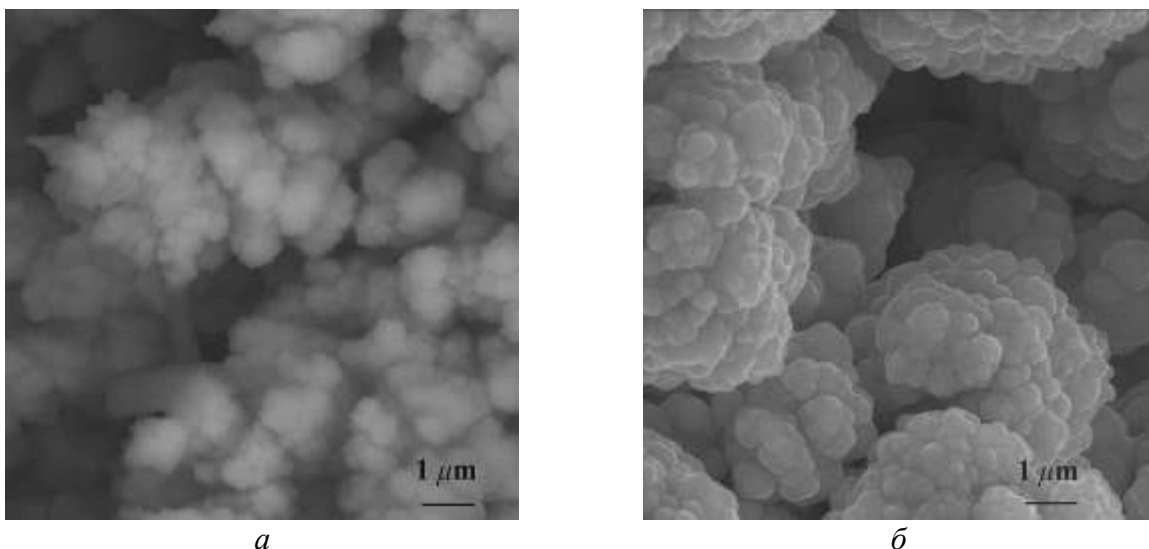


Рисунок 20 – SEM-зображення покриттів  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})_n\text{-нано}]$  (а),  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})_n\text{-мікро}]$  (б)

Таблиця 2 – Параметри осадження покриттів  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$ 

Покриття	Час осадження шарів		Заряд осадження шарів	
	$t_{E=-1,175\text{В}}, \text{с}$	$t_{E=-1,35\text{В}}, \text{с}$	$Q_{E=-1,175\text{В}}, \text{Кл}$	$Q_{E=-1,35\text{В}}, \text{Кл}$
$[(\text{Ni-Cu})_{15\text{с}}/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_{2\text{с}}]_n$	15	2	0,07...0,03	0,12...0,04
$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n\text{-}(1:5),$ $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n\text{-}(1:20),$ $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n\text{-NH}_3$	60	4	0,31...0,14 0,23...0,10 0,22...0,13	0,96...0,36 0,90...0,361,43 ...0,50
$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n\text{-нано}$	26,25...7,2	2,95...1,05	0,22	0,13
$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n\text{-мікро}$	172,5...59,6	6,1...2,92	1,34	0,5

Таблиця 3 – Кінетичні характеристики покриттів  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ 

Параметр	Площа	$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-нано}$	$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-мікро}$
Кількість посадочних місць $\Gamma^*$ , моль/см <sup>2</sup>	реал.	$1,51 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-7}$
	вихід.	$5,51 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^{-6}$
	геом.	$1,44 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-6}$
Коеф. дифузії $D$ , см <sup>2</sup> /с	реал.	$1,34 \times 10^{-8}$	$5,73 \times 10^{-9}$
	вихід.	$9,20 \times 10^{-10}$	$3,92 \times 10^{-10}$
	геом.	$1,01 \times 10^{-11}$	$4,31 \times 10^{-12}$
Коефіцієнт переносу, $\alpha$		0,60	0,49
Гетерогенна константа, $k_s$ , 1/с		0,36	0,53

**Окислення глюкози на електроді з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ .** Пік необоротного окислення глюкози виявляється в області потенціалів піку окислення гідроксиду нікелю в покритті  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ , як при низьких концентраціях (рис. 21), так й при високих (рис. 22). На зворотній гілці ЦВА з підвищенням концентрації глюкози катодний пік відновлення оксогідроксиду нікелю знижується (рис. 21) і при високій концентрації зникає (рис. 22), що вказує на каталітичний механізм окислення глюкози при переході електронів з молекул глюкози в оксогідроксид нікелю.

Встановлено сенсорні властивості електроду з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$  в діапазоні концентрацій глюкози до 15–20 ммоль/дм<sup>3</sup>. Усі залежності струму піка та струму при різних потенціалах від концентрації глюкози, використовуючи дані ЦВА з рис. 21, мають 2 прямі ділянки, що відповідають низьким концентраціям глюкози (до 50 мкмоль/дм<sup>3</sup> для прямої гілки ЦВА і до 1–1,7 ммоль/дм<sup>3</sup> для зворотної гілки) та вищим. Встановлено, що електрод має надчутливість при концентрації глюкози до 50 мкмоль/дм<sup>3</sup> в розчині 0,1 моль/дм<sup>3</sup> КОН ( $13986 \pm 9 \text{ мкА (ммоль/дм}^3\text{)}^{-1} \text{ см}^2$  при потенціалі +0,55 В). У діапазоні від 0,05 ммоль/дм<sup>3</sup> до 1,65 ммоль/дм<sup>3</sup> чутливість електроду становить  $2921 \pm 1 \text{ мкА (ммоль/дм}^3\text{)}^{-1} \text{ см}^2$  при +0,55 В. У більш широкому діапазоні концентрацій чутливості (до 6,3 ммоль/дм<sup>3</sup> (при +0,6 В) становить  $1667 \pm 4 \text{ мкА (ммоль/дм}^3\text{)}^{-1} \text{ см}^2$ ; аналіз струму катодного піку при +0,39 В дозволяє визначити рівень глюкози при концентрації 1,6–7,2 ммоль/дм<sup>3</sup> при чутливості  $510 \pm 1 \text{ мкА (ммоль/дм}^3\text{)}^{-1} \text{ см}^2$  (рис. 23).

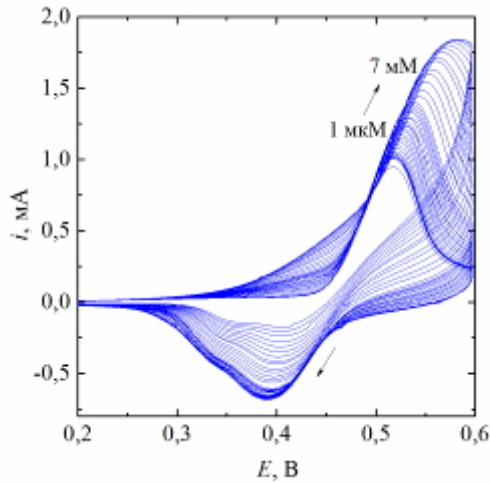


Рисунок 21 – ЦВА на електроді з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})_{15c}/((\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_{2c}\text{-M}_i\text{OOH})_n]_n$  у  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> розчині КОН та різній концентрації глюкози. Швидкість розгортки потенціалу  $10$  мВ/с

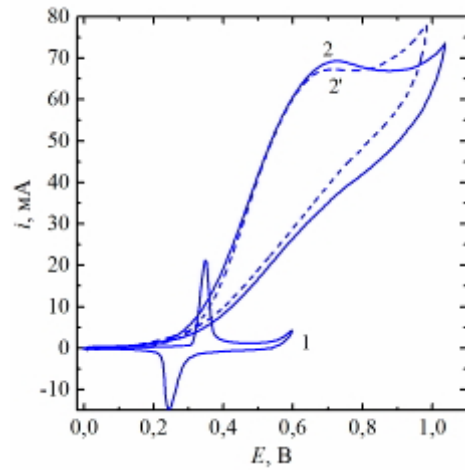
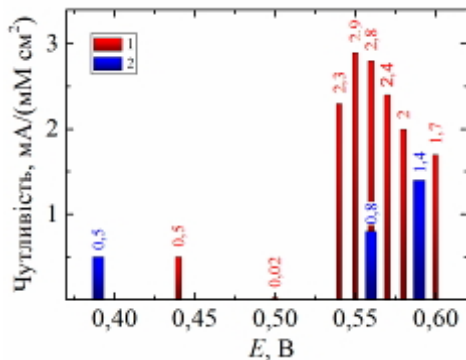
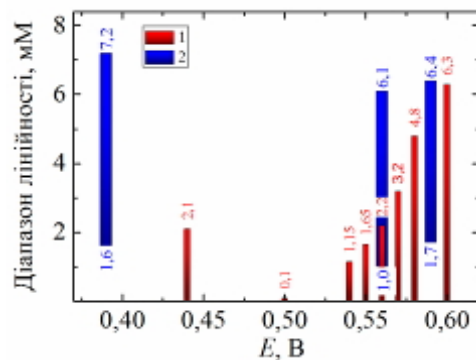


Рисунок 22 – ЦВА електродів з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})_n]_n\text{-(1:5)}$  в  $3$  моль/дм<sup>3</sup> КОН (1) і в розчині  $3$  моль/дм<sup>3</sup> КОН та  $1$  моль/дм<sup>3</sup> Glc (2, 2'). 1, 2 – 1-й цикл; 2' – 500-й цикл. Швидкість розгортки потенціалу  $50$  мВ/с



а



б

Рисунок 23 – Чутливість електроду з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})_{15c}/((\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)_{2c}\text{-M}_i\text{OOH})_n]_n$  (а) та лінійний діапазон (б) калібрувальних кривих при прямому окисненні глюкози при різних потенціалах. 1 – прямий хід ЦВА; 2 – зворотній хід ЦВА

Встановлено, що електроди з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})_n]_n$  різного складу і архітектури після тривалої експлуатації регенеруються циклуванням у лужному розчині, однак покриття, отримане в електроліті з співвідношенням концентрації іонів міді до нікелю 1:5, менш схильне до деградації, ніж покриття, отримане з електроліту з співвідношенням концентрації іонів 1:20, воно більш стійке до корозії, що може бути пов'язане як з хімічним складом, так й з його більшою механічною міцністю, і можлива його тривала експлуатація в реакції окислення глюкози в лужному середовищі, у тому числі, у якості аноду паливного елементу.

**Окислення спиртів на електроді з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})_n]_n$ .** Методом хроноамперометрії лужних розчинів, що містять етанол і метанол в діапазоні концентрацій  $0\text{-}1$  моль/дм<sup>3</sup>, графічно визначені коефіцієнти дифузії спиртів до поверхні електродів і константи каталізу (табл. 4).

Таблиця 4 – Кінетичні параметри окислення спиртів на електродах з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ 

Речовина	Метанол	Етанол			
Електрод	$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n\text{-NH}_3$	$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-нано, } c_{\text{ет}}$		$[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-мікро, } c_{\text{ет}}$	
Параметр		$\leq 0,2$ моль/дм <sup>3</sup>	$\geq 0,15$ моль/дм <sup>3</sup>	$\leq 0,15$ моль/дм <sup>3</sup>	$> 0,15$ моль/дм <sup>3</sup>
$D_{\text{ср}}, \text{см}^2/\text{с}$	$9,96 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
$K_{\text{кат}}, \text{см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$	$2,04 \cdot 10^7$	$1,219 \times 10^7$		$1,217 \times 10^7$	

Дослідження температурної залежності струму окислення спиртів, метанолу і етанолу, на електродах з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$  при різних потенціалах показало, з одного боку, низьку енергію активації цієї реакції в широкому діапазоні потенціалів, 150 мВ, а, з іншого боку, виявило вплив структурного фактора (23,1-34,5 кДж/моль у випадку окислення етанолу на електроді з нанорозмірною товщиною шарів і 19,4-32,3 кДж/моль – на електроді з мікророзмірною товщиною шарів). Показники реакції окислення спиртів вищі за літературними даними для сучасних каталітичних матеріалів, що містять нікель або мідь.

Виявлено, що електрод з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-мікро}$  з мікророзмірним каркасом зі сплаву Ni-Cu і наноструктурованою каталітично активної поверхнею має кращі експлуатаційні властивості порівняно з електродом з покриттям  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-нано}$  з нанорозмірними шарами, що осаджують з того ж електроліту: електрод  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-нано}$ , який мав більшу електрохімічно доступну площу поверхні при виготовленні, після 6 місяців експлуатації втратив 63 % тоді як на електроді  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n\text{-мікро}$  висота піків на ЦВА в розчині лугу знизилась лише на 5,2 %.

Наведені результати пріоритетно демонструють перевагу електрохімічно отриманих електрокаталітичних матеріалів, що складаються з мікро- та нанорозмірних шарів різного складу, в порівнянні з відповідними одношаровими покриттями в анодних реакціях окислення речовин.

**У сьомому розділі** зформульовані загальні принципи керування захисними і функціональними властивостями Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних поверхневих матеріалів при електроосадженні шляхом періодичної зміни густини струму або потенціалу та розглянуто технологічні процеси ресурсозберігаючого формування мікро- и наноструктурованих електродних матеріалів та покриттів за запропонованими способами з використанням багатфункціональних електролізерів.

Головним принципом забезпечення підвищених захисних і функціональних властивостей покриттів, що осаджують шляхом періодичної зміни густини струму або потенціалу, є пріоритетне використання полілігандних електролітів зі створенням умов для осадження шарів різного

заданого фазового складу, згідно висловленої гіпотезі поліпшення бар'єрних антикорозійних і механічних властивостей покриттів завдяки періодичній зміні умов зародкоутворення з одержанням дрібнокристалічних осадів та створенням міжшарових меж, збагачених інтерметалідами, та активності електродних матеріалів за рахунок створення ієрархічно розвинених механічно міцних структур.

Необхідними принципами є також:

- використання для формування покриттів  $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дол}}]_n$  з електролітів, склад яких має забезпечувати утворення базових шарів, що відповідають повному набору вимог до якості одношарових покриттів відповідними сплавами; поділ діапазонів потенціалів формування осадів різного елементного і фазового складу більше 100 мВ для вибору додаткових шарів сплавів іншого фазового складу з підвищеними показниками за заданою характеристикою;

- параметри електролізу мають забезпечувати відсутність підрозчинення електрогнгативних шарів, або наявність розчинення небажаної електронегативної фази з них, в процесі осадження більш позитивних шарів;

- мінімальна товщина складових плівок сплавів має бути обмежена необхідністю забезпечення їх суцільності у випадку компактних функціональних покриттів з нанорозмірних шарів і необхідністю забезпечення механічної стійкості структур – у випадку ієрархічно розвинених електродних матеріалів з мікророзмірними шарами;

- вибір оптимальної товщини шарів має бути базуватися на аналізі зміни фазового складу плівок сплавів з товщиною;

- формування ефективних каталітично активних електродних матеріалів базується на створенні ієрархічно розвинених механічно міцних структур з мікророзмірним каркасом зі сплаву і наноструктурованою поверхнею з включенням гідроксосполук металів;

- електроліти для формування покриттів ШРФС мають забезпечувати можливість анодного розчинення обох металів сплаву в умовах періодичної зміни густини струму в широкому її діапазоні.

Показано доцільність суміщення операцій у гальванічних ваннах, як в часі, з суміщенням різних функцій, так і з використанням одних й тих же електролітів для отримання різних продуктів, що дозволяє економити виробничі площі, метали, воду і електроенергію.

Запропоновано електрохімічну технологію переробці мідьвмісних відходів, яка завдяки подібності складу електролітів на усіх етапах обробки дозволяє мінімізувати кількість операцій без утворення вторинних відходів з отриманням товарних продуктів у вигляді мідного аноду, що містить фосфор, електроду з електрохімічно доступною розвиненою поверхнею і тетрафторборату калію.

Для захисту цинкового покриття запропонована технологічна схема з використанням додаткового шару покриття  $[(Zn-Ni)_{\text{баз}}/(Zn-Ni)_{\text{дол}}]_n$  або сплаву Zn-Ni, що осаджений з низькоконцентрованого аміакатно-гліцинатного електроліту (рис. 24, а). Потенціал корозії сталевих зразків, цинковий шар яких

захищений шаром сплаву, зсувається в більш позитивну сторону, при цьому його значення залишається нижчим за потенціал сталеві основи, істотно знижується струм корозії, що свідчить про катодний захист сталевих деталей від корозії даним двошаровим покриттям при збільшенні його терміну експлуатації.

Запропоновані технологічні схеми електроосадження покриттів ШРФС (склад електролітів і режими електролізу наведено у табл. 5 і табл. 6) з використанням операції електроосадження підшару відповідних сплавів у гальванічній ванні з низькоконцентрованим електролітом для поліпшення зчеплення покриття з основою і промивання в ній свіжоосаджених покриттів ШРФС для зменшення виносу робочого електроліту в систему промивних ванн, як, наприклад, у випадку електроосадження покриттів  $[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{дод}]_n$  (рис. 24, 6). В ванні з низько концентрованим електролітом запропоновано також періодичну обробку цинкового аноду робочої ванни зі створенням на поверхні в результаті контактного обміну плівки збагаченої нікелем фази, для зближення потенціалів розчинення Zn і Ni в складі комбінованого аноду при тривалому електролізі в умовах періодичної зміни величини струму.

Технологічна схема електрохімічного формування покриття  $[(Sn-Sb)/(M_i-M_xO_y)]$  на титані включає, окрім основної операції електроосадження покриття  $[(Sn-Sb)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ , операцію електроосадження підшару сплаву Sn-Sb в низько концентрованому електроліті для поліпшення якості зчеплення покриття з титановою основою, ще і операцію анодного окислення покриття  $[(Sn-Sb)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$  в тому ж низькоконцентрованому електроліті для зміни ступеню окислення металів.

Таблиця 5 – Склад електролітів і режими електроосадження покриттів  $[(M_1-M_2)_{баз}/(M_1-M_2)_{дод}]$

Хімічний реагент, режим осадження	Покриття			
	$[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$	$[(Cu-Sn)_{баз}/(Cu-Sn)_{дод}]_n$	$[(Zn-Ni)_{баз}/(Zn-Ni)_{дод}]_n$	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , г/дм <sup>3</sup>	12-20	35-65	-	
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , г/дм <sup>3</sup>	50-55	-	30-55	
$SnSO_4$ , г/дм <sup>3</sup>	-	55-70	-	
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , г/дм <sup>3</sup>	-	-	55-85	
$K_4P_2O_7$ , г/дм <sup>3</sup>	165-210	270-330	230-330	
$K_3C_6H_5O_7$ , г/дм <sup>3</sup>	35-40	-	40-50	
трилон Б, г/дм <sup>3</sup>	-	65-100	-	
KCl, г/дм <sup>3</sup>	-	-	35-45	
гідрокінон, г/дм <sup>3</sup>	-	10	-	
мездровий клей, г/дм <sup>3</sup>	-	0,5-0,7	-	
pH	8,5			
Режим осадження базових шарів	$j_1$ , А/дм <sup>2</sup> (E, В)	0,6...1,0	(-0,85...-0,95)	4...6
	$t_1$ , с	10-60	5...25	1...5
Режим осадження додаткових шарів	$j_2$ , А/дм <sup>2</sup> (E, В)	1,2...6,0	(-1,1... -1,2)	1...2,5
	$t_2$ , с	2...8	2...3	2...10

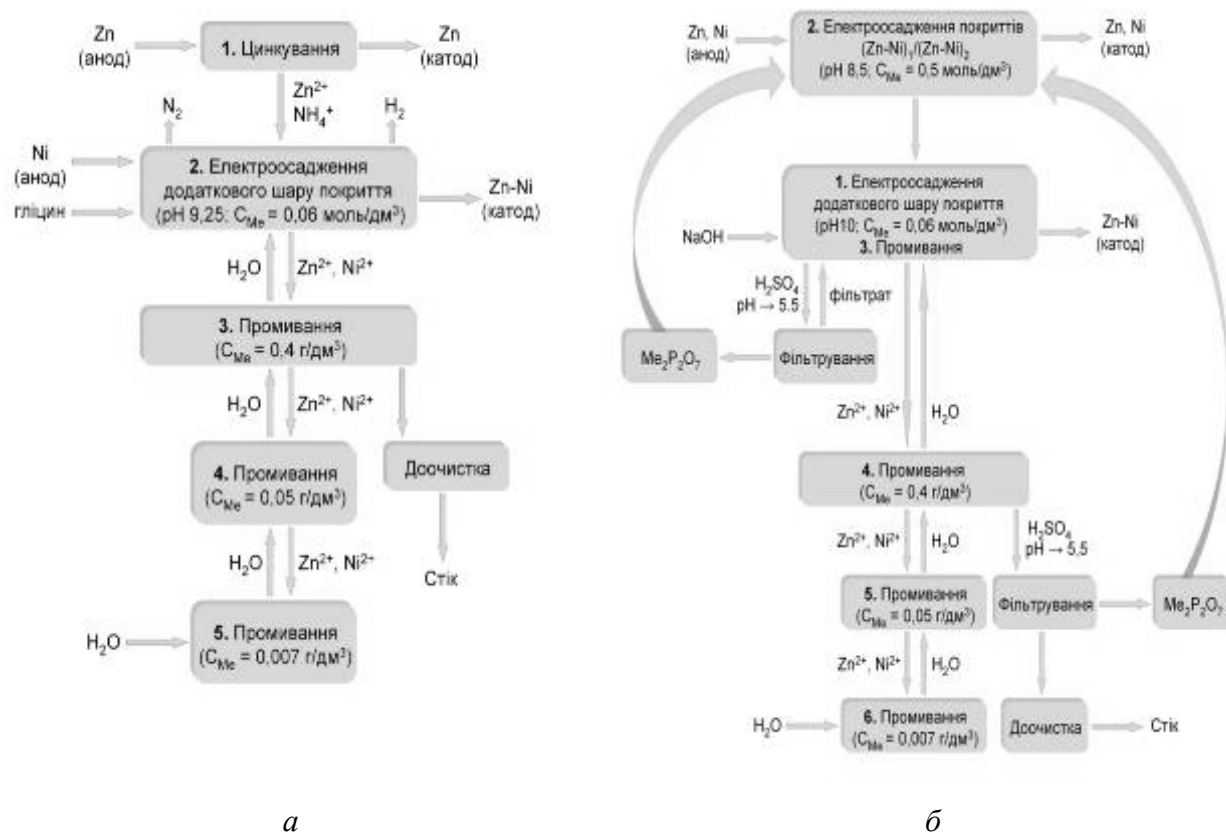


Рисунок 24 – Технологічні операції в гальванічній лінії цинкування (а) і електроосадження покриттів [(Zn-Ni)<sub>60%</sub>/(Zn-Ni)<sub>40%</sub>]<sub>n</sub> (б) з електроосадженням додаткового шару (а) і підшару (б) сплаву Zn-Ni з низькоконцентрованих електролітів

Таблиця 6 – Склад електролітів і режим осадження покриттів [(M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-(M<sub>3</sub>))/(M<sub>1</sub>-M<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>)]<sub>n</sub>

Склад електроліту	Режим осадження шарів сплавів	Режим осадження шарів з включенням гідроксидів
<b>[(Cu-Ni)/(M<sub>1</sub>-M<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>)]<sub>n</sub></b>		
CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O – 20...30 г/дм <sup>3</sup> NiSO <sub>4</sub> 10H <sub>2</sub> O – 120...170 г/дм <sup>3</sup> K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 320...450 г/дм <sup>3</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 310...450 г/дм <sup>3</sup>	Програмований струм, що забезпечує E <sub>2</sub> = -1,1...-1,2 В t <sub>2</sub> = 30...60 с	Програмований струм, що забезпечує E <sub>1</sub> = -1,3...-1,5 В t <sub>1</sub> = 30...60 с
<b>[(Zn-Ni-Cu)/(M<sub>1</sub>-M<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>)]<sub>n</sub></b>		
NiSO <sub>4</sub> 10H <sub>2</sub> O – 70...100 г/дм <sup>3</sup> ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O – 4,5...7 г/дм <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub> – 2...3 г/дм <sup>3</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 80...90 г/дм <sup>3</sup> Gly – 15...25 г/дм <sup>3</sup> KCl – 15...20	Програмований струм, що забезпечує E <sub>1</sub> = -1,1...-1,2 В t <sub>1</sub> = 10...15 с	Програмований струм, що забезпечує E <sub>2</sub> = -1,35...-1,45 В t <sub>2</sub> = 2...4 с
Хімічна обробка, NaOH 40 г/дм <sup>3</sup> .	5 годин	
Хімічна обробка, NaOH 300 г/дм <sup>3</sup>	24 години	
Електрохімічна обробка, NaOH 40 г/дм <sup>3</sup>	E = -1,05 В до j = 0 А/дм <sup>2</sup>	
Електрохімічна обробка, NaOH 40 г/дм <sup>3</sup>	E = -0,7...-0,8 В до j = 0 А/дм <sup>2</sup>	

Прискорені випробування терміну служби у  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  розчині сірчаної кислоти при анодній густині струму  $100 \text{ мА/см}^2$  показали більшу стійкість титанового електроду з покриттям  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M}_i\text{-M}_x\text{O}_y)]$ , як у порівнянні з одношаровим покриттям, час деградації якого менше у 1,5-1,7 рази, так й у порівнянні з покриттями, отриманими з використанням стадії тривалої термообробки (час деградації менше у 2-3 рази). Покриття є каталітично-активним в реакції окислення фенолу: при густині струму  $10 \text{ мА/см}^2$  в  $100 \text{ см}^3$  розчину, що спочатку містить  $100 \text{ мг/см}^3$  фенолу, на електроді окислюється протягом 1 години 79-81% фенолу та протягом другої години ступінь окислення дорівнює 92-93 %.

У **додатках** наведено технологічні інструкції на технологічні процеси осадження покриттів з мікро- і нанорозмірними Cu, Sn, Ni, Zn-вмісними шарами, акти випробувань, а також впровадження результатів досліджень у функціонал потенціостатів MТech PGP-550S та навчальний процес, акт приймання-сдачі науково-дослідної роботи за грантом Президента України, список опублікованих праць за темою дисертації.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-прикладну проблему створення теоретичних основ технологій електрохімічного формування захисних і функціональних покриттів з керованими фізико-хімічними властивостями шляхом почергового осадження шарів сплавів різного фазового складу в електролітах на основі полілігандних систем. Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволив зробити наступні висновки, що вперше:

**1.** Розроблено загальні принципи керування функціональними властивостями Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних поверхневих матеріалів при електроосадженні шляхом періодичної зміни густини струму або потенціалу. 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.

**2.** На підставі визначення кінетичних закономірностей електродних процесів у системах  $\text{M-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-Cit}^{3-}$ ,  $\text{M-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-Y}^{4-}$ ,  $\text{M-NH}_3\text{-Gly}$  доведено перевагу використання для електроосадження покриттів ШРФС полілігандних електролітів перед монолігандними завдяки: можливості осаджувати тонкі шари різного фазового складу з одного електроліту, миттєвому механізму нуклеації з утворенням тонких суцільних плівок при пошаровому осадженні 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.

3. Розроблено нову методику кількісного визначення параметрів контактного обміну в електролітах, яка базується на аналізі модельних поляризаційних залежностей, отриманих при нелінійній зміні потенціалу за заданими, експериментально отриманими даними. Завдяки чіткій відповідності цих залежностей експериментально визначеній зміні потенціалу сумарного процесу з дискретністю до 1 мВ та 0,05 с з урахуванням її напрямку та зміни швидкості, методика дозволяє з більшою точністю визначати параметри процесів.

4. Запропоновано механізм анодного розчинення тонких шарів сплаву Zn-Ni в умовах стріпінг-вольтамперометрії та обґрунтовано алгоритм кількісного визначення елементного і фазового складу плівок сплаву Zn-Ni. Механізм розчинення тонких шарів сплаву Zn-Ni у лужному аміачно-гліцинатному розчині полягає в послідовному розчиненні фази цинку, цинку з  $\delta$ - і  $\gamma$ -фази сплаву різної структури, потім збагаченого нікелем залишку та матричного нікелю. Показано зв'язок вмісту інтерметалідів і вихідної структури  $\gamma$ -фази зі складом збагаченого нікелем залишку на електроді, що дозволяє підвищити точність кількісного визначення складу шарів. На вольтамперограмах розчинення плівок сплавів 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.

5. З використанням методу стріпінг-вольтамперометрії встановлено залежності хімічного і фазового складу шарів сплавів від складу електролітів і режиму електролізу. Для проектування архітектури покриттів з ШРФС (1) виконано аналіз зміни фазового складу шарів сплавів по товщині, (2) показано вплив почергового осадження шарів сплавів на склад покриттів ШРФС, (3) обрані варіанти фазового складу бішарів:  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$  – 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 містять 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 ШРФС показав наявність значної кількості інтерметалідів у складі покриттів з розміром областей когерентного розсіювання для основних фаз 9-10 нм. Методом SEM показано, що покриття з ШРФС мають рівномірну та дрібнокристалічну структуру поверхні з щільною упаковкою зерен та за відсутності пор.

6. Встановлено характер 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; максимальну мікротвердість (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  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ ) забезпечують покриття з товщиною 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.

7. Визначено вплив складу електролітів, потенціалу і часу осадження шарів покриттів  $[(\text{M}_1\text{-M}_2\text{-(M}_3\text{)})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2)]_n$  ( $i=1-3$ ) на показники їх каталітичної активності в тестових реакціях виділення водню і окислення органічних речовин та експлуатаційні характеристики. Встановлено, що одержані електроди більш корозійно стійкі і мають більш високу каталітичну активність, ніж електроди 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 оксогідроксид, – 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. SEM аналіз ідентифікував 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 розчину лугу, мають менший коефіцієнт розвинення, однак більший струм обміну реакції виділення водню (1,81  $\text{mA/cm}^2$  проти 1,28  $\text{mA/cm}^2$ ), 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 порівняно з 0,36  $\text{s}^{-1}$ ) 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  $\text{mM}$  до  $13986 \pm 9 \text{ mA} (\text{mM}/\text{dm}^3)^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , чутливість в діапазоні від 0,05  $\text{mM}$  до 1,65  $\text{mM}$  до  $2921 \pm 1 \text{ mA} (\text{mM}/\text{dm}^3)^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , до 6,3  $\text{mM}$  (при +0,6 В) –  $1667 \pm 4 \text{ mA} (\text{mM}/\text{dm}^3)^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

8. Розроблено технологічні параметри електрохімічних процесів ресурсозберігаючого формування мікро- і наноструктурованих захисних покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$  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.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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.

*Здобувачем проведено експериментальні дослідження та узагальнено результати.*

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.

*Здобувачем проведено аналіз експериментальних даних щодо параметрів реакції виділення водню на сталі нікелі, сталі 45 та 12Х1МФ.*

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.  
*Здобувачем поставлено завдання, одержано і проаналізовано циклічні поляризаційні залежності у електролітах для осадження сплавів олово-сурма, зроблено висновки, підготовлено рукопис.*

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.

*Здобувачем досліджено корозійну поведінку 12Х1МФ у лужному розчині.*

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.

*Здобувачем одержано та проведено аналіз експериментальних даних, сформульовано висновки, підготовлено рукопис.*

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.

*Здобувачем поставлено завдання, проаналізовано експериментальні результати, сформульовано висновки.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету та завдання дослідження, проведено обробку та узагальнення результатів.*

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.

*Здобувачем проведено дослідження корозійної стійкості сталі у лужному середовищі, сформульовано висновки, підготовлено рукопис.*

10. Майзеліс А.О. Вплив умов формування мультишарових покриттів (Zn-Ni)<sub>1</sub>/(Zn-Ni)<sub>2</sub> 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)<sub>1</sub>/(Cu-Sn)<sub>2</sub> 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.

*Здобувачем виконано експериментальні дослідження, запропоновано схеми переробки.*

14. Maizelis A.O. 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.

*Здобувачем поставлено мету та завдання, узагальнено результати досліджень, підготовлено рукопис.*

15. Maizelis A. Electrochemical Formation of Multilayer SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Coating in Complex Electrolyte / A. Maizelis, B. Bairachniy // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V.12. – 119.

*Здобувачем одержано покриття оксидом олова, допованим сурмою, визначено їх електрохімічну поведінку, підготовлено рукопис.*

16. Maizelis 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.

*Здобувачем сформульовано мету, завдання дослідження, проведено дослідження, узагальнено результати та підготовлено рукопис.*

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.

*Здобувачем мету та завдання дослідження, одержано та протестовано мідно-нікелеві оксидно-гідроксидні покриття, сформульовано висновки, підготовлено рукопис.*

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.)

*Здобувачем поставлено мету та завдання дослідження, сформовано каталітичні покриття, визначено їх електрохімічні характеристики, узагальнено результати досліджень та підготовлено рукопис.*

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. Пат. на винахід № 110258 Україна, МПК C25D 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.

*Здобувачем запропоновано проводити окислення олово-сурмяного покриття електрохімічно у підлуженому розведеному електроліті.*

23. Пат. на винахід № 113524 Україна, МПК C25 D 3/56, 5/10, C01G 53/04, 3/02, H01M 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.

*Здобувачем запропоновано нестационарний режим електролізу для осадження електрокаталітичного метал-гідроксидного покриття.*

24. 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.

*Здобувачем запропоновано умови одержання вольтамперограм, що забезпечують розділення піків розчинення різних фаз сплаву цинк-нікель.*

25. 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.

*Здобувачем запропоновано осадження сплаву цинк-нікель у розведеному розчині з анодом з нікелю без операції промивки після цинкування.*

26. 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.

*Здобувачем запропоновано склад електроліту та режим електролізу для осадження покриття шарами сплавів цинк-нікель різного фазового складу.*

27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. Maizelis A.A. The electrochemical formation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> coatings / [A.A. Maizelis, V.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.

*Здобувачем одержано поляризаційні залежності, узагальнено результати досліджень, підготовлено тези доповіді.*

31. Майзеліс А.О. Мультишаровий мідно-нікелевий електрод для метанольного паливного елементу / 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.

*Здобувачем одержано покриття, визначено їх активність по відношенню до реакції окислення метанолу, узагальнено одержані результати, підготовлено тези доповіді.*

32. Maizelis A.A. Electrochemical formation of multilayer metal and metal-oxide coatings in complex electrolytes / A.A. Maizelis, V.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.

*Здобувачем сформульовано мету дослідження, одержано покриття шарами сплавів та метал-гідроксидних покриттів, сформульовано висновки, підготовлено тези доповіді.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету дослідження, узагальнено одержані результати, підготовлено тези доповіді.*

34. Майзеліс А.А. Аспекти вибору електролітів и оборудованія для нанесенія цинкових покриттів / [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.

*Здобувачем проведено обробку та узагальнення результатів.*

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 «ХП», 18-21 квітня 2017 р., Харків. – Ч. 2. – с. 189.

*Здобувачем поставлено мету та завдання досліджень, узагальнено результати, сформульовано висновки.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету та завдання досліджень, встановлено зв'язок вольтамперограм фазовому складу тонких плівок сплавів сплавами цинк-нікель, підготовлено тези доповіді.*

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 «ХП», 2017. – С. 279.

*Здобувачем поставлено мету, завдання досліджень, проведено обробку та узагальнення одержаного матеріалу підготовлено тези доповіді.*

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.

*Здобувачем виконано експериментальні дослідження, запропоновано схеми переробки.*

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.

*Здобувачем встановлено межі режиму електролізу для одержання тонких плівок сплавами цинк-нікель у полілігандному електроліті.*

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.

*Здобувачем сплановано та проведено експеримент, узагальнено результати, підготовлено рукопис.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету досліджень, узагальнено результати, підготовлено матеріали доповіді.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету досліджень, узагальнено результати, підготовлено матеріали доповіді.*

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

*Здобувачем обрано об'єкти досліджень, інтерпретовано та узагальнено результати.*

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 «ХПИ», 2018. – С. 264.

*Здобувачем сплановано та проведено дослідження, узагальнено результати, підготовлено тези доповіді.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету досліджень, визначено вплив фазового складу покриттів сплавами цинк-нікель на анодні вольтамперограми, підготовлено рукопис.*

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.

*Здобувачем сформульовано мету та завдання досліджень, оброблено та узагальнено експериментальних результатів, підготовлено матеріали доповіді.*

50. Майзеліс А.О. Застосування подвійних сплавів на основі цинку в гальваностегії / П.М. Ляхов, В.М. Артеменко, А.О. 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.

*Здобувачем обрано об'єкти дослідження, проаналізовано та узагальнено результати.*

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.

*Здобувачем поставлено мету досліджень, одержано покриття сплавами цинк-нікель та цинк-нікель-мідь, проаналізована їх анодна поведінка, узагальнено результати, підготовлено тези доповіді.*

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. Nanostructured multilayer metal hydroxide coatings as cathode and anode materials / [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: ФМІ ім. Г.В. Карпенка, 2019. – Р. 114-115.

*Здобувачем запропоновано мету та завдання досліджень, проаналізовано елеткрокаталітичну активність покриттів у реакції виділення водню та окисленні органічних сполук, підготовлено тези доповіді.*

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. – Р. 155.

*Здобувачем сформульовано мету досліджень, узагальнено результати досліджень, підготовлено матеріали доповіді.*

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. – Р. 311–314.

*Здобувачем сформульовано мету, запропоновано методіку досліджень, одержано експериментальні дані, проведена обробка і узагальнення результатів, підготовлено рукопис.*

## АНОТАЦІЇ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2020 р.

Дисертацію присвячено розробці теоретичних основ технологій електрохімічного формування захисних і функціональних покриттів з почерговим осадженням мікро- і нанорозмірних шарів сплавів різного складу на підставі експериментально доведеної вірності гіпотези про можливість керування властивостями покриттів осадженням шарів сплавів різного фазового складу (ШРФС) з полілігандних електролітів за рахунок використання шарів базового складу, які відповідають повному набору вимог до якості відповідних одношарових покриттів, і додаткових шарів сплавів іншого фазового складу з посиленою заданою характеристикою. На підставі визначення кінетичних закономірностей електродних процесів у системах  $M-P_2O_7^{4-}-Cit^{3-}$ ,  $M-P_2O_7^{4-}-Y^{4-}$ ,  $M-NH_3-Gly$  показано перевагу використання полілігандних електролітів у порівнянні з монолігандними і виявлено залежності хімічного і фазового складу плівок сплавів від співвідношення концентрацій іонів металів та режиму електролізу. Розроблено нові методики кількісного визначення швидкості спряжених реакції з використанням модельних поляризаційних залежностей, що отримані методом нелінійної поляризації за експериментальними даними зміни стаціонарного потенціалу металевої поверхні, а також кількісного

визначення хімічного і фазового складу багатофазних плівок сплаву Zn-Ni. Доведено, що показники корозійної стійкості і мікротвердості захисних покриттів з ШРФС перевищують показники одношарових покриттів базовими сплавами, які осаджують у тих же електролітах, що найбільше виявляється в умовах тривалої експлуатації. Доведено, що в порівнянні з покриттям сплаву, покриття  $[(\text{Cu-Ni})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$  має підвищені характеристики в реакції виділення водню. Показано високу каталітичну активність в реакції виділення водню електроду з покриттям  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]$ , що додатково хімічно і електрохімічно оброблений у розчині луку. Доведено підвищену експлуатаційну стійкість і каталітичну активність поверхневих матеріалів електродних матеріалів з покриттями  $(\text{Ni-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2\text{-MOOH})$  і  $(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)$  у тестових реакціях окислення метанолу, етанолу, глюкози, фенолу у порівнянні з одношаровими. Запропоновано нові способи електроосадження захисних покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  і каталітично активних покриттів  $[(\text{Ni-Zn-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2\text{-MOOH})]$  і  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)]_n$  з підвищеними, в порівнянні з існуючими аналогічними матеріалами, характеристиками. Технологічні процеси електроосадження покриттів ШСРФ випробувані на дослідних партіях і рекомендовані до впровадження.

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

**Майзеліс А. А. Электрохимические функциональные покрытия с микро- и наноразмерными Cu, Sn, Ni, Zn-содержащими слоями управляемого фазового состава.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.03–техническая электрохимия. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2020 г.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ технологий электрохимического формирования защитных и функциональных покрытий с поочередным осаждением микро- и наноразмерных слоев сплавов различного состава на основании экспериментально доказанной верности гипотезы о возможности управления свойствами покрытий осаждением слоев сплавов различного фазового состава (ШРФС) из полилигандных электролитов за счет использования слоев базового состава, которые соответствуют полному набору требований к качеству соответствующих однослойных покрытий, и дополнительных слоев сплавов другого фазового состава с усиленной заданной характеристикой. На основании определения кинетических закономерностей электродных процессов в системах  $\text{M-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-Cit}^{3-}$ ,  $\text{M-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-Y}^{4-}$ ,  $\text{M-NH}_3\text{-Gly}$  показано преимущество использования полилигандных электролитов по сравнению с монолигандными и выявлены зависимости химического и фазового состава пленок сплавов от соотношения концентраций ионов металлов и режима электролиза. Разработаны новые методики определения параметров кинетики контактного обмена с использованием модельных поляризационных зависимостей, полученных методом нелинейной

поляризации, соответствующей изменению стационарного потенциала металлической поверхности, а также количественного определения химического и фазового состава многофазных пленок сплава Zn-Ni. Доказано, что показатели коррозионной стойкости и микротвердости защитных покрытий с ШРФС превышают показатели однослойных покрытий базовыми сплавами, осажденных в тех же электролитах, что более всего проявляется в условиях длительной эксплуатации. Доказано, что по сравнению с покрытием сплава, покрытие  $[(\text{Cu-Ni})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$  имеет повышенные характеристики в реакции выделения водорода. Показана высокая каталитическая активность в реакции выделения водорода электрода с покрытием  $[(\text{Ni-(Zn)-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$ , прошедшим последующую химическую и электрохимическую обработку в растворе щелочи. Доказана повышенная эксплуатационная стойкость и каталитическая активность электродных материалов  $[(\text{Cu-Ni})/(\text{M-M}(\text{OH})_2\text{-MOOH})]_n$  и  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)]_n$  в тестовых реакциях окисления органических веществ по сравнению с однослойными. Предложены новые способы электроосаждения защитных покрытий  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  и каталитически активных покрытий  $[(\text{Ni-(Zn)-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2\text{-MOOH})]$  и  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)]_n$  с улучшенными по сравнению с существующими аналогичными материалами характеристиками. Технологические процессы электроосаждения покрытий ШСРФ испытаны на опытных партиях и рекомендованы к внедрению.

*Ключевые слова:* цинк, никель, олово, медь, гидроксиды, сталь, покрытие, коррозионная стойкость, каталитическая активность, микротвердость.

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

Thesis for granting the Degree of Doctor of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2020.

The dissertation is devoted to the development of theoretical bases of technologies of electrochemical formation of protective and functional coatings with alternate deposition of micro- and nanoscale layers of alloys of different composition on the basis of experimentally proved fidelity of the hypothesis about possibility of control of properties of coatings by deposition of layers of alloys of different phase composition (LDPC) that meet the full set of quality requirements for the corresponding single-layer coatings, and additional layers of alloys of another phase composition with enhanced specified characteristics. Based on the determination of kinetic laws of electrode processes in the systems  $\text{M-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-Cit}^{3-}$ ,  $\text{M-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-Y}^{4-}$ ,  $\text{M-NH}_3\text{-Gly}$ , the advantage of using polyligand electrolytes in comparison with monoligand ones is shown and the dependences of chemical and phase composition of alloy films on the concentration ratio of metal ions and electrolysis mode are revealed.

It is shown that the minimum thickness of the constituent films of alloys is limited by the need to ensure their continuity in the case of compact functional

coatings, and the need to ensure mechanical stability in the case of hierarchically developed electrode materials. The optimal thickness of the layers is determined by the nature of changes in the chemical and phase composition of the films of alloys with thickness. Electrolytes for coating deposition should provide: separation of ranges of deposition potentials of different elemental and phase composition > 100 mV; the absence of dissolution of the electronegative layers, or the dissolution of the unwanted electronegative phase of them, in the process of deposition of more positive layers; anodic dissolution in the semi-passive state of a more negative metal and active dissolution of a more positive metal under conditions of periodic changes in current density in its wide range.

A new method for determining the parameters of contact exchange has been developed, which is based on the analysis of model polarization dependences obtained by nonlinear potential change according to experimentally obtained data on the change of stationary potential of electronegative surface taking into account its direction and velocity change which allows you to more accurately control the process of interaction of the electrode surface with the electrolyte in the absence of current. The algorithm for quantitative determination of the elemental and phase composition of Zn-Ni alloy films with the use of stripping voltammetry in an alkaline ammonia-glycinate electrolyte is proposed. The mechanism of anodic dissolution of thin films of Zn-Ni alloy in alkaline ammonia-glycine solution is proposed, which consists in sequential dissolution of free zinc, zinc from  $\delta$ - and  $\gamma$ -phases of alloy of different structure, then Ni-enriched residue and matrix Ni. The relationship between the content of intermetallics and the composition of the Ni -enriched residue on the electrode is shown, which allows to increase the accuracy of quantitative determination of the film composition. It is proved that the indicators of corrosion resistance and microhardness of coatings with LDPC exceed the properties of single-layer coatings of base alloys deposited in the same electrolytes, which is most evident in the conditions of long-term operation. It is proved that in comparison with the alloy coating, the  $[(\text{Cu-Ni})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$  coating has improved characteristics in the hydrogen evolution reaction. High catalytic activity in the reaction of hydrogen evolution of an electrode coated with  $[(\text{Ni-(Zn)-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$  followed by chemical and electrochemical treatment in an alkali solution is shown. The increased stability and catalytic activity of electrode materials with  $(\text{Ni-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2\text{-MOOH})$  and  $(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)$  coatings in test reactions of organic substances (methanol, ethanol, glucose, phenol) oxidation in comparison with single-layer are proven. New methods of electrodeposition of LDPC protective  $[(\text{Cu-Zn})_{\delta_{a3}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Cu-Sn})_{\delta_{a3}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$ ,  $[(\text{Zn-Ni})_{\delta_{a3}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$  coatings and catalytically active  $[(\text{Ni-(Zn)-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2)]_n$ ,  $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M-M}(\text{OH})_2\text{-MOOH})]$  and  $[(\text{Sn-Sb})/(\text{M-M}_x\text{O}_y)]_n$  coatings with improved characteristics in comparison with existing similar materials are proposed. Technological processes of electrodeposition of LDPC coatings are tested on experimental batches and recommended for implementation.

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

Підписано до друку 16.10.2020 р.  
Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.  
Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умов. друк. арк. 1,9. Наклад 100 прим. Зам. № 125342

---

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ»  
(ФО-П Миронов М.В., Свідоцтво ВО4№022953)  
м. Харків, вул. Мистецтв, 3 літер Б-1  
Тел.+38 067-91-93-922  
[www.modelist.in.ua](http://www.modelist.in.ua)

---